

## EVALUASI CIRI MEKANIS DAN FISIS BIOPLASTIK DARI CAMPURAN POLI(ASAM LAKTAT) DENGAN POLISAKARIDA

Raffi Paramawati<sup>1)</sup>, Christofora Hanny Wijaya<sup>2)</sup>, Suminar Setiati Achmadi<sup>3)</sup>, Suliantari<sup>2)</sup>

### ABSTRACT

#### EVALUATION ON MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF BIOPLASTIC MADE OF POLYLACTIC ACID AND POLYSACCHARIDE

The study was aimed to evaluate physical and mechanical characteristics of blend of polylactic acid (PLA) and four types of polysaccharides, namely carrageenan, agar, tapioca, and *garut* starch. Agar and carrageenan showed their ability to blend well with the PLA at a temperature of approximately 60°C, which was easily observed. Film sheets that were casted manually with better properties needed additives of triethanolamine or oleic acid, in terms of tensile strength, elastic modulus, and percent elongation at break which were categorized as medium compared to other biodegradable plastics. Microstructure of the selected film revealed irregular formation of surface or amorphous, indicating that these films cannot be stored for a long period of time.

**Keywords:** bioplastic, PLA, carrageenan, agar

### ABSTRAK

Penelitian ini dimaksudkan untuk mengevaluasi ciri fisis dan mekanis campuran poli (asam laktat) (PLA) dengan empat jenis polisakarida, yaitu karagenan, agar-agar, tapioka, dan pati garut. Agar-agar dan karagenan memperlihatkan kemampuan untuk bercampur dengan PLA pada suhu sekitar 60°C, yang mudah dilihat secara visual. Film yang dibuat dengan cara manual dengan ciri yang lebih baik memerlukan aditif trietanolamin atau asam oleat, yaitu dari segi kuat tarik, modulus elastis, dan persen pemanjangan yang tergolong menengah bila dibandingkan dengan beberapa plastik biodegradable sejenis lainnya. Mikrostruktur permukaan film terpilih memperlihatkan bentuk yang tidak beraturan atau amorf, yang mengindikasikan bahwa film tersebut tidak dapat disimpan dalam waktu terlalu lama.

**Kata Kunci:** bioplastik, PLA, karagenan, agar-agar

### PENDAHULUAN

Penelitian bioplastik semakin berkembang seiring dengan meningkatnya kepedulian akan upaya perlindungan lingkungan dari penumpukan sampah kemasan plastik. Selain itu, beberapa negara maju telah mengharuskan penggunaan bahan kemasan yang dapat didegradasi secara alami (*nature-degradable*) pada komoditas yang akan masuk ke negara tersebut. Hal ini mungkin akan diikuti oleh negara-negara lain. Jika tidak siap dengan teknologi pembuatan plastik biodegradable, Indonesia akan mengalami kesulitan dalam mengeksport komoditas kita, atau selamanya terpaksa mengimpor plastik biodegradable dari negara-negara yang telah lebih dahulu mengembangkannya. Masalah ini juga diiringi dengan semakin mahal dan langkanya minyak bumi sebagai bahan baku plastik konvensional (Paramawati 2001).

Bioplastik adalah plastik yang dapat digunakan seperti layaknya plastik konvensional, namun plastik tersebut akan terurai oleh aktivitas mikroorganisme ketika dibuang ke tanah. Hasil akhir dari dekomposisi tersebut adalah senyawa asalnya, yaitu air dan karbon dioksida. Plastik dalam pengertian ini adalah film atau lapisan tipis yang bersifat kuat namun fleksibel. Pada dasarnya film kemasan mensyaratkan

<sup>1)</sup> Balai Besar Pengembangan Mekanisasi Pertanian, Badan Litbang Pertanian. PO. Box 02, Serpong, Tangerang, Banten 15310. Telp. 021-5376780, Faks. 021-5376784. E-mail: [raffipr@indo.net.id](mailto:raffipr@indo.net.id); [bppmektan@indo.net.id](mailto:bppmektan@indo.net.id)

<sup>2)</sup> Departemen Ilmu Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

<sup>3)</sup> Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor

sifat-sifat fleksibel, dapat-dicetak (*moldable*), tidak berbau, mampu menghambat keluar masuknya gas dan uap air (*barrier*), serta transparan.

Di samping bersifat dapat dihancurkan secara alami maupun mikrobiologis, bahan bioplastik sebaiknya mudah diperoleh dengan siklus waktu penyediaan yang singkat (terbarukan). Bahan pertanian yang mempunyai potensi untuk pembuatan film kemasan bioplastik antara lain adalah polisakarida. Dengan mempertimbangkan segi kebutuhan komparatif, polisakarida dari hasil pertanian bernilai lebih murah karena tersedia melimpah. Oleh karena itu, Indonesia dapat menjajaki kelayakan teknisnya sebagai bahan bioplastik. Beberapa penelitian terhadap polisakarida jenis pati sebagai bahan bioplastik telah dilakukan dengan menggunakan gandum (Bhatnagar dan Hanna 1995, Gennadios dan Weller 1990), biji kapas (Marquie *et al.* 1995), beras dan kacang polong (Mehyar dan Han 2004), dan beberapa pati tropis (Pranamuda 2001).

Di antara berbagai bahan baku plastik biodegradabel yang dapat disintesis dari hasil pertanian adalah poli(asam laktat) (PLA). PLA adalah polimer yang tersusun dari monomer asam laktat yang disatukan langsung dari asam laktat maupun secara tidak langsung melalui pembentukan laktida (dimer asam laktat). Asam laktat adalah senyawa asam hidroksi paling sederhana yang terdiri atas atom karbon asimetris. Asam ini bisa dihasilkan dari fermentasi karbohidrat oleh bakteri dalam bentuk asam L-laktat maupun asam D-laktat (Hartman 1998).

PLA adalah polimer biodegradabel yang paling berkembang dibandingkan jenis polimer lainnya sebab polimer ini bersifat termoplastis sehingga mudah dibentuk melalui pemanasan. Selain itu suhu transisi kacanya ( $T_g$ ) relatif rendah, berkisar 40-55 °C (Ibrahim *et al.* 2006) sehingga mudah dicetak menjadi kemasan yang dapat digunakan untuk mengemas produk pangan. Polimer ini juga tahan terhadap pelarut serta dapat menahan migrasi flavor aroma maupun gas lain pada tingkat tertentu (Whiteman *et al.* 2002). Selain itu, PLA juga dapat direkatkan dengan menggunakan panas dan dapat diolah dengan alat pengolah plastik yang sudah ada. Dengan demikian industri yang sudah ada tidak lagi

memerlukan investasi tambahan (Lunt dan Shafer 2000).

PLA memerlukan bahan pengisi (*filler*) sebagai penambah massa supaya dapat dicetak menjadi film (*casting*) secara manual. Sejalan dengan upaya menggunakan bahan baku terbarukan, bahan yang dicampurkan ini sebaiknya berasal dari polisakarida. Syarat utama sebagai bahan pengisi ialah harus bisa bercampur (*blend*) dengan PLA sekurang-kurangnya pada saat pemanasan. Penelitian penggunaan bahan pengisi pati dalam pembuatan film PLA sudah banyak dilakukan, misalnya Sun (2001) melaporkan pembuatan film PLA dengan campuran pati gandum, dan Liu *et al.* (2005) yang mencampurkan dengan bubur gula bit. Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan film bioplastik dengan mencampurkan PLA dengan beberapa jenis polisakarida, yaitu tapioka, pati garut, karagenan, dan agar-agar. Tujuan penelitian ini adalah mengkaji proses pembuatan film PLA dengan berbagai bahan pengisi polisakarida serta mengevaluasi ciri fisis dan mekanis film yang terbentuk.

## METODE

### Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan adalah PLA dengan bobot molekul (BM) 5000 (Wako Chem. Co), tepung karagenan (impor, bermerek), tepung agar-agar (bermerek), tapioka dan pati garut tanpa merek dari pasar swalayan. Pelarut yang digunakan akuades dan etanol murni (Wako Chem. Co). Pelarutan dan pencampuran polimer dilakukan dengan menggunakan *fine hot stirrer* dan film dicetak dengan aplikator manual. Pencirian film secara mekanis meliputi parameter kuat tarik, persen pemanjangan, dan modulus elastik, dengan menggunakan *tensile tester* (Zwick, Germany) berdasarkan metode D882-ASTM 1996. Sifat termal dianalisis dengan DTA-50 (Shimadzu) dan mikrostruktur permukaan film dianalisis dengan SEM Jeol JSM 5300 LV.

### Penentuan Bahan Pengisi

Pada tahap awal diamati kemampuan keempat jenis polisakarida untuk bercampur dengan PLA. Pengamatan meliputi waktu yang diperlukan untuk larut dan kondisi campuran (*visual*) yaitu: (a) ber-

campur dengan baik bila kelihatan bening dan menyatu (tidak memperlihatkan masih ada partikel tepung), (b) membentuk jonjot karena sebagian tidak larut dalam pelarut, atau (c) tidak bercampur dengan baik bila tampak banyak gumpalan putih padat dalam campuran.

**Pengamatan Sifat Termal Campuran PLA dan Bahan Pengisi**

Polimer yang secara visual menunjukkan kemampuan yang baik untuk bercampur dengan PLA (kategori a) diamati lebih lanjut sifat termalnya, yaitu dengan melihat nilai  $T_g$  dan  $T_m$ . Dalam campuran yang homogen, kedua polimer tersebut akan menghasilkan satu  $T_g$  yang menurut teori Fox-Flory (Balakrishnan 2004) sebagai berikut:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \dots\dots\dots (1)$$

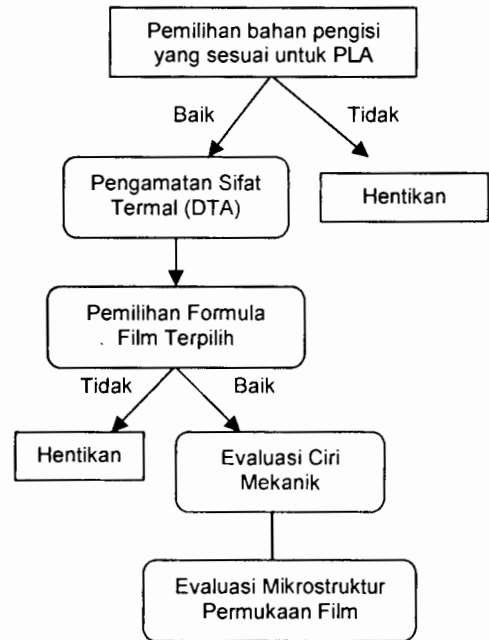
dengan  $w_1$ : bobot polimer 1 ;  $w_2$ : bobot polimer 2;  $T_{g1}$ : suhu transisi kaca polimer 1;  $T_{g2}$ : suhu transisi kaca polimer 2. Untuk menurunkan  $T_g$  suatu campuran heterogen dapat digunakan model persamaan Gordon dan Taylor (Madeka dan Kokini, 1996) sebagai berikut:

$$T_g = \frac{(w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2})}{(w_1 + k w_2)} \dots\dots\dots (2)$$

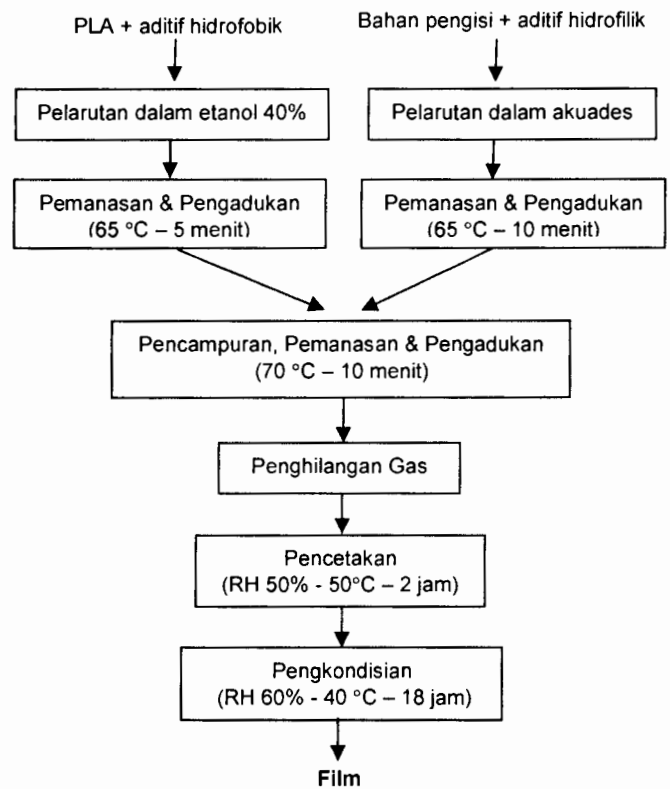
dengan  $w_1$ : bobot polimer;  $w_2$ : bobot bahan pengisi;  $k$ : tetapan;  $T_{g1}$ : suhu transisi kaca polimer;  $T_{g2}$ : suhu transisi kaca bahan pengisi.  $T_g$  harus dijaga tetap rendah untuk menghindari perbedaan sifat termal yang terlalu besar yang akan menghilangkan sifat yang baik dari PLA.

**Penentuan Formula Film Terpilih**

Selanjutnya film dicetak menggunakan aplikator manual dengan bahan baku berupa campuran PLA dengan polisakarida yang cocok menjadi bahan pengisi. Kemudian ditambahkan beberapa jenis aditif, antara lain asam oleat, gliserol, trietanolamin dan kombinasi antara trietanolamin dengan asam oleat dengan konsentrasi 20% (b/b). Film yang terbentuk diamati lebih lanjut untuk mendapatkan formula



Gambar 1 Alur proses evaluasi ciri mekanis dan fisis film bioplastik dari PLA dan polisakarida



Gambar 2 Alur proses pembuatan film

terpilih. Formula dipilih berdasarkan tampilan film yang terbentuk, yaitu kemudahan dikelupas dari lembaran pencetak dan transparansinya. Film dari formula terpilih selanjutnya dievaluasi ciri mekanis dan mikrostruktur permukaan filmnya. Alur proses penelitian adalah seperti pada Gambar 1, dan alur proses pembuatan film tersaji pada Gambar 2.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pemilihan Bahan Pengisi

Sebagaimana telah diuraikan, untuk memperoleh film berbasis PLA yang dapat dicetak secara manual diperlukan bahan pengisi. PLA murni campuran dengan polimer lain tidak dapat dicetak dengan baik. Oleh sebab itu, pada tahap awal perlu dicari jenis polimer yang dapat bercampur dengan PLA. Bahan yang diujikan adalah polisakarida hidrofilik yang tidak larut dalam air pada suhu kamar, yakni agar-agar, karagenan, tapioka, dan pati sagu. Hasil pengamatan (Tabel 1) menunjukkan bahwa tepung agar-agar dan karagenan dapat digunakan sebagai bahan pengisi karena secara visual kedua polisakarida tersebut bercampur baik dengan PLA. Penelitian selanjutnya dilakukan dengan menggunakan agar-agar dan karagenan sebagai bahan pengisi.

Tabel 1 Waktu larut dan kondisi campuran PLA dan bahan pengisi

PLA + polisakarida	Waktu larut pada suhu 65 °C (menit)	Kondisi campuran (visual)
PLA	6	Mudah membentuk jonjot warna putih
PLA + agar-agar	8	Bercampur dengan baik
PLA + karagenan	7	Bercampur dengan baik
PLA + tapioka	9	Tidak bercampur dengan baik
PLA + pati sagu	8	Tidak bercampur dengan baik

### Sifat termal dari PLA + bahan pengisi

$T_g$  adalah parameter fisis yang penting pada polimer karena dapat menjelaskan perilaku kimia dan fisiknya. Pada daerah di atas  $T_g$ , polimer menunjukkan sifat lunak seperti-karet (*rubbery*). Sebaliknya, di bawah  $T_g$ , polimer berada pada keadaan sangat stabil seperti kaca (*glassy*). Jadi,  $T_g$  adalah fase transisi

antara lunak dan kaku. Jika  $T_g$  sangat tinggi dan pencetakan dilakukan di bawah suhu tersebut, akan dihasilkan film yang rapuh, demikian pula sebaliknya.

Selain  $T_g$ , titik leleh perlu diketahui untuk menganalisis ketahanan film plastik terhadap panas. Plastik dengan titik leleh rendah akan mengerut bila terkena panas. Namun, plastik dengan titik leleh sangat tinggi akan menyulitkan pengeliman apabila digunakan sebagai kantong pengemas produk pangan. Dari hasil pengukuran sifat termal, nilai  $T_g$  PLA tanpa tambahan bahan pengisi tidak terdeteksi. Ini menunjukkan bahwa  $T_g$  PLA sangat rendah sehingga tidak terdeteksi alat DTA. Plackett *et al.* (2005) melaporkan bahwa PLA dengan bobot molekul 208.000 (L-PLA linear), 193.500 (L-PLA bercabang) 177.000 (L-PLA dengan 4 tangan) mempunyai nilai  $T_g$  masing-masing 51, 50, dan 50 °C. PLA yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai bobot molekul 5.000, sementara kemampuan alat DTA yang digunakan untuk mengukur  $T_g$  dalam penelitian ini hanya sampai 40 °C sehingga kemungkinan nilai  $T_g$  PLA ini adalah di bawah 40 °C.

Pada campuran PLA dengan bahan pengisi agar-agar, nilai  $T_g$  juga tidak terbaca. Sebaliknya, campuran PLA dengan karagenan menunjukkan nilai  $T_g$  pada suhu sekitar 60 °C. Mengacu pada rumus (1) atau (2), hasil tersebut menunjukkan bahwa nilai  $T_g$  karagenan lebih tinggi dibandingkan agar-agar.

Spektrum termal tersebut memperlihatkan titik leleh yang relatif rendah dari kedua jenis bahan, yaitu 58 °C (PLA) dan 87 °C (PLA-agar-agar), sedangkan PLA-karagenan menunjukkan nilai titik leleh paling tinggi, yaitu 105 °C. Sementara itu, suhu kristalisasi PLA dan PLA-karagenan menunjukkan nilai yang sama, yaitu 271 °C, sedangkan PLA-agar-agar mencatat suhu kristalisasi yang paling rendah (237 °C).

### Penentuan Film Terpilih

Campuran PLA dan agar-agar mengindikasikan dapat dijadikan bahan baku film karena film yang dihasilkan mudah dikelupas dan tidak rapuh (*brittle*), meskipun masih terlihat kurang menyatu dan semi-transparan. Selanjutnya untuk memperbaiki ciri film PLA-agar-agar, perlu ditambahkan senyawa aditif yang diperkirakan dapat meningkatkan taut-silang (*cross-link*) dan plastisitas film. Beberapa jenis aditif

yang dicobakan diamati dan dibandingkan dengan tampilan visual film PLA-agar-agar.

Tabel 2 menyimpulkan bahwa penambahan asam oleat 1 bagian dalam 3 bagian PLA + 1,5 bagian agar-agar dengan media pelarut etanol 40% menghasilkan film yang masih mirip senyawa dasarnya (film PLA-agar-agar dengan nisbah 2:1). Penggunaan gliserol sebagai aditif tidak menghasilkan film yang lebih baik karena film tidak dapat dikelupas dari alas pencetaknya. Penambahan trietanolamin 1 bagian dalam 3 bagian PLA + 1,5 bagian agar-agar dapat meningkatkan fleksibilitas, namun film yang dihasilkan cenderung berwarna kuning. Ketika digunakan aditif ganda, yaitu 1 bagian asam oleat dan 1 bagian trietanolamin yang ditambahkan bersama-sama ke dalam 3 bagian PLA dan 1,5 bagian agar-agar, diperoleh film dengan ciri visual yang baik, yaitu menyatu, transparan, mudah dikelupas, dan fleksibel.

Pada karagenan juga dilakukan percobaan dengan menggunakan gliserol, asam oleat, trietanolamin, dan gabungan asam oleat + trietanolamin. Perbedaan utama antara film PLA-agar-agar dan film PLA-karagenan terletak pada warna. Film dengan bahan pengisi agar-agar mengarah pada warna kekuningan, sedangkan dengan karagenan cenderung berwarna putih transparan (Tabel 3).

Tabel 2 Ciri visual film PLA-agar-agar dengan berbagai aditif

Bahan dasar + bahan pengisi	Aditif	Ciri film
PLA + agar-agar	-	Kurang menyatu, semi transparan dapat dikelupas, tidak rapuh +
PLA + agar-agar	Asam oleat	Kurang menyatu, semi transparan, dapat dikelupas, tidak rapuh +
PLA + agar-agar	Gliserol	Tidak menyatu, tidak dapat dikelupas → gagal
PLA + agar-agar	Trietanolamin	Kurang menyatu, berwarna kuning, dapat dikelupas, tidak rapuh
PLA + agar-agar	Trietanolamin + asam oleat	Menyatu, transparan, mudah dikelupas, fleksibel

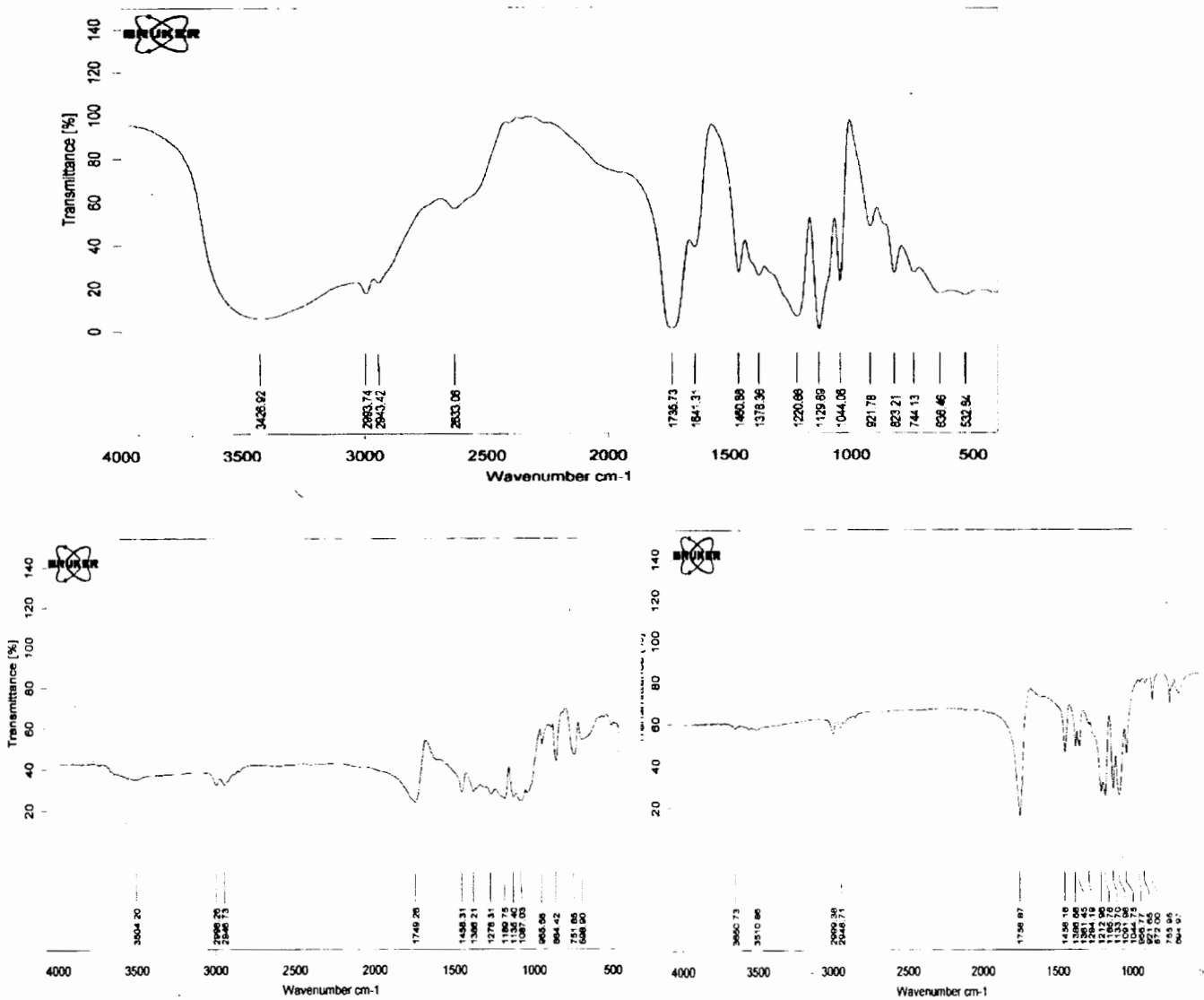
Penambahan gliserol dan asam oleat masing-masing sebagai aditif tunggal tidak memperbaiki ciri visual dari film yang dihasilkan. Sementara itu penambahan trietanolamin sebagai aditif tunggal baik 1 bagian atau 2 bagian dalam 3 bagian PLA + 1,5 bagian karagenan menghasilkan film dengan ciri visual yang bagus. Gabungan antara trietanolamin dan asam oleat juga menghasilkan film yang bagus. Ketiga film tersebut cukup prospektif untuk diamati lebih lanjut.

### Ciri Mekanis Film Terpilih

Sebagai kelanjutan dari pengamatan ciri visual film, dilakukan pengukuran sifat mekanik dari film terpilih, yaitu film yang mempunyai tampilan visual bagus. Empat formula film terpilih, yaitu A (PLA + agar + asam oleat + trietanolamin dengan nisbah 3:1.5:1:1), B (PLA + karagenan + trietanolamin 3:1.5:1), C (PLA + karagenan + trietanolamin 3:1.5:1), dan D (PLA + karagenan + trietanolamin + asam oleat 3:1.5:1:1) diproses menjadi film dengan 3 ulangan. Pengukuran dilakukan dengan alat ukur kuat tarik pada suhu kamar (25-27 °C), dengan ukuran spesimen 2×15 cm<sup>2</sup>. Sampel film ditempatkan dalam desikator dengan kelembapan rendah selama sekurang-kurangnya 1 hari sebelum pengukuran. Pengkondisian ini dimaksudkan untuk mendapatkan

Tabel 3 Ciri visual film PLA-karagenan dengan berbagai aditif

Bahan dasar + bahan pengisi	Aditif	Ciri Film
PLA+ karagenan	-	Kurang menyatu, permukaan kasar, semi transparan, dapat dikelupas, rapuh
PLA+ karagenan	Asam oleat	Kurang menyatu, permukaan kasar, semi transparan, dapat dikelupas, rapuh
PLA+ karagenan	Gliserol	Kurang menyatu, permukaan kasar, semi transparan, dapat dikelupas, rapuh
PLA+ karagenan	Trietanolamin (1 bagian)	Menyatu, permukaan kasar, transparan, dapat dikelupas, tidak rapuh
PLA+ karagenan	Trietanolamin (2 bagian)	Menyatu, transparan, dapat dikelupas, fleksibel
PLA+ karagenan	Trietanolamin + asam oleat	Menyatu, transparan, mudah dikelupas, fleksibel



Keterangan:  
 atas: PLA; tengah: PLA+karagenan (2:1); bawah: PLA+agar-agar (2:1)

Gambar 3 Spektrum termal dari PLA, PLA+karagenan, dan PLA+agar-agar

hasil pengukuran yang akurat karena tidak ada pengaruh lingkungan terhadap sampel.

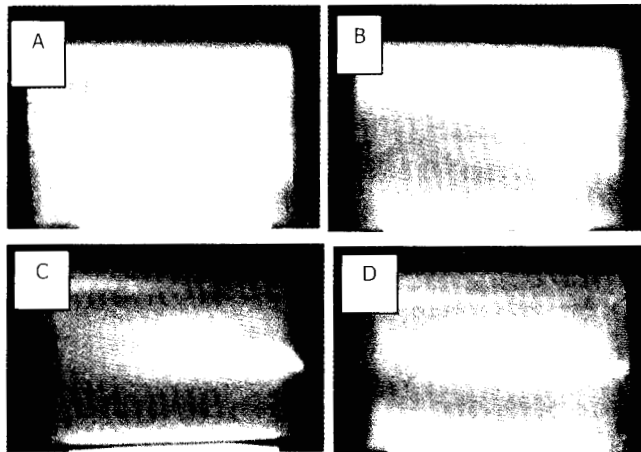
Secara umum keempat film mempunyai kecenderungan yang sama, yaitu nilai kuat tarik dan modulus elastik (modulus Young) dalam kategori sedang, berkisar 5,39-7,93 MPa untuk kuat tarik dan 0,96-1,61 MPa untuk modulus elastik. Sebagai pembanding adalah hasil penelitian Cheng *et al.* (2006) pada film berbahan dasar glukomanan *konjac* dengan sorbitol atau gliserol sebagai pemlastis, yang menghasilkan nilai kuat tarik cukup tinggi, yaitu 35-

55 MPa, atau film gelatin dengan gliserol atau sorbitol yang menghasilkan nilai kuat tarik hingga 47,81 MPa dan modulus elastik hingga 15,96 MPa (Thomazine *et al.*, 2005). Namun, film dengan bahan dasar pati lignin pada berbagai konsentrasi menghasilkan nilai kuat tarik hanya 0,0852-4,06 MPa dan modulus elastik sedang, yaitu 0,04-1,62 MPa, sedangkan film gelatin lignin menghasilkan kuat tarik 3,22-4,20 MPa dan modulus elastik 1,53-27,26 MPa (Vengalil *et al.*, Srikumar, 2005). Dalam hal kuat tarik, film PLA-3 menunjukkan hasil yang paling baik, yaitu 7,93 MPa.

Tabel 4). Sejalan dengan kuat tarik, film PLA-agar-agar juga mempunyai nilai modulus elastik tertinggi, yaitu 1,61 Gpa.

Tabel 4. Ciri mekanis film terpilih

Bahan baku + bahan pengisi	Aditif	Ciri Mekanis		
		Kuat tarik (MPa)	Perpanjangan (%)	Modulus Elastik (MPa)
PLA+ agar-agar	Trietanolamin + asam oleat	7,93	34,62	1,61
PLA+ karagenan	Trietanolamin	5,69	24,24	1,51
PLA+ karagenan	Trietanolamin volume 2 bagian	5,75	22,04	0,98
PLA+ karagenan	Trietanolamin + asam oleat	5,39	42,55	0,96



Keterangan:  
 A: PLA + agar + TEA+AO (3:1.5:1:1); B: PLA + karagenan + TEA (3:1.5:1)  
 C: PLA + karagenan + TEA (3:1.5:2); D: PLA + karagenan + TEA + AO (3:1.5:1:1)

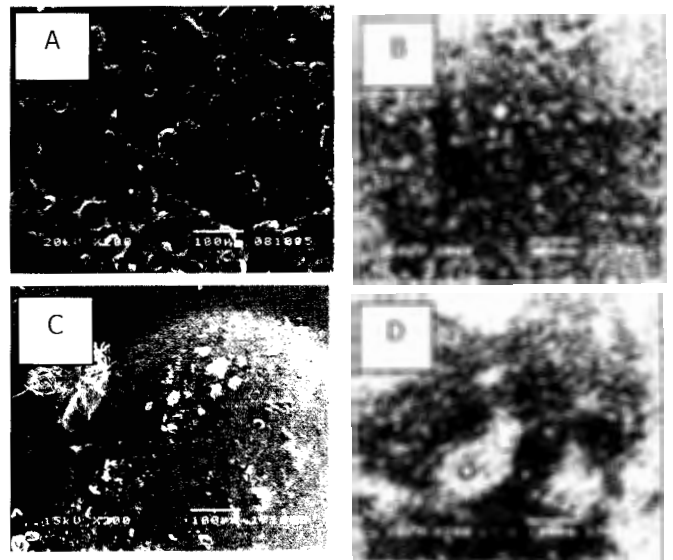
Gambar 4 Tampilan film terpilih (PLA+agar-agar dan PLA+karagenan)

Sementara untuk nilai pemanjangan (*elongation at break*), film PLA-agar-agar maupun PLA-karagenan mempunyai interval antara 22,04 dan 42,55% (Tabel 4). Hasil ini relatif rendah dibandingkan film dengan bahan dasar pati-lignin 77,38-357% atau gelatin-lignin 37-416% (Vengal and Srikumar, 2005). Namun, nilai tersebut relatif tinggi dibandingkan dengan film hasil denaturasi WPI (*whey protein isolate*), yaitu 7-18% (Perez-Gago dan Krochta, 2001). Jadi, penggunaan asam oleat meningkatkan nilai per-panjangan pada film PLA-karagenan dari 22,04 dan 22,24% (hanya ditambah trietanolamin) menjadi 42,55% (ditambah trietanolamin+asam oleat).

### Mikrostruktur Permukaan Film

Lapisan tipis atau film terbentuk berdasarkan ikatan kimia dari polimer dan senyawa lain yang ditambahkan. Ikatan kimia yang terjadi dapat berupa interaksi H-H atau ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen dapat menghasilkan taut-silang sehingga membentuk matriks tiga-dimensi yang merupakan kerangka dasar dari film. Senyawa-senyawa yang tidak ikut dalam membentuk kerangka akan melapisi kerangka tersebut sehingga terbentuklah lapisan tipis. Pemotretan dengan perbesaran hingga ratusan kali hanya dapat memotret permukaan film. Namun, dari citra struktur permukaan film dapat diperkirakan bagaimana struktur dasar dari film tersebut.

PLA yang digunakan mempunyai BM 5000 yang larut dalam etanol pada suhu 60C. PLA dengan BM di atas 10000 tidak dapat larut dalam etanol, melainkan hanya larut dalam kloroform dan benzena. Ketika dilakukan pencetakan, suhu turun hingga di bawah 50°C, yang menyebabkan partikel PLA yang tidak ikut dalam pembentukan kerangka dasar film akan menyatu dan membentuk gumpalan padat. Secara visual gumpalan ini tidak terlihat, namun pada pemotretan dengan perbesaran hingga 200X akan terlihat sebagai padatan berwarna putih seperti terlihat pada citra SEM film B, C, dan D (Gambar 5).



Keterangan:  
 A: PLA + agar + tietanolamin + asam oleat (3:1.5:1:1); B: LA + karagenan + trietanolamin (3:1.5:1); C: PLA + karagenan + trietanolamin (3:1.5:2); D: PLA + karagenan + trietanolamin + asam oleat (3:1.5:1:1)

Gambar 5 Mikrostruktur permukaan film terpilih

Film B, C, dan D adalah film berbahan baku PLA-karagenan. Karagenan ( $\kappa$ -karagenan) adalah gel dari galaktan bersulfat yang diekstraksi dari rumput laut, yang merupakan polimer dari (1-3)- $\alpha$ -D-galaktosa dan (1-4)- $\beta$ -D-galaktosa. Film berbasis PLA-karagenan mempunyai sifat sangat getas. Kegetasan suatu film disebabkan oleh kerangka dasar film yang tidak kuat, dalam arti taut-silangnya tidak kuat. Untuk mengatasi hal tersebut ditambahkan zat aditif yang bertujuan meningkatkan kekuatan taut-silang. Perbedaan film B, C, dan D adalah pada zat aditif yang ditambahkan. Film B ditambah dengan trietanolamin sejumlah 1 bagian, film C ditambah trietanolamin 2 bagian, sedangkan film D ditambah asam oleat 1 bagian dan trietanolamin 1 bagian. Taut-silang dengan asam oleat terbentuk pada gugus aktif hidrofobik (nonpolar). Sementara trietanolamin mempunyai dua jenis gugus aktif yang bersifat hidrofobik dan hidrofilik. Penambahan senyawa ini diharapkan dapat meningkatkan jumlah taut-silang yang terbentuk.

Film PLA-agar-agar dengan tambahan trietanolamin dan asam oleat menghasilkan citra yang sulit menggambarkan kerangka film A. Agar-agar merupakan galaktan bersulfat dari rumput laut yang merupakan rantai linear dari (1-3)- $\beta$ -D-galaktopiranosil dan (1-4)-3,6-anhidro- $\alpha$ -D-galaktopiranosil. Tampilan bola-bola dalam citra tersebut mungkin adalah gel dari agar-agar. Bila dugaan ini benar, berarti kerangka film A dibangun oleh PLA dan asam oleat dengan dijumpai trietanolamin. Sementara itu, agar-agar yang tergelatinisasi oleh panas lebih banyak menjadi pelapis kerangka film.

Sementara itu, citra film sampel B menunjukkan garis-garis kerangka dasar film yang lebih teratur. Citra ini mengindikasikan trietanolamin dapat membantu pembentukan taut-silang antara polimer PLA dan karagenan. Beberapa lubang yang terlihat dalam citra film B mungkin adalah udara yang terperangkap dalam film. Penambahan porsi trietanolamin dalam film C menunjukkan struktur yang jernih meski padatan PLA di permukaan sangat banyak. Struktur yang sesungguhnya adalah pada daerah di luar dari bagian padatan berwarna putih. Banyaknya padatan putih mengindikasikan proses pencampuran yang kurang sempurna sehingga butir-butir PLA bersatu

dan memadat sebelum film mengering. Apabila suhu pencetakan dapat dipertahankan pada sekitar 50-55 °C dan waktu pencetakan dapat dipercepat (dengan aplikator otomatis), maka mungkin padatan PLA yang tidak menyatu dalam struktur film dapat dikurangi atau bahkan tidak ada sama sekali.

Citra yang ditunjukkan oleh film D menunjukkan gambaran yang tidak beraturan. Ini mengindikasikan bahwa mungkin sebagian besar asam oleat tidak ikut membangun kerangka dasar sehingga molekul asam oleat lebih banyak berada pada permukaan film. Berhubung asam oleat bersifat hidrofobik, maka keberadaannya menjadi citra seperti noda yang tidak teratur. Citra seperti ini lazim ditemukan pada film yang menggunakan asam lemak sebagai aditifnya.

Secara umum semua film terpilih memperlihatkan struktur tidak beraturan atau amorf. Hal ini mengindikasikan bahwa kerangka film yang dibangun oleh taut-silang komponen penyusun film tidak beraturan. Film demikian biasanya mengarah pada sifat yang getas setelah disimpan beberapa lama.

## KESIMPULAN

Agar-agar dan karagenan memperlihatkan kemampuan untuk bercampur dengan PLA pada suhu sekitar 60 °C. Namun, untuk menghasilkan film yang baik masih diperlukan aditif trietanolamin maupun gabungan trietanolamin dengan asam oleat. Film terpilih dari campuran PLA dan agar-agar atau karagenan mempunyai nilai kuat tarik, modulus elastis, dan persen pemanjangan yang tergolong menengah bila dibandingkan dengan beberapa plastik biodegradabel sejenis lainnya. Mikrostruktur permukaan film terpilih memperlihatkan bentuk yang tidak beraturan atau amorf, yang mengindikasikan bahwa film tersebut tidak dapat disimpan dalam waktu terlalu lama.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari penelitian dengan judul Sintesis *Polyactic Acid* dari Limbah Pembuatan *Indigenous Starch* untuk Pembuatan Plastik Ramah Lingkungan yang didanai oleh Riset Unggulan Terpadu (RUT XI) 2004-2006.



## DAFTAR PUSTAKA

- Balakrishnan S. 2004. Studies in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymeric Materials [disertasi]. Department of Chemical Engineering. Michigan State University.
- Cheng LH, Karim AA, CC. Seow. 2006. Effects of water-glycerol and water-sorbitol interactions on the physical properties of konjac glucomannan films. *J Food Sci*. 71:E62-E67.
- Bhatnagar S, Hanna MA, 1995. Physical, mechanical, and thermal properties of starch-based plastics foam. *Trans. of the ASAE* 38:567-571.
- Gennadios A, Weller CL. 1990. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol* 44:63-69.
- Hartman MH. 1998. High Molecular weight polylactic acid polymers in biopolymers from renewable resources. Kaplan DL (editor) Springer, 367-411. Dalam Tuominen J, 2003. Chain linked lactic acid polymer: polymerization and biodegradation studies. Helsinki University of Technology. Department of Chemical Technology. Polymer Technology.
- Ibrahim A, Wijaya CH, Achmadi SS, Haryadi Y. 2006. Polikondensasi azeotropik asam laktat menjadi poli asam laktat sebagai bahan baku kemasan. *J Sains Materi Indonesia* 8:58-64.
- Liu L, Fishman LM, Hicks KB, Liu CK. 2005. Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid). *J Agric Food Chem* 53:9017-9022.
- Lunt J, Shafer AL. 2000. Polylactic acid polymers from corn. Application in the textiles industry. *J. Industrial Textiles* 29:191-205. Tuominen J, 2003. Chain linked lactic acid polymer: polymerization and biodegradation studies. Helsinki University of Technology. Department of Chemical Technology. Polymer Technology.
- Madeka H, Kokini JL. 1996. Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of zein: Development of preliminary state diagram. *Cereal Chem* 73:433-438.
- Marquie C, C. Aymard, JI Cuq, dan S. Guilbert. 1995. Biodegradable packaging made from cottonseed flour: Formation and improvement by chemical treatments with gossypol, formaldehyde, and glutaraldehyde. *J Agric Food Chem* 43: 2762-2767.
- Mehyar GF, Han JH. 2004. Physical and mechanical properties of high amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *J Food Sci* 69:E449-E454.
- Perez-Gago MB, Krochta JM. 2001. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. *J Food Sci* 66:705-710.
- Paramawati R. 2001. Kajian Fisik dan Mekanik Terhadap Karakteristik Film Kemasan Organik Dari Zein Jagung [disertasi]. Bogor: Program Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor.
- Plackett DV, Holm VK, Johansen P, Ndoni S, Nielsen PV, Sipilainen T, Sodergard A, Verstichel S. 2005. Characterization of L-Polylactide and L-Polylactide-Polycaprolactone co-polymer films for use in cheese-packaging applications. *Package Technol Sci* 19:1-24.
- Pranamuda H. 2001. Pengembangan bahan plastik biodegradabel berbahan baku pati tropis. Seminar on-air "Bioteknologi untuk Indonesia abad 2001. 1-14 Februari 2001. Sinergi Forum PPI Tokyo Institute of Technology.
- Sun S. 2001. Biodegradable plastics from wheat starch and polylactic acid (PLA). Kansas Wheat Commission. Progress Report: Third Quarter FY 01 (Jan. 1-Mar. 31, 2001).
- Thomazine M, Carvalho RA, Sobral PJA. 2005. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *J Food Sci* 70:E172-E176.
- Whiteman N, deLassus P, Gunderson J. 2002. New flavor and aroma barrier thermoplastic polylactide, polyolefins. International Conference on Polyolefin. Houston Texas USA. Feb. 24-27. Tuominen J, 2003. Chain linked lactic acid polymer: polymerization and biodegradation studies. Helsinki University of Technology. Department of Chemical Technology. Polymer Technology.
- Vengal JC, Srikumar M. 2005. Processing and study of novel lignin-starch and lignin-gelatin biodegradable polymeric films. *Trends Biomater Artif Organs* 18:237-241.