

PREPARASI BIOKOMPOSIT KOMBINASI POLI ASAM ASAM LAKTAT-POLI KAPROLAKTON DENGAN MENAMBAH CATECHIN DAN KITOSAN SEBAGAI AGEN ANTIBAKTERIPENGOLAHAN

Suryani Salim^{1*}, Teuku Rihayat¹, Nurhanifa², Een Setiawati¹

¹Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe, Jl. Banda Aceh-Medan Km. 280,3, Buketrata, Mesjid Punteut, Blang Mangat, Kota Lhokseumawe, Aceh 24301, Indonesia

²Teknik Energi Terbarukan, Universitas Malikussaleh, Tengku Nie, Cot Rd, Reuleut Tim., Muara Batu, Kabupaten Aceh Utara, 24355, Aceh, Indonesia.

*Email: suryani.salimpnl@gmail.com

ABSTRAK

Polimer biodegradable dipandang sebagai solusi potensial bagi lingkungan yang dihasilkan oleh limbah plastik. PLA adalah salah satu biopolimer yang paling menjanjikan karena monomer diproduksi dari bahan baku terbarukan sehingga tidak beracun. Polikaprolakton (PCL) merupakan polyester yang ideal karena bersifat non toksid, biodegradable dan memiliki sifat termal yang baik dengan suhu degradasi sebesar $\pm 400^{\circ}\text{C}$. Selain itu PCL juga dapat dengan mudah digabung dengan polimer lain. Kemampuan PCL bercampur dengan polimer lain melalui proses modifikasi mampu mengatasi kekurangan-kekurangan tersebut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melihat pengaruh penambahan katalis pada pembuatan PLA/PCI-Catechin-Chitosan sebagai bahan baku pembuatan plastik. Penelitian ini dilakukan dengan variasi penambahan ZnO katalis 0,1 % (Acca) dan 0,2 % (Accb). Hasil analisis Berdasarkan analisis stabilitas termal menggunakan Thermogravimetry (TGA) diperoleh suhu dekomposisi pada 380°C dengan penambahan katalis 0,2% (ACcb). Analisis morfologis menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) menunjukkan bahwa struktur permukaan PLA adalah dalam bentuk benjolan yang tersebar luas. Semakin banyak konsentrasi katalis tambahan yang digunakan dapat mempengaruhi pembentukan PLA/PCL-Catechin-Chitosan.

Kata kunci: *poly lactid acid, polikaprolakton, ZnO katalis, catechin, kitosan*

ABSTRACT

Biodegradable polymers are seen as a potential solution for the environment generated by plastic waste. PLA is one of the most promising biopolymers because the monomer is produced from renewable raw materials so it is non-toxic. Polycaprolactone (PCL) is an ideal polyester because it is non-toxic, biodegradable and has good thermal properties with a degradation temperature of $\pm 400^{\circ}\text{C}$. In addition, PCL can also be easily combined with other polymers. The ability of PCL to mix with other polymers through a modification process is able to overcome these shortcomings. The purpose of this study was to see the effect of adding a catalyst to the manufacture of PLA/PCI-Catechin-Chitosan as a raw material for making plastics. This research was carried out with variations in the addition of 0.1% (Acca) and 0.2% (Accb) catalyst ZnO. Analysis Results Based on the analysis of thermal stability using Thermogravimetry (TGA), the decomposition temperature was obtained at 380°C with the addition of 0.2% catalyst (ACcb). Morphological analysis using Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the surface structure of PLA was in the form of widespread lumps. The more concentration of additional catalyst used can affect the formation of PLA/PCL-Catechin-Chitosan.

Keywords: *poly lactid acid, polikaprolakton, ZnO katalis, catechin, kitosan*

PENDAHULUAN

Berkurangnya sumber daya fosil dan sisa plastik yang tidak terdegradasi menyebabkan pencemaran lingkungan dan karbon dioksida yang berbahaya terhambat di atmosfer [1]. Saat ini, sekitar 50% produk kemasan terbuat dari plastik yang sebagian besar dihasilkan dari bahan bakar fosil. Untuk pengembangan bahan biodegradable yang dapat terdegradasi dengan cara yang ramah lingkungan dalam waktu yang relatif singkat. Polimer berbasis bio dapat memainkan peran penting, tidak seperti plastik konvensional yang dapat membantu mengurangi emisi gas rumah kaca (misalnya karbon dioksida). Selain itu, produksi dan penggunaan polimer biodegradable juga dapat membantu meningkatkan kecepatan bahan bakar fosil yang meningkat [2].

Asam laktat poli (PLA) memiliki beberapa sifat menarik seperti biokompatibilitas, kekuatan tinggi, kekakuan termoplastik, tetapi memiliki kekuatan impak yang rendah. Maka oleh sebab diperlukan penambahan dengan material polimer lainnya, yaitu PCL ($C_6H_{10}O_2$) yang dikenal sebagai polimer biodegradable komersial dengan titik leleh agak rendah sekitar $60^\circ C$. Ini adalah jenis biodegradable, hidrofobik dan sebagian kristal poliester dengan sifat mekanik yang baik cocok untuk aplikasi kemasan. Namun, karena harga mahal dari PCL dibandingkan dengan jenis polimer lain [3].

Penggunaan PCL masih terbatas untuk aplikasi kemasan. Untuk mengurangi biaya produksi dan menambah kemanfaatan, PCL sering diperkuat atau dicampur dengan bahan lain atau polimer biaya rendah seperti bentonit dan chitosan. Hal ini tidak hanya akan mengatasi keterbatasan polimer di industri, tetapi juga dapat meningkatkan sifat mekanik dan fisik dari komposit tersebut. Penggunaan paling umum dari polikaprolakton adalah dalam pembuatan khusus poliuretan. Polimer ini sering digunakan sebagai aditif untuk resin sehingga meningkatkan karakteristik pengolahannya dan penggunaan sifat akhir resin (misalnya, resistensi dampak yang kompatibel dengan berbagai bahan lainnya, PCL dapat dicampur dengan tepung untuk menurunkan biaya dan meningkatkan biodegradasi atau dapat ditambahkan sebagai polimer plasticizer untuk PVC.

Selanjutnya sesuai dengan peningkatan standar kualitas material packaging maka penambahan bahan pencegah terjadinya migrasi pada permukaan material adalah suatu hal yang tidak dapat dihindari. Kitosan adalah polisakarida yang diperoleh dengan deasetilasi kitin dan memiliki banyak aplikasi karena bersifat menghalangi oksigen dengan sangat baik, bersifat antimikroba, biodegradasi, biokompatibilitas dan non-toksitas. Salah satu sifat penting dari kitosan adalah kemampuan untuk berinteraksi dengan sel-sel dan lisozim seluler yang mampu mendegradasi mikroba secara *in vivo* [4].

METODE PENELITIAN

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam laktat padat yang dipasok dari Merck, Jerman

dimana melting point nya yaitu $150-160^\circ C$, Poly(hexano-6-lactone) palet dengan densitas $1.14 g/cm^3$ dimana melting point nya $60^\circ C$ yang dipasok dari Merck Jerman, catechin dipasok dari Merck, chitosan diperoleh dari sigma aldrich, katalis ZnO padatan dari Merck, etanol 96% sebagai pelarut dalam proses sintesa PLA dan PCL, methanol teknis dipasok dari Merck, dan kloroform sebagai pelarut dalam sintesa PCL.

METODE PENELITIAN

Sintesa Oligomer

Proses sintesis oligomer dari asam laktat komersial dilakukan menggunakan Erlenmeyer 500 mL yang dilengkapi dengan pompa vakum dengan tekanan 300 mmHg pada suhu $100^\circ C$, pengadukan dilakukan pada kecepatan 150 rpm menggunakan pengaduk magnet selama 2 jam [5].

Sintesa Laktida

Oligomer yang terbentuk ditambahkan dengan katalis ZnO 0,1% (ACca) dan 0,2% (ACcb) dipanaskan pada suhu $120^\circ C$ dan diaduk sampai homogen dan dihubungkan dengan hisap vakum pada tekanan 300 mmHg [6].

Sintesa PLA

Laktida yang diproduksi memiliki berat 1 gram. Kemudian dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 500 mL dengan menambahkan katalis ZnO 0,15%, etanol 5 mL dan dipanaskan dengan kondensasi pada $120^\circ C$ dengan waktu polimerisasi selama 3 jam. PLA yang dihasilkan dilarutkan menggunakan kloroform (1:1b / v) dan diendapkan dalam metanol (1:3 v/v) untuk pemurnian. Akhirnya, PLA murni dikeringkan dalam oven pada suhu $80^\circ C$ selama 1-2 jam. [7-8].

Pencampuran PLA-PCL Catechin dan kitosan

PCL dan PLA dikeringkan dalam oven vakum pada suhu $\pm 40^\circ C$ selama 24 jam. Setelah kering, sampel komposit dicetak menggunakan ekstruder yang dioperasikan pada suhu $180^\circ C$ dengan proses perpaduan dilakukan secara spesifik sebanyak 12 formulasi sampel dengan konsentrasi yang berbeda disetiap sampel. Masing- masing polimer PCL dan PLA dicampur 40:60 dengan catechin+chitosan pada perbandingan 2%, 4%, 6% dan 8%. Kemudian PCL dan PLA dicampur dengan perbandingan 50:50 dimana massa total PLA+PCL adalah 10 g, kemudian diberi bahan isian catechin+chitosan dengan perbandingan 2%, 4%, 6% dan 8%. Sampel terakhir adalah PCL dan PLA dicampur dengan perbandingan 60:40 dengan massa total PLA+PCL adalah 10 g, kemudian diberi bahan isian campuran catechin+chitosan dengan perbandingan 2%, 4%, 6% dan 8% [9-10].

Teknik Karakteristik

Thermal Stability (TGA)

Analisis TGA dilakukan dengan menggunakan instrumen Shimadzu DTG-60, yang mempelajari perubahan massa dari sampel sebagai fungsi:

temperature, waktu dan atmosfer. Pada prinsipnya metode ini mengukur berkurangnya massa material ketika dipanaskan dari suhu kamar sampai suhu tinggi yang biasanya sekitar 800°C dengan laju pemanasan 20°C/ menit. Analisis dilakukan dengan secara bertahap meningkatkan suhu sampel dan menentukan kehilangan besar perubahan suhu. Semua spesimen diuji di bawah aliran gas nitrogen [11-12].

Scanning Electron Microscope (SEM)

SEM digunakan untuk menentukan morfologi atau struktur permukaan material. Pada prinsipnya, jika ada perubahan pada permukaan, maka material tersebut telah mengalami perubahan energi. Energi dapat dipancarkan, dipantulkan dan diserap dan dikonversi menjadi fungsi gelombang elektromagnetik sehingga dapat dibaca pada foto SEM [13-14].

HASIL DAN PEMBAHASAN

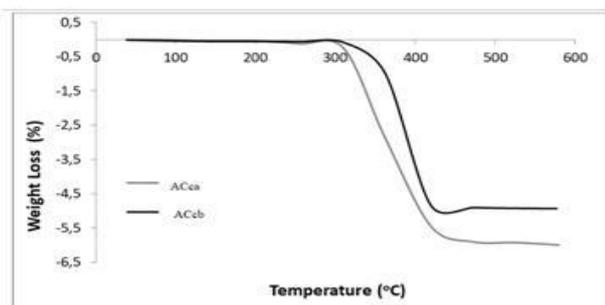
Pada penelitian ini akan dipaparkan hasil terbaik dari pengujian yang telah dilakukan. Berikut adalah table hasil pengamatan dengan menggunakan Termogravimetri (TGA) dan Scanning Electron Microscopy (SEM).

Thermogravimetri (TGA)

Thermogravimetri analisis atau termal (TGA) adalah jenis pengujian yang dilakukan pada sampel untuk menentukan perubahan berat-susut (weight-loss) dalam kaitannya dengan perubahan suhu. Pengukuran simultan dari dua sifat material tidak hanya meningkatkan produktivitas, tetapi juga menyederhanakan interpretasi hasil [15-16].

Prinsip penggunaan TGA ialah mengukur kecepatan rata-rata perubahan massa suatu bahan/cuplikan sebagai fungsi dari suhu atau waktu pada atmosfer yang terkontrol. Pengukuran digunakan khususnya untuk menentukan komposisi dari suatu bahan atau cuplikan dan untuk memperkirakan stabilitas termal pada suhu diatas 1000°C. Metode ini dapat mengkaraktirasi suatu bahan atau cuplikan yang dilihat dari kehilangan massa atau terjadinya dekomposisi, oksidasi atau dehidrasi [17].

Analisis termogravimetri (TGA) dilakukan untuk menilai stabilitas termal PLA menggunakan Shimadzu DTG-60 simultan DTA-TG instrumen. Sebelum dianalisis sampel ditimbang terlebih dahulu dengan massa 0,6 mg dan dipanaskan pada suhu kamar hingga 600°C dengan laju pemanasan 20°C/menit. Wadah yang digunakan adalah aluminium sehingga suhu pemanasan mencapai 600°C dan jika wadah yang digunakan adalah platinum, suhu pembakaran akan mencapai 1.200°C [18].



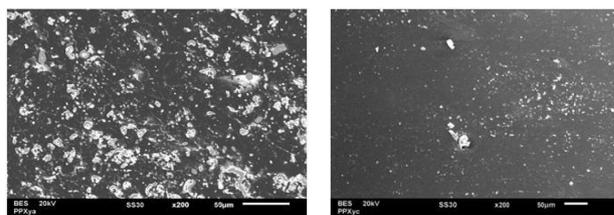
Gambar 1. Grafik analisa TGA

Gambar 1 menunjukkan bahwa PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO 0,1% (ACca) pada waktu proses polimerisasi 2 jam didapatkan suhu dekomposisi dari sampel PLA yaitu berada pada 365°C. Untuk PLA/PCL-Catechin-Chitosan penambahan katalis ZnO 0,2% (ACcb) dengan waktu proses polimerisasi 2 jam didapatkan suhu dekomposisi dari sampel PLA yaitu berada pada 380°C, dekomposisi terjadi karena proses pemutusan ikatan kimia. Pada penelitian Zhang tahun 2016 menyatakan bahwa ZnO/PLA didapatkan nilai stabilitas termal pada suhu 385°C selama 2 jam.

Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope adalah suatu tipe mikroskop electron yang menggambarkan permukaan sampel melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari electron dalam suatu pola scan raster. Elektron berinteraksi dengan atom-atom yang akan membuat sampel menghasilkan sinyal dan memberikan informasi mengenai permukaan topografi sampel, komposisi dan sifat-sifat lainnya seperti konduktivitas listrik [19].

Pada prinsipnya jika suatu bahan terjadinya perubahan pada permukaannya, maka bahan tersebut sudah mengalami perubahan energi. Energi tersebut dipancarkan dan diserap sehingga diubah bentuknya menjadi fungsi gelombang elektromagnetik dan dapat dibaca melalui foto SEM [20-21]. Berikut adalah gambar hasil analisa menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Hasil pengujian menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) pada jarak perlakuan pembesaran 200x pada PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO sebanyak 0,1% (ACca) dan 0,2% (ACcb) pada saat proses polimerisasi selama 2 jam menunjukkan bahwa struktur permukaan poli laktat asam (PLA) tersebar luas karena sinar elektromagnetik.



a. (ACca) 0,1%

b. (ACcb) 0,2%

Gambar 2. (a) (b) PLA/PCL-Catechin-Chitosan /ZnO Analysis SEM

Berdasarkan gambar 2 merupakan hasil dari pengujian menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) pada perlakuan jarak pembesaran 200x pada PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO sebanyak 0,1% (ACca) dan 0,2% (ACcb) pada waktu proses polimerisasi selama 2 jam terlihat bahwa PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO sebanyak 0,1% (ACca) dapat dilihat pada gambar diatas terdapat banyak gumpalan sampel yang

tersebar secara luas akibat pancaran sinar elektromagnetik. Selanjutnya PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO sebanyak 0,2% (ACcb) gumpalan sampel semakin halus dan tidak terlihat pada karakteristik ini. Pada penelitian Marraa tahun 2016 menyatakan bahwa PLA/ZnO 1%, 2% dan 3% berat memiliki sifat anti bakteri yang lebih efektif setelah perkembangbiakan bakteri E.Coli selama 7 hari, untuk biokomposit dengan penambahan ZnO sebanyak 3% berat memperlihatkan sifat anti bakteri terhadap S.Aureus dihari ketujuh. Diikuti dengan penelitian Zhang pada tahun 2016 yang menyatakan bahwa lapisan permukaan sampel menunjukkan kehalusan yang baik dan tidak adanya pori-pori, hal ini disebabkan oleh agregat NP yang meningkat pada lapisan, dengan demikian aktivitas antimikroba lebih kuat dari material [22].

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa, PLA / PCL – Catechin - Chitosan dengan penambahan katalis ZnO pada pengujian Termogravimetri (TGA) diperoleh hasil untuk 0,1% (ACca) adalah 365^oC dan 0,2% (ACcb) adalah 380^oC. Dan hasil analisis Scanning Electron Microscopy (SEM) dengan pembesaran 200x terlihat bahwa PLA/PCL-Catechin-Chitosan dengan penambahan katalis ZnO dapat mempengaruhi permukaan sampel, semakin besar konsentrasi sampel semakin halus permukaan produk.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Anita F. Quigley, Joselito M. Razal, Brianna C. Thompson, Simon E. Moulton, Magdalena Kita, Elizabet L. Kennedy, Graeme M. Clark, Gordon G. Wallace, Robert M. I. Kapsa. 2009. Nerve Repair: A conducting-Polymer Platform with Biodegradable Fibers for Stimulation and Guidance of Axonal Growth. *Adv. Mater*, 43, 0990160. <https://doi.org/10.1002/adma.200990160>
- [2] Kazou Takimiya, Kirill Bulgarevich, Mamatimin Abbas, Shingo Horiuchi, Takuya Ogaki, Kohsuke Kawabata, Abduleziz Ablat. 2021. "Manipulation" of Crystal Structure by Methylthiolation Enabling Ultrahigh Mobility in a Pyrene-Based Molecular Semiconductor. *Adv. Mater*, 32, 2170246. <https://doi.org/10.1002/adma.202170246>
- [3] Elsayy, A. M., Kim, H. K., Park, W. J., Depp, A. 2017. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Journal Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Page: 1346-1352
- [4] Hu, Y., Daoud, A. W., Fei, B., Chen, L., Kwan, H, T., Lin, K, S, C. 2017. Efficient ZnO aqueous nanoparticle catalysed lactide synthesis for poly (lactic acid) fibre production from food waste. *Journal of Cleaner Production*
- [5] Kong, X., We, C., Zhu, Y., Cohen, P., Dong, J. 2018. Characterization and Modeling of Catalyst-free Carbon-Assisted Synthesis of ZnO Nanowires. *Journal of Manufacturing Processes*, Page: 438–444
- [6] Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E., Horn, H. 2016. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC).
- [7] Qi, X., Ren, Y., Wang, X. 2017. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. *Journal International Biodeterioration & Biodegradation*, Page: 215223
- [8] Prapruddivongs. C., Sombatsompop, N., Jayaraman, K., Jayaraman, K. 2014. Effect of Organoclay Incorporation on Mechanical, Barrier and Thermal Properties and Anti-Bacterial Performance of Pla and Pla Composites with Triclosan and Wood Flour. *Polymers and Polymer Composites*. 22, 643-652
- [9] Rahmayetty., Irawan, A, R, D., Suhendi, E., Sukirno., Prasetya, B., Gozan, M. 2016. Sintesis Poli Laktida (PLA) Dari Asam Laktat Dengan Menggunakan Katalis Lipase. *Journal Seminar Nasional Sains dan Teknologi*.
- [10] Riba, R, J., Cailloux, J., Cantero, R., Canals, T., Maspoch, LI, M. 2017. Multivariable methods applied to FTIR: A powerful technique to highlight architectural changes in Poly (lactic acid). *Journal Accepted Manuscript*, Page: 1-17
- [11] Sun, M.L., Pei, W.L. 2017. Effect of Thermoplastic Polyurethane-Modified Silica on Melt-Blended Poly (Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*. 25, 583-592.
- [12] Agusnar, H, B Wirjosentono, T Rihayat, and Z Salisah. 2018. "Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) / Chitosan Nanocomposites Based on Renewable Resources as Biobased-Material Synthesis and Characterization of Poly (Lactic Acid) / Chitosan Nanocomposites Based on Renewable Resources as Biobased- Material."
- [13] Zakaria, N H, N Muhammad, Y E Agustin, and K S Padmawijaya. "Synthesis and Innovation of PLA / Clay Nanocomposite Characterization Against to Mechanical and Thermal Properties Synthesis and Innovation of PLA / Clay Nanocomposite Characterization Against to Mechanical and Thermal Properties."
- [14] Rihayat, T. Suryani., 2010; Synthesis and Properties of Biobased Polyurethane / Montmorillonite Nanocomposites. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. Vol.4 (5). P: 714-718
- [15] Suryani., Harry, A., Basuki, W., Teuku, R., Nurhanifa., 2017; Improving the quality of biopolymer (poly lactic acid) with the addition of bentonite as filler. *Materials Science and Engineering*. Vol.222. P: 1-7.
- [16] Rihayat, T., Suryani., Teuku, Fauzi., Agusnar, H.,

Wirjosentono, B., Syafruddin., Helmi., Zulkifli., Alam.P.N., Sami, M., 2018: Mechanical properties evaluation of single and hybrid composites polyester reinforced bamboo, PALF and coir fiber. *Materials Science and Engineering*. Vol. 334. P: 1-8

- [17] Nurhanifa, Suryani, Adriana, N. A Pocut, T.Rihayat. 2017. Improving The Quality of Biopolymer PLA with Addition of Clay as Filler. *SNP-Unsyiah*. ISSN: 2579-3101, A177-A183.
- [18] Ran Ding, Yongxin Lyu, Zehan Wu, Feng Guo, Sin-Yi Pang, Yuqian Zhao, Jianfeng Mao, Man-Chung Wong, Jianhua Hao. 2021. Effective Piezo-Phototronic Enhancement of Flexible Photodetectors Based on 2D Hybrid Perovskite Ferroelectric Single-Crystalline Thin-Film. *Adv. Mater*, 32, 2170252. <https://doi.org/10.1002/adma.202170252>
- [19] Xing Huang, Travis Jones, Alexey Fedorov, Ramzi Farra, Christophe Coperet, Robert Schlogl, Marc-Georg Willinger. 2021. Active Metal Catalysts: Phase Coexistence and Structural Dynamics of Redox Metal Catalysts Revealed by Operando TEM. *Adv.. Mater*, 31, 2170239.
- [20] Zhengsheng Qin, Haikuo Gao, Huanli Dong, Wnping Hu. 2021. Organic Light-Emitting Transistors: Organic Light Emitting Transistors Entering a New Development Stage. *Adv. Mater*, 31, 2170245. <https://doi.org/10.1002/adma.202170245>
- [21] Benson, T. B., King, A. J., Mariani, D. R., Marshall, C. M. 2017. SEM characterization of two advanced fuel alloys: U-10Zr-4.3Sn and U-10Zr-4.3Sn4.7Ln, Page: 334-341.
- [22] Byung, S.K., Jin, W.Y., Jong, R.H., Seul, K.K., Seul, K.K. 2011. Interfacial Optimization of Acetate Taffeta Fabric/PLA Composites. *Polymers and Polymer Composites*. 19, 87-90