

PEMBUATAN FILM KOMPOSIT KITOSAN –TAPIOKA : PENGARUH KOMPOSISI TERHADAP KARAKTERISTIK FILM

Nur Rokhati, Bambang Pramudono, I. Nyoman Widiasta

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro.

Jl.Prof.Soedharto SH, Tembalang, Semarang

Telp.(024)7460058 Fax.(024) 76480675, email: nur_r81@undip.ac.id

Abstract

Cassava starch can readily be cast into films. However, the cassava starch film is brittle and weak leading to inadequate mechanical properties. Therefore it is necessary blending with other biopolymers that can overcome these drawbacks. In this study, composite film prepared by blending of cassava starch and chitosan solutions with ratio 2:8, 3:7, 4:8, and 5:5. The results show that the mechanical strength of the film increase with increasing the chitosan content. The significant decline in both permeability and degree of swelling with increasing the content of chitosan in the composite film. The hydrophobic acetyl groups of chitosan caused a notable reduction of wettability as well as water permeability. The degree of swelling experiments showed that the films have the highest degree of swelling in water followed by technical ethanol ($\pm 95\%$) and pure analysis ethanol ($>99.9\%$). SEM photographs of the surface of film with the ratio 5:5 have more homogeneous than the ratio 2:8. The amino group peak in IR spectrum of chitosan molecule shifted from 1581 to 1587 cm^{-1} with the incorporation of starch. These results suggested that these two film-forming components were compatible and an interaction existed between them.

Keywords: Chitosan–starch films; composition, characterization

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir penggunaan film dari bahan baku biopolimer terus dikembangkan untuk menggantikan bahan plastik sintetis yang berasal dari minyak bumi.

Tapioka atau sering disebut dengan pati singkong merupakan salah satu jenis biopolimer yang mudah diperoleh di Indonesia dan murah harganya. Tapioka merupakan homopolimer glukosa dengan ikatan α -glikosidik dan terdiri dari dua fraksi yang dapat dipisahkan dengan air panas. Fraksi terlarut disebut amilosa dan fraksi tidak larut disebut amilopektin (Fessenden & Fessenden, 1986). Struktur amilosa merupakan struktur lurus dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa. Amilopektin terdiri dari struktur bercabang dengan ikatan α -(1,4)-D-glukosa dan titik percabangan amilopektin merupakan ikatan α -(1,6).

Tapioka dapat mudah dicetak ke dalam film. Namun, film tapioka yang rapuh dan lemah mempunyai sifat mekanik yang tidak memadai. Untuk mengatasi kerapuhan film

dapat dicapai dengan menambahkan plastisizer. Plastisizers yang biasa digunakan untuk pembuatan film pati adalah air, gliserol, sorbitol, dan polihidroksi dengan berat molekul rendah lainnya (Rindlav-Westling *et al.*, 1998). Penambahan plastisizer membuat film rapuh lebih fleksibel, tetapi juga kurang kuat. Hal ini telah mendorong untuk mengembangkan sifat mekanik film pati singkong. Blending (Chandra & Rustgi, 1998) atau laminating (Coffin & Fishman, 1993) dengan bahan lain dapat mengatasi kelemahan ini.

Kitosan merupakan kopolimer alam berbentuk lembaran tipis, tidak berbau, berwarna putih, dan terdiri dari dua jenis polimer, yaitu poli(2-deoksi-2-asetilamin-2-glukosa) dan poli(2-deoksi-2-aminoglikosa) yang berikatan secara β (1,4) (Shahidi & Abuzaytoun, 2005). Kitosan dapat dihasilkan dari kitin dengan menghilangkan gugus acetyl ($\text{CH}_3\text{-CO}$) sehingga molekulnya dapat larut dalam larutan asam.

Dalam aplikasinya, kitosan mempunyai kelebihan dibanding dengan biopolimer yang lain. Adanya pasangan elektron bebas dari gugus amin yang terletak pada posisi C2 menjadikan

kitosan mempunyai karakteristik sebagai kation dan merupakan nucleophile yang kuat (Muzaarelli, 1973; Furusaki *et al.*, 1996). Karena sifatnya dalam pembentukan film yang baik, pelekatan (*adhesion*) pada sebuah material yang kuat, biokompatibel, hidrofilik, mempunyai sifat kekuatan mekanik yang tinggi (Ng *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2005), kitosan mempunyai prospek yang bagus untuk digunakan sebagai bahan baku film. Kitosan mudah dimodifikasi secara kimia karena mempunyai gugus hidroksil yang reaktif dan gugus fungsional amino. Sifat biopolimer kitosan yang kationik dapat direaksikan dengan biopolimer alam lain yang bersifat anionik

Dalam penelitian ini, larutan kitosan dicampur dengan larutan gelatin pati yang mengandung gliserol sebagai plasticizer. Kombinasi ikatan hidrogen, gaya tarik menarik dari muatan yang berlawanan antara kation kitosan dan anion pada pati memberikan produk film dengan kekompakan yang baik. Pengaruh perbandingan konsentrasi larutan kitosan dan tapioka pada pembuatan film terhadap sifat fisik dan mekanik diinfestikasi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Kitosan didapatkan dari PT. Biotech Surindo, dengan derajat deasetilasi kitosan : 80,4%; Tepung Tapioka; Asam asetat glacial; Ethanol teknis ± 95 %; Ethanol p.a.; Gliserol.

Pembuatan Larutan Tapioka

Tapioka 3 % (b/v) dibuat dengan melarutkan tapioka kedalam larutan glyserol-air (20%) kemudian dipanaskan pada suhu gelatinisasi pati 80°C dibawah pengadukan sampai kental dan larutan kelihatan transparant. Setelah pencampuran homogen, larutan tapioka didinginkan pada suhu kamar.

Pembuatan Larutan Kitosan

Larutan kitosan 3% (b/v) dibuat dengan memasukkan kitosan ke larutan asam asetat 1% (v/v), kemudian diaduk dengan magnetic stirrer sehingga kitosan terlarut sempurna.

Pembuatan Film Komposit

Larutan tapioka dicampur dengan larutan kitosan dengan perbandingan 2:8, 3:7, 4:6, dan 5:5, diaduk hingga homogen. Larutan tersebut kemudian dicetak menjadi lapisan film

tipis ke permukaan kaca dengan ketebalan 0,4 mm. Setelah itu film dikeringkan pada suhu kamar selama 2 jam dan dilanjutkan dengan perendaman dalam larutan NaOH 1% selama 24 jam. Film diambil dari permukaan kaca dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 50°C selama 4 jam dilanjutkan dengan pengeringan pada suhu kamar selama 24 jam.

Uji Permeabilitas

Permeabilitas merupakan indikator yang digunakan untuk mengetahui produktifitas dari sebuah film atau membran. Permeabilitas didefinisikan sebagai laju volumetrik cairan yang melewati film (permeat) per satuan luas membran per satuan waktu per unit tekanan antar film. Permeabilitas air diukur dengan mengalirkan air murni ke dalam modul film dengan tekanan tertentu. Volume permeat yang dihasilkan akan diukur secara gravimetri untuk jangka waktu tertentu.

Uji Swelling.

Uji *swelling* dilakukan dengan menimbang produk film yang telah dikeringkan, kemudian direndam dalam air. Setelah waktu 2 jam film diambil dari rendaman kemudian permukaan film diusap dengan tissue, setelah itu dalam keadaan basah ditimbang. Prosedur yang sama dilakukan untuk uji *swelling* terhadap alkohol teknis dan alkohol pa. Derajat *swelling* dihitung dengan persamaan berikut :

$$\text{Derajat swelling} = \frac{mw - md}{md}$$

Dengan mw dan md berturut-turut adalah berat film komposit dalam keadaan basah dan kering.

Uji FTIR.

Pengamatan terhadap gugus fungsional menggunakan uji *fourier transform infrared* (FTIR) dilakukan di Laboratorium Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Undip. Pada penelitian ini akan dibandingkan spektrum film kitosan, tapioka, dan campuran kitosan – tapioka.

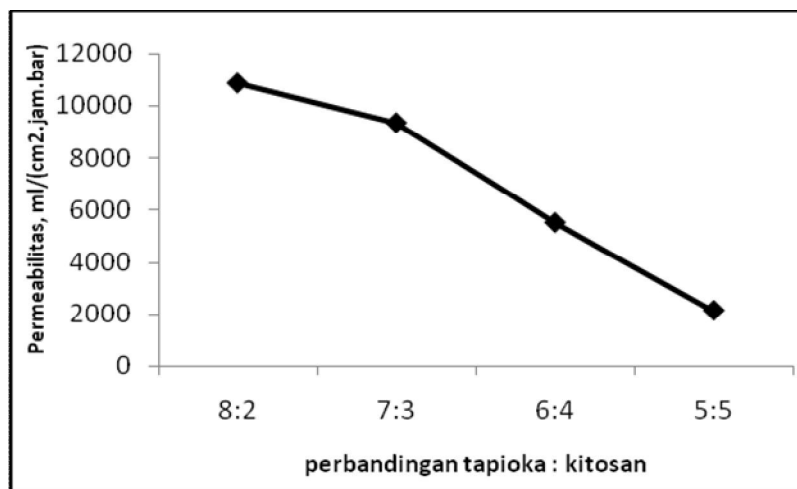
Uji SEM

Morfologi permukaan film diamati dengan menggunakan alat *scanning electron microscope* (SEM IR Prestige 21 Simadzu) dengan perbesaran 5.000X.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Permeabilitas air merupakan laju volumetrik air yang dapat melewati film persatuan luas persatuan waktu dibawah kondisi tekanan tertentu. Permeabilitas sering digunakan untuk mengetahui tingkat produktifitas suatu film atau membran. Pada penelitian ini film dibuat dari pencampuran larutan tapioka dan larutan kitosan masing-masing dengan

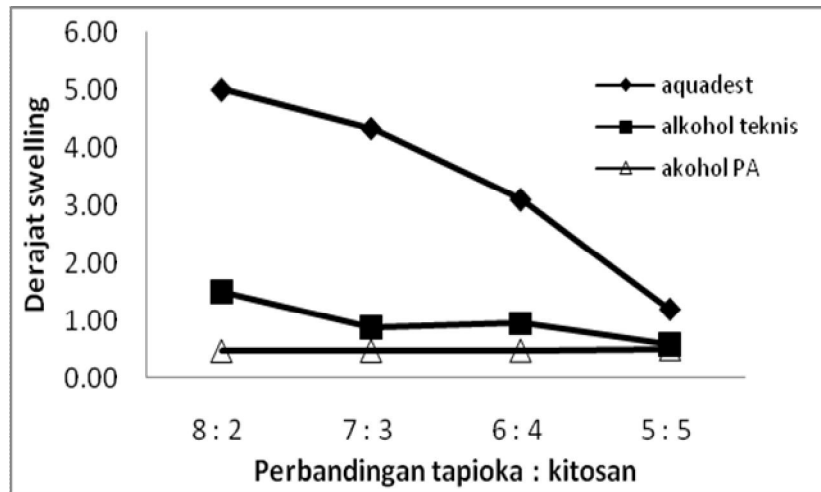
konsentrasi 3% (b/v) pada berbagai perbandingan volume. Pada gambar 1 terlihat bahwa pada kadar tapioka tinggi (rasio tapioka:kitosan = 8:2) memberikan nilai permeabilitas yang paling tinggi, dan selanjutnya nilai permeabilitas turun secara signifikan dengan menurunnya kadar tapioka atau disisi lain dengan meningkatnya kadar kitosan pada larutan film.



Gambar 1: Grafik hubungan antara perbandingan tapioka : kitosan terhadap permeabilitas

Molekul tapioka yang terdiri dari monomer glukosa hanya mempunyai gugus hidroksil sehingga film yang dihasilkan berpori dan kurang kuat. Kitosan yang mengandung gugus amin yang kationik dapat berikatan dengan gugus hidroksil yang anionik membentuk ikatan antar rantai yang kuat sehingga menghasilkan film dengan pori yang lebih kecil. Hal ini sesuai dengan hasil uji SEM yang ditampilkan pada Gambar 4. Oleh karena itu semakin tinggi kadar kitosan maka semakin kecil pori dari film yang dihasilkan yang

berakibat pada semakin turunnya laju air yang mendifusi melalui film. Perubahan nilai permeabilitas yang menurun tajam dengan bertambahnya kadar kitosan juga disebabkan oleh adanya gugus asetil pada kitosan. Pada penelitian ini kitosan yang digunakan mempunyai nilai derajat deasetilasi 80,4, sehingga masih mengandung gugus asetil yang bersifat hidrofobik.



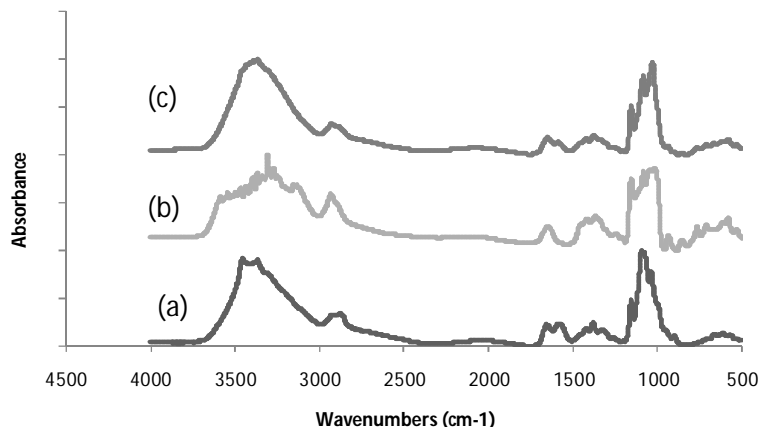
Gambar 2. Pengaruh perbandingan tapioka : kitosan terhadap derajat swelling

Pengaruh perbandingan kadar tapioka dan kitosan terhadap derajat swelling disajikan pada gambar 2. Hasil penelitian menunjukkan terjadinya penurunan daya serap terhadap air yang luar biasa terhadap kenaikan kadar kitosan. Pada perbandingan tapioka : kitosan sebesar 8:2, 7:3, 6:4, dan 5:5 masing-masing mempunyai derajat swelling sebesar 5,00, 4,3, 3,09, dan 1,19. Hasil ini mirip dengan hasil pengukuran permeabilitas yang telah dibahas sebelumnya. Hal ini dapat disimpulkan bahwa kelompok asetil hidrofobik dalam molekul kitosan akan menghasilkan nilai penyerapan terhadap air menurun.

Dari gambar 2 juga ditunjukkan pengaruh perbandingan kadar tapioka:kitosan terhadap derajat swelling pada alkohol teknis dan alkohol PA. Dari semua perbandingan kadar tapioka:kitosan memberikan derajat swelling air adalah yang paling besar, kemudian diikuti oleh ethanol teknis, dan yang terkecil ethanol PA. Pada perbandingan kadar tapioka;kitosan sebesar 8:2 memberikan nilai derajat swelling terhadap air, ethanol teknis, dan ethanol PA masing-masing adalah 5,00, 1,50, dan 0,46,

sedangkan pada perbandingan 5:5 masing-masing adalah 1,19, 0,57, 0,50. Hal ini disebabkan pada kadar tapioka tinggi terdapat gugus hidroksil bebas lebih banyak yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air, sedangkan pada kadar kitosan yang tinggi sebagian besar gugus hidroksil sudah terikat dengan gugus amin sehingga daya serap terhadap air lebih sedikit. Kadar kitosan yang tinggi menyebabkan sifat hidrofob film meningkat akibatnya daya serap film terhadap ethanol PA juga meningkat.

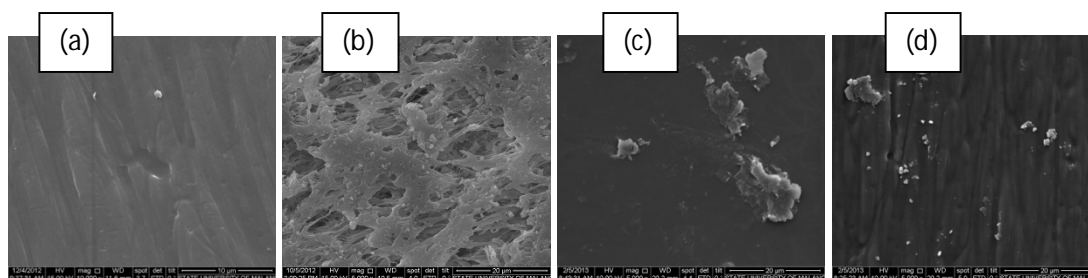
Spektroskopi FTIR digunakan untuk karakterisasi interaksi antara molekul kitosan dan tapioka. Hasil spektrum infrared dari film kitosan, tapioka, dan campuran tapioka-kitosan ditunjukkan pada Gambar 3. Spektrum kitosan (Gambar 3a) menunjukkan karakteristik puncak absorpsi pada panjang gelombang 3455 cm^{-1} (peregangan OH dan atau NH), 1651 cm^{-1} (amida I), 1581 cm^{-1} (amida II), 1377 cm^{-1} (ikatan -CH₂), 1152 cm^{-1} (peregangan antisimetri jembatan C-O-C), dan 1034 cm^{-1} (peregangan yang melibatkan gugus C- O) (Ritthidej et al.2002)



Gambar 3. Hasil uji FTIR dari film : (a) kitosan, (b) tapioka, dan (c) campuran tapioka-kitosan 5:5

Spektrum tapioka (Gambar 3 b) menunjukkan puncak fibrasi pada panjang gelombang 3366 cm^{-1} (peregangan OH), 2930 cm^{-1} (peregangan C-H), dan 1081 cm^{-1} (peregangan C-O) (Mano et al., 2003). Sedangkan pada spektrum dari film yang dibuat dari campuran larutan kitosan dan tapioka dengan perbandingan 5:5 yang ditampilkan pada Gambar 3c, menunjukkan bahwa terjadi perubahan karakteristik pada puncak spektrum peregangan OH dan atau NH pada panjang gelombang 3431 cm^{-1} , amida I pada 1652 cm^{-1} , dan amida II pada 1586 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi antara gugus hidroksil dari tapioka dan gugus amin dari kitosan.

Morfologi permukaan film menggunakan alat *scanning electron microscopy* (SEM) ditunjukkan pada Gambar 4. Permukaan film kitosan (Gambar 4a) terlihat homogen, halus, dan tanpa pori. Hal ini menunjukkan adanya ikatan antara gugus amin (kationik) dan gugus hidroksil (anionik) yang terkandung pada molekul kitosan. Sedangkan pada permukaan film tapioka (Gambar 4b) terlihat kasar dan berpori. Molekul tapioka yang terdiri dari monomer glukosa hanya memiliki gugus aktif anionik dari gugus hidroksil, sehingga ikatan antara rantai satu dengan rantai yang lain hanya terbentuk akibat dari adanya ikatan hidrogen yang lemah diantara gugus-gugus hidroksil tersebut.



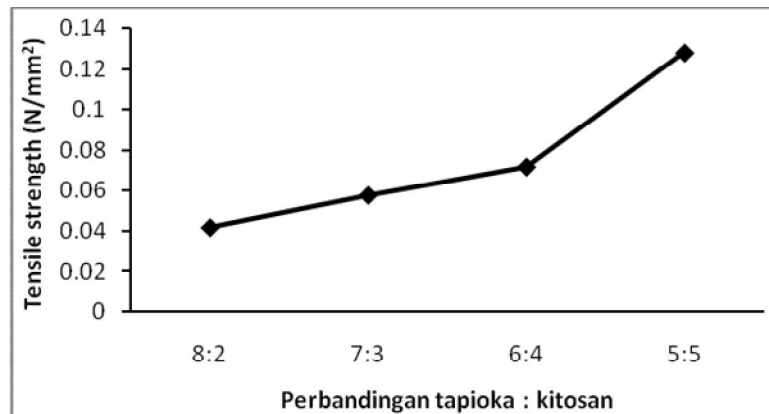
Gambar 4. Hasil Uji SEM permukaan film : (a) kitosan, (b) tapioka, (c) campuran tapioka - kitosan 8:2, (d) campuran tapioka-kitosan 5:5

Hasil visualisasi film dari campuran kitosan-tapioka (Gambar 4c dan 4d) terlihat

homogen dan mempunyai tekstur diantara film kitosan dan film tapioka, yang menunjukkan

bahwa pada pencampuran kitosan dan tapioka terjadi interaksi antara gugus hidroksil-hidroksil maupun gugus hidroksil-amin dari molekul kitosan dan molekul tapioka. Film dengan perbandingan tapioka-

kitosan 5:5 lebih homogen dibanding dengan 8:2.



Gambar 5 : Pengaruh perbandingan konsentrasi tapioka : kitosan terhadap tensile strength

Nilai *tensile strength* (TS) film komposit kitosan/tapioka dengan rasio yang berbeda ditampilkan pada Gambar 5. Didapatkan bahwa meningkatnya konsentrasi kitosan menyebabkan kenaikan nilai TS film yang dihasilkan. Hal ini disebabkan oleh pembentukan ikatan antar-molekul antara gugus NH_3^+ dari kitosan dan gugus OH^- dari tapioka. Kelompok amino (NH_2) dari kitosan diprotonasi menjadi NH_3^+ dalam pelarut asam asetat 1%, sedangkan struktur kristal dari molekul tapioka terurai dengan gelatinisasi, sehingga gugus OH^- mudah membentuk ikatan dengan NH_3^+ dari kitosan. Jumlah gugus amin meningkat dengan meningkatnya rasio kitosan dalam larutan pembentuk film.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi penurunan yang cukup signifikan pada nilai permeabilitas air dan nilai derajat swelling dengan meningkatnya kandungan kitosan dalam film komposit. Film komposit yang dihasilkan dari semua rasio kitosan : tapioka menunjukkan bahwa derajat swelling terhadap air adalah yang tertinggi, kemudian diikuti oleh derajat swelling terhadap alkohol teknis, dan yang terendah

derajat swelling terhadap ethanol PA. Hasil SEM menunjukkan bahwa pencampuran larutan kitosan dan tapioka dapat menghasilkan film yang homogen. Pada kurve FTIR film campuran kitosan dan tapioka terdapat pergeseran puncak spektrum gugus amine dari 1581 menjadi 1587 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi antara gugus hidroksil dari tapioka dan gugus amin dari kitosan. Hasil uji mekanik menunjukkan bahwa nilai TS semakin meningkat dengan meningkatnya kandungan kitosan.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih kepada Universitas Diponegoro atas bantuan Penelitian Hibah Kompetitif dari sumber dana PNBPN tahun anggaran 2012.

DAFTAR PUSTAKA

- Chandra, R., & Rustgi, R. (1998), Biodegradable polymers, *Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, 23, 1273–1335.
- Chen, G., Wang, Y., Yang, P., 2005, Amperometric biosensor coupled to capillary electrophoresis for glucose

- determination, *Microchim. Acta* , 150, 239.
- Coffin, D. R., & Fishman, M. L. (1993), Viscoelastic properties of pectin/starch blends, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41, 1192–1197.
- Fessenden R.J. and Fessenden J.S., 1986, *Organic Chemistry*, Wadsworth, Inc., Belmont, California
- Furusaki, E., Ueno, Y., Sakairi, N., Nishi, N., and Tokura, S., 1996, Facile preparation and inclusion ability of chitosan derivative bearing carboxymethyl-beta-cyclodextrin. *Carbohydrate. Polymers*, 9, 29–34
- Mano, J.F., Koniarova, D., and Reis, R.L., 2003, Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 14, 127– 135.
- Muzzarelli, R.A.A. 1973, Natural Chelating Polymers: Alginic acid, Chitin and Chitosan, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Ng, L.T., Guthrie, J.T., Yuan, Y.J., and Zhao, H., 2001, UV-cured natural polymer-based membrane for biosensor applications, *J. App. Polym. Sci.* 79, 466.
- Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, A.M., & Gatenholm, P. (1998), Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films, *Carbohydrate Polymers*, 36, 217–224.
- Ritthidej, G.C., Phaechamud, T., and Koizumi, T., 2002, Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films, *Int. J. Pharm.* 232, 11–22.
- Shahidi, F., and Abuzaytoun, R., 2005, Chitin, Chitosan, And Co-Products: Chemistry, Production, Applications, And Health Effects, *Advances In Food And Nutrition Research* Vol 49, Elsevier Inc.