

Karakteristik Bioplastik Komposit CMC- Gliserol-Alginat dari *Sargassum sp.* dengan Kalsium Klorida

Ali Ridlo*, Sri Sedjati, Endang Supriyantini, Oetari Kusuma Putri

Departemen Ilmu Kelautan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang, Jawa Tengah 50275 Indonesia
Email: aliridlo26@gmail.com

Abstract

Characteristics of CMC-Glycerol-Alginate Composite Bioplastic from *Sargassum sp* with Calcium Chloride

Bioplastics are plastics made from renewable raw materials such as polysaccharides, proteins and lipids. One of the alternative sources of bioplastic raw materials is hydrocolloid from seaweed, which is abundantly available in Indonesia, so that this hydrocolloid-based bioplastic is very prospective to be developed, and can increase the added value of seaweed. The physical and mechanical properties of alginate bioplastics can be improved by combining them with other materials into biocomposite materials that have superior properties and meet specifications. This study aims to determine the effect of calcium chloride (CaCl_2) on the physical and mechanical properties of the CMC-Glycerol-Alginate composite bioplastic from *Sargassum sp.* Bioplastics were made by mixing 0.5 g of alginate flour, added CMC (1.5 g), and 100 ml of distilled water, then stirred with a magnetic stirrer for 10 minutes at 90°C . After that, the temperature was lowered to 40°C and 5 ml of glycerol was added and then homogenized again for 15 minutes. The mixture was filtered and then poured into a glass mold and the surface was leveled using a stainless steel cylinder, then dried in an oven at 80°C for 12 hours. After that the bioplastic is released from the glass plate. In the soaking method, the bioplastic sheets were immersed in a 2% CaCl_2 solution for 5 minutes, then dried and stored in a desiccator. In the mixing method, 1 gram of CaCl_2 was put directly into the alginate-CMC-glycerol mixture and homogenized with a magnetic stirrer at 90°C for 15 minutes, then printed on a glass plate, then dried at 100°C for 12 hours. CaCl_2 treatment by mixing and soaking decreased elongation, tensile strength, biodegradability and transparency, but increased water resistance and thickness of the alginate-CMC-glycerol composite bioplastic, and changed the surface properties of the bioplastic to be rougher. No new functional groups were formed due to the interaction between alginate, CMC, glycerol, distilled water and CaCl_2 .

Keywords: Bioplastic, biocomposite, alginate, CaCl_2

Abstrak

Bioplastik adalah plastik yang dibuat dari bahan baku terbarukan seperti polisakarida, protein dan lipida. Salah satu alternatif sumber bahan baku bioplastik adalah hidrokoloid dari rumput laut yang tersedia melimpah di Indonesia, sehingga bioplastik berbahan hidrokoloid ini sangat prospektif untuk dikembangkan, serta dapat meningkatkan nilai tambah rumput laut. Sifat fisik dan mekanik bioplastik alginat dapat ditingkatkan dengan cara dikombinasi dengan bahan lain menjadi material biokomposit yang memiliki sifat unggul dan memenuhi spesifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kalsium klorida (CaCl_2) terhadap sifat fisik dan mekanik bioplastik komposit CMC- Gliserol-Alginat dari *Sargassum sp.* Bioplastik dibuat dengan mencampurkan tepung alginat sebanyak 0,5 g ditambahkan CMC (1,5 g), dan akuades 100 ml, lalu diaduk dengan magnetic stirrer selama 10 menit pada suhu 90°C . Setelah itu, suhu diturunkan sampai 40°C dan ditambahkan gliserol 5 ml lalu dihomogenkan lagi selama 15 menit. Campuran disaring lalu dituang dalam cetakan kaca dan diratakan permukaannya menggunakan silinder stainless steel, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam. Setelah itu bioplastik dilepaskan dari pelat kaca. Pada metoda soaking lembaran bioplastik direndam dalam larutan CaCl_2 2% selama 5 menit, lalu dikeringkan dan disimpan dalam desikator. Pada metoda mixing, CaCl_2 sebanyak 1 gram dimasukkan langsung ke dalam campuran alginat-CMC-gliserol dan dihomogenkan dengan magnetic stirrer pada suhu 90°C selama 15 menit, lalu dicetak dalam pelat kaca, lalu dikeringkan pada suhu 100°C selama 12 jam. Perlakuan CaCl_2 dengan cara mixing dan soaking menurunkan elongasi, kuat tarik, biodegradabilitas dan transparansi, tetapi meningkatkan ketahanan air dan ketebalan bioplastik komposit alginat-CMC-gliserol, serta mengubah sifat permukaan bioplastik menjadi lebih kasar. Tidak terdapat gugus fungsi baru yang terbentuk akibat interaksi antara alginat, CMC, gliserol, akuades dan CaCl_2 .

Kata kunci : Bioplastik, biokomposit, alginat, CaCl_2

PENDAHULUAN

Plastik merupakan polimer yang disintesis dari minyak bumi. Sifatnya yang kuat, fleksibel, ringan, praktis, murah, serbaguna, dan mudah dibentuk, menjadikan plastik banyak digunakan

dalam berbagai bidang seperti perabotan rumah tangga, peralatan listrik, otomotif, kemasan, dll (Rajendran *et al.*, 2012). Plastik bersifat persisten dan sulit terdegradasi sehingga menimbulkan dampak pencemaran lingkungan. Selain itu, plastik dapat terfragmentasi menjadi berukuran mikro (mikroplastik) yang telah terbukti mencemari perairan, laut, sedimen (Zhao *et al.*, 2018) dan biota (Lusher *et al.*, 2013; Jung *et al.*, 2018). Salah satu cara yang dapat ditempuh untuk menjawab permasalahan tersebut adalah dengan mengembangkan material berbahan dasar biopolimer (bioplastik) sebagai pengganti plastik sintetik.

Bioplastik adalah plastik yang dibuat dari bahan baku terbarukan seperti polisakarida, protein dan lipida, diantaranya tepung gandum, tepung jagung, padi, ubi-ubian, sorgum dan biji-bijian (Wahyuningtyas dan Suryanto, 2018; Gonzalez-Gutierrez *et al.*, 2010). Bioplastik ini telah banyak dimanfaatkan sebagai kemasan dan pembungkus bahan pangan dan produk biomaterial lainnya (Shit dan Shah, 2014). Keuntungan penggunaan bioplastik adalah dapat mengurangi ketergantungan terhadap bahan baku plastik, tidak beracun, tidak mencemari lingkungan, mudah terdegradasi, dan mudah di daur ulang (Joye dan McClements, 2014).

Salah satu alternatif sumber bahan baku bioplastik adalah hidrokoloid dari rumput laut yang tersedia melimpah di Indonesia, sehingga sangat prospektif untuk dikembangkan, serta dapat meningkatkan nilai tambah rumput laut. Potensi budidaya rumput laut juga cukup tinggi karena pertumbuhannya yang cepat dan mampu beradaptasi terhadap perubahan musim.

Alginat merupakan salah satu hidrokoloid yang memiliki sifat sebagai pembentuk lapisan tipis (Gade *et al.*, 2013; Huq *et al.*, 2012), dihasilkan oleh rumput laut coklat salah satunya adalah *Sargassum sp.* Alginat adalah kopolimer linier yang tersusun dari asam β -D-Manuronat (M) dan asam α -L-Guluronat (G) melalui ikatan 1-4, dalam berbagai komposisi dan variasi kombinasi, tersusun secara berkelompok sepanjang rantai polimer membentuk blok M dan blok G, diselingi dengan blok MG (berselang seling antara M dan G). Rasio G/M polimer ini dipengaruhi oleh jenis, asal, umur dan waktu pemanenan rumput laut. Alginat merupakan satu-satunya polisakarida yang secara alami mengandung gugus karboksilat (-COOH) pada setiap residu monomernya (Gao *et al.*, 2017; Paula *et al.*, 2015).

Bioplastik berbasis alginat membentuk lapisan yang kuat, nontoksik, terdegradasi, biokompatibel, dan tidak mudah berubah bentuk, tetapi resistensinya terhadap air relatif rendah (Gade *et al.*, 2013). Sifat lainnya yaitu rapuh, kaku dan kurang elastis sehingga perlu ditambahkan plastisizer seperti etilen glikol, sorbitol dan gliserol. Penambahan plastisizer menjadikan bioplastik lebih fleksibel, pemanjangan putus/elongasi (*Elongation at Break*) meningkat, tetapi kuat tariknya (*tensile strength*) cenderung berkurang (Farhan dan Hani, 2017; Gao *et al.*, 2017).

Sifat fisik dan mekanik bioplastik alginat dapat ditingkatkan dengan cara dikombinasi bahan lain menjadi material biokomposit yang memiliki sifat unggul dan memenuhi spesifikasi yang dikehendaki, sehingga memperluas aplikasinya (Khalil *et al.*, 2017). Semakin tinggi konsentrasi alginat meningkatkan ketebalan, ketahanan air dan kuat tarik bioplastik, namun menurunkan elongasi dan kehilangan berat bioplastik yang diberi perlakuan CaCl_2 (Langit *et al.*, 2019). Upaya perbaikan sifat bioplastik alginat telah dilakukan, diantaranya dengan penambahan gliserol dan montmorillonite (Abdollahi *et al.*, 2013), karagenan (Paula *et al.*, 2015), Polivinil alkohol dan pati (Brandelero *et al.*, 2016), zeolit (Kragovic *et al.*, 2016), gliserol dan sorbitol (Farhan Hani, 2017; Gao *et al.*, 2017), dan polietilen glikol (Fransiska *et al.*, 2018).

Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan turunan selulosa yang penting, tidak beracun dan banyak digunakan sebagai stabilizer bahan pangan dan aditif pada bahan kemasan (Su *et al.*, 2010). CMC menunjukkan sifat barrier yang kuat terhadap oksigen, CO_2 dan lipida, sehingga sangat efektif untuk meningkatkan mutu bioplastik. CMC dapat tercampur dengan alginat dan larut dalam air. (Yadav *et al.*, 2014). Bioplastik campuran polisakarida dan CMC memiliki sifat mekanis dan barrier yang unggul disebabkan kemiripan sifat keduanya sehingga lebih kompatibel (Khalil *et al.*, 2017), dan dapat digunakan sebagai pembalut luka (Trevisol *et al.*, 2019).

Kelemahan bioplastik berbasis polisakarida adalah ketahanan airnya yang rendah. Beberapa cara telah dilakukan untuk mengatasi kondisi tersebut, diantaranya dengan menambahkan bahanhidrofobik maupun agen *crosslink* seperti logam polivalen (Mg, Fe, Ca, Al, dll) (Rhim, 2004). Sifat khas alginat adalah dapat bereaksi dengan kation logam polivalen terutama Ca^{2+} membentuk gel yang tidak larut air (Khalil *et al.*, 2017). Pada penelitian ini dilakukan dengan penambahan CaCl_2 baik melalui metode pencampuran (*mixing*) maupun pencelupan (*soaking*). Garam CaHPO_4 , CaCO_3 dan CaCl_2 dapat digunakan sebagai agen *crosslink* dan mampu meningkatkan kuat tarik dan elongasi bioplastik alginat (Jost dan Reinelt, 2017), sebagai agen *crosslinker* dalam pembuatan biofilm alginat-CMC untuk pembalut luka (Trevisol *et al.*, 2019) dan biofilm alginat-CMC-asam pirogalat (Han dan Wang, 2017). Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh kalsium klorida (CaCl_2) terhadap sifat fisik dan mekanik bioplastik komposit CMC- Gliserol-Alginat dari *Sargassum sp.*

MATERI DAN METODE

Materi yang digunakan dalam penelitian ini adalah alginat hasil ekstraksi rumput laut *Sargassum sp.* yang diperoleh dari perairan Karimunjawa. Ekstraksi dilakukan secara eksploratif sedangkan bioplastik dilakukan dengan metoda eksperimental laboratoris.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah blender, pemanas, oven, *furnace*, *hot plate stirrer*, jangka sorong, *texture analyzer*, viskosimeter Brookfield, timbangan analitik, lux meter, desikator, silinder *stainless steel*, spektrometer FTIR, SEM, cetakan (kaca), dan alat-alat gelas lainnya. Bahan yang digunakan adalah HCl 5%, Na_2CO_3 3%, KOH 5%, NaOCl 4%, NaOH 5%, isopropil alkohol, akuades, gliserol, dan CMC. Alginat yang digunakan diperoleh dari hasil ekstraksi rumput laut *Sargassum sp.* dari BBBPAP Jepara. Ekstraksi alginat mengacu pada metode Husni *et al.* (2012). Tepung alginat kering dianalisis dengan spektrometer FTIR dan SEM (*Scanning Electron Micrograph*). Rendemen alginat dihitung menurut prosedur SNI-19-1705-2000, kadar air alginat dilakukan dengan prosedur SNI-01-2354.2-2006, dan kadar abu alginat ditentukan menurut prosedur SNI-01-2354.1-2006.

Bioplastik dibuat menggunakan metode Rhim (2004) dengan modifikasi konsentrasi dan perlakuan CaCl_2 . Tepung alginat sebanyak 0,5 g ditambahkan CMC (1,5 g), dan akuades 100 ml, aduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit pada suhu 90°C . Setelah itu, suhu diturunkan sampai 40°C dan ditambahkan gliserol 5 ml, dihomogenkan lagi selama 15 menit. Campuran disaring, dituang dalam cetakan kaca dan diratakan permukaannya menggunakan *silinder stainless steel*, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam. Setelah itu bioplastik dilepaskan dari pelat kaca. Pada metoda *soaking* lembaran bioplastik direndam dalam larutan CaCl_2 2% selama 5 menit, dikeringkan dan disimpan dalam desikator. Pada metoda *mixing*, CaCl_2 sebanyak 1 gram dimasukkan langsung ke dalam campuran alginat-CMC-gliserol dan dihomogenkan dengan *magnetic stirrer* pada suhu 90°C selama 15 menit, dicetak dalam pelat kaca, dan dikeringkan pada suhu 100°C selama 12 jam.

Bioplastik yang sudah kering dianalisis permukaannya dengan SEM, dan interaksi kimia antar gugus fungsional dianalisis dengan spektrometer FTIR. Uji ketebalan diukur menggunakan jangka sorong pada 5 titik yang berbeda secara acak, kemudian dihitung rata-ratanya (Farhan dan Hani, 2017). Uji ketahanan air dilakukan berdasarkan metode Farhan dan Hani (2017). Bioplastik dipotong berukuran 20 x 20 mm, direndam dalam 50 ml akuades pada suhu kamar selama 24 jam. Setelah itu diangkat, dikeringkan dengan kertas saring, lalu ditimbang. Langkah ini dilakukan berulang-ulang sampai diperoleh berat konstan.

Uji biodegradasi dilakukan dengan metode *Soil Burial Test* (Anggarini *et al.*, 2013, Yusmaniar *et al.*, 2019). Bioplastik dipotong berukuran 20 x 50 mm, dimasukkan dalam desikator selama 24 jam, lalu ditimbang (W1). Sampel dipendam dalam tanah pada kedalaman 50 mm selama 6 hari. Setelah itu sampel diambil dan dicuci dengan akuades, dikeringkan dengan tissue dan disimpan dalam desikator selama 24 jam dan ditimbang (W2).

Opacity ditentukan menurut metoda Brandelero *et al.* (2016). Bioplastik dipotong berukuran 4x4 cm, diletakkan di atas sensor luxmeter di bawah pencahayaan alami untuk mengukur intensitas cahaya yang melewati lembaran bioplastik. Tiap sampel dilakukan dengan 4 ulangan. Opacity dihitung sebagai persen cahaya yang diblok oleh bioplastik (% lux) menggunakan persamaan menurut Brandelero *et al.* (2016). Uji mekanik diukur menurut metoda ASTM D882-00 (ASTM, 2000) menggunakan *texture analyzer* (Farhan dan Hani, 2017). Enam sampel bioplastik dipotong berukuran 14 x 2 cm dan diklem antara penjepit. Tarikan diatur pada kecepatan 90 mm/menit dan 60 mm/menit menggunakan beban/load cell 30 kg.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Alginat yang digunakan untuk pembuatan bioplastik diperoleh dari ekstraksi rumput laut *Sargassum sp.* Kualitas alginat yang diperoleh disajikan dalam Tabel 1. Bioplastik komposit alginat-CMC-glisерol terlihat homogen, berwarna agak kekuningan, yang merupakan warna asal alginat hasil ekstraksi dari *Sargassum sp.* Setelah dicetak diperoleh bioplastik yang fleksibel, transparan namun sedikit buram (Gambar 1). Dalam penelitian ini, alginat tanpa penambahan CMC dan gliserol bersifat sangat lengket sehingga tidak bisa dilepaskan dari cetakan, sedangkan alginat dengan penambahan gliserol tanpa CMC tidak bisa kering dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam, lengket dan robek saat dilepas dari cetakannya sehingga tidak dilakukan analisis lebih lanjut.

Bioplastik yang dibuat dengan metoda $CaCl_2$ *mixing* tetap bersifat encer, bisa diaduk dan dituang ke dalam cetakan, tidak membentuk gel yang kuat dan kental. Hasil ini berbeda dengan Rhim (2004) dengan menambahkan $CaCl_2$ secara langsung ke dalam campuran (*mixing*) membentuk gel yang kuat dan tidak bisa dituang dan dicetak. Hal ini diduga viskositas alginat yang digunakan dalam penelitian ini relatif rendah. Bioplastik komposit alginat-CMC-glisерol dengan perlakuan $CaCl_2$ *soaking* lebih cepat kering, lebih kaku dan terlihat lebih buram, karena terbentuknya ikatan *cross-link* (silang) antar molekul polimernya (Gao *et al.*, 2017).

Tabel 1. Mutu Alginat Hasil Ekstraksi Rumput Laut *Sargassum sp* dari Jepara

Parameter	Nilai	Baku mutu (<i>Food Chemical Codex</i>)
Kadar Air (% berat kering)	12 ± 0,22	< 15 %
Kadar Abu (% berat kering)	30 ± 1,74	18–27 %
Viskositas (cPs)	2,10 ± 0,55	10–5.000 cPs
Rendemen (%)	21,53+1,36	>18%

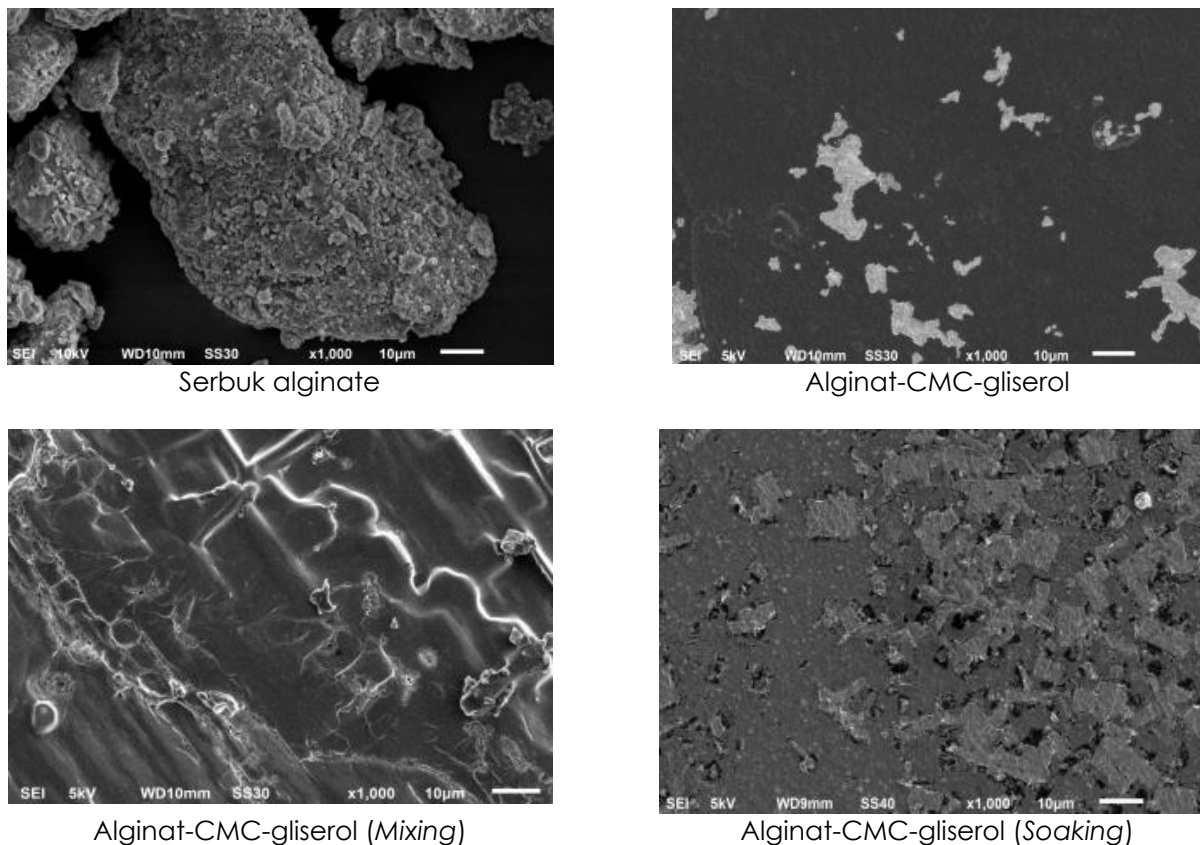


Gambar 1. Bioplastik komposit alginat-CMC-Glisерol

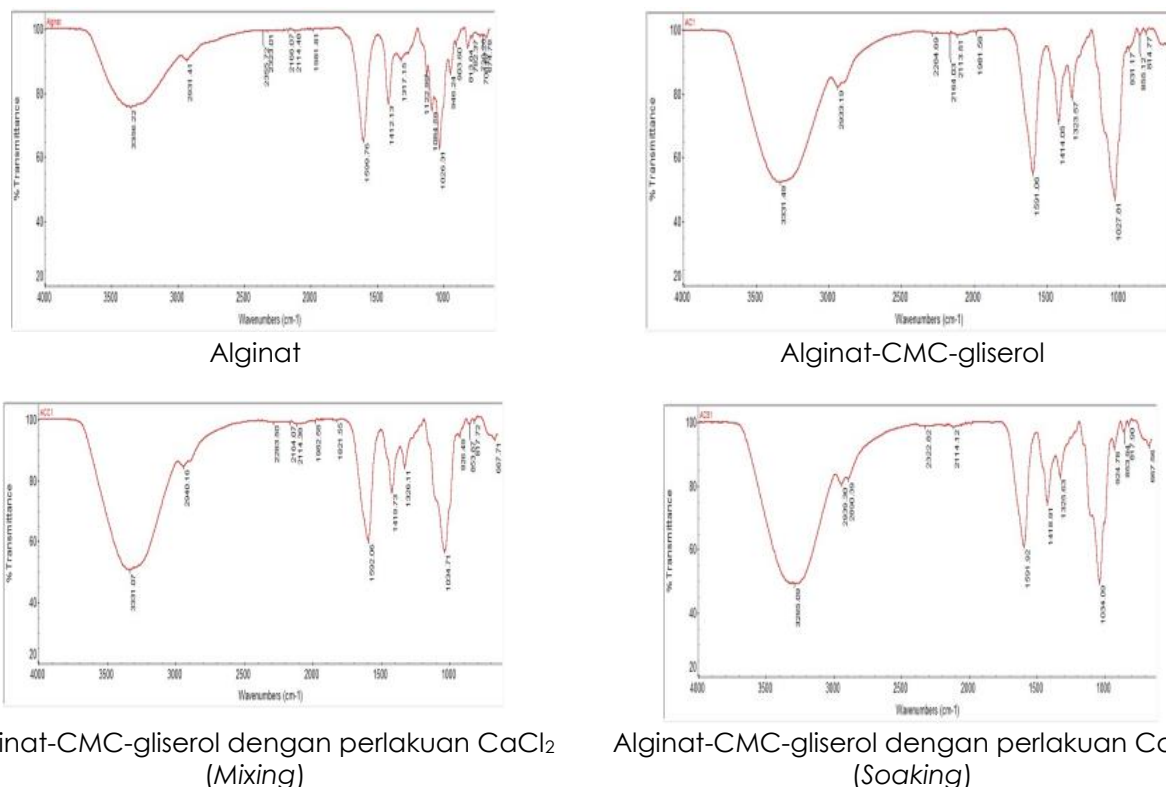
Struktur permukaan bioplastik diamati menggunakan SEM pada perbesaran 1000x (Gambar 2). SEM bubuk alginat nampak kasar seperti butiran-butiran yang saling terpisah satu sama lain dan terbentuk agregat (Gambar 2a). Bioplastik komposit alginat-CMC-Gliserol terlihat lebih menyatu meskipun tidak rata (Gambar 2b). Gliserol meningkatkan homogenitas alginat (Gao *et al.*, 2017) dan mengakibatkan destrukturisasi sebagian besar butiran alginat, meningkatkan mobilitas rantai polimer dan meningkatkan pengaturan kembali struktur sehingga meningkatkan tingkat kristalisasi alginat (Rhim, 2004).

Hasil SEM menunjukkan perlakuan dengan CaCl_2 mengubah struktur permukaan bioplastik komposit alginat-CMC-gliserol. Bioplastik yang diberi perlakuan CaCl_2 nampak adanya patahan-patahan (Gambar 2c dan 2d), diduga merupakan antarfase pertemuan komponen penyusunnya. Permukaan bioplastik tidak teratur, kasar, terdapat cabang dan garis serta butiran partikelnya. Selain itu CaCl_2 diduga menyisip diantara antarmuka alginat maupun CMC sehingga nampak seperti garis pembatas antara keduanya. Hal ini menunjukkan ion Ca^{2+} menjadi penghubung antar polimer alginat maupun alginat-CMC. Difusi ion Ca^{2+} dalam larutan alginat memacu terjadinya pertukaran ion di mana alginat larut air mengganti pasangan ionnya dengan Ca^{2+} menghasilkan transisi gel. Ikatan *Cross-link* ionik ini secara cepat membentuk penataan ulang gel dan stabil terhadap panas (Gao *et al.*, 2017). Ketika alginat membentuk gel, blok GG yang berdekatan, membentuk rongga yang bertindak sebagai sisi ikatan dengan ion-ion Ca^{2+} , sehingga karakteristik gel meningkat (Tavassoli *et al.*, 2016).

Spektra FTIR Alginat dan bioplastik menunjukkan pola yang mirip. Puncak lebar diantara bilangan gelombang 3285-3356 cm^{-1} berasal dari vibrasi *stretching* gugus -OH dalam alginat, CMC, gliserol dan air. Puncak pada 2939 dan 2890 cm^{-1} berasal dari vibrasi *stretching* gugus -C-H. Puncak pada bilangan gelombang sekitar 1084 cm^{-1} berasal dari vibrasi *stretching* gugus -C-O-C- eter siklik. Puncak pada bilangan gelombang sekitar 1412 cm^{-1} berasal dari vibrasi *stretching* simetri gugus -COO-, meskipun mungkin juga bisa berasal dari deformasi gugus -C-OH (Paula *et al.*, 2015).



Gambar 2. SEM bioplastik alginat-CMC-gliserol pada perbesaran 1000x



Gambar 3. Spektra FTIR bioplastic

Puncak pada bilangan gelombang sekitar 813 cm⁻¹ dan 1026 cm⁻¹ berturut-turut berasal dari asam manuronat dan guluronat, meskipun puncak pada 1026 cm⁻¹ mungkin juga overlap dengan ikatan glikosida. Terjadi kenaikan intensitas transmitansi gugus -O-H dan gugus -C-H pada bioplastic komposit alginat-CMC-glisierol yang diberi maupun tanpa perlakuan dengan CaCl₂, yang diduga karena bertambahnya gugus -O-H dan -C-H yang berasal dari CMC dan gliserol (Gao et al., 2017). Puncak pada bilangan gelombang 1026 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi *stretching* ikatan glikosida (Pereira et al., 2009), bergeser ke bilangan gelombang yang lebih tinggi. Sebaliknya puncak pada 1599 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi *stretching* asimetri -COO- bergeser ke bilangan gelombang yang lebih rendah, diduga diakibatkan ikatan hidrogen antara alginat, air dan gliserol semakin kuat. Spektra FTIR menunjukkan tidak terdapat gugus fungsi baru yang terbentuk akibat interaksi antara alginat, CMC, gliserol, air dan CaCl₂.

Bioplastic tanpa perlakuan CaCl₂ lebih transparan (*opacity* rendah) dan lebih fleksibel. *Opacity* bioplastic berhubungan dengan keseragamannya seperti ditunjukkan pada uji SEM (Gambar 2). Bioplastic tanpa perlakuan CaCl₂ memiliki nilai *opacity* terendah dan lebih homogen (Paula et al., 2015), sedangkan yang diberi perlakuan *mixing* maupun *soaking* menjadi lebih buram (*opacity* meningkat, diduga karena ion Ca²⁺ dan garam CaCl₂ menghalangi penetrasi cahaya (Tabel 2).

Ketebalan bioplastic yang dihasilkan berbeda-beda tergantung metoda dan perlakuan (Tabel 1). Bioplastic paling tebal terjadi pada perlakuan CaCl₂ *mixing* diikuti *soaking* dan paling tipis adalah tanpa perlakuan CaCl₂. Hal ini diduga CaCl₂ mengisi ruang antar rantai polimer alginat, dan mengubah konfigurasi blok GG menjadi lebih mengembang. Penurunan ketebalan pada metoda *soaking* disebabkan alginat terlarut selama perendaman dalam larutan CaCl₂ (Rhim, 2004) atau terjadi proses pengtidaklarutan karena pembentukan ikatan silang antara ion Ca²⁺ dengan gugus -COO- alginat. Menurut Rhim (2014) ketebalan bioplastic bertambah dengan

meningkatnya konsentrasi CaCl₂ yang berarti bahwa tingkat ketidaklarutan bioplastik bertambah jika konsentrasi CaCl₂ meningkat.

Penambahan CMC dan gliserol meningkatkan elongasi (Tabel 2), sedangkan perlakuan CaCl₂ menurunkan kuat tarik maupun elongasi bioplastik. Penurunan kuat tarik dan elongasi terjadi lebih besar pada metoda *soaking* dibandingkan *mixing*. Hal ini diduga ikatan silang antara gugus –COO⁻ alginat dan CMC belum terbentuk dengan baik. Menurut Rhim (2004), CaCl₂ menurunkan *network* dan derajat plastisasi sehingga elongasi dan kuat tariknya menurun. Kuat tarik dan elongasi bioplastik juga tergantung pada rasio G/M dan urutannya dalam molekul alginat. Blok G akan meningkatkan terbentuknya ikatan silang, sedangkan blok M dan selang-seling GM tidak cukup berperan, sehingga tidak berpengaruh terhadap kuat tarik dan elongasi biofilm (Rhim, 2004).

Ion Ca²⁺ bereaksi dengan alginat membentuk gel yang kuat atau polimer yang sukar larut dalam air dan berperan dalam asosiasi blok M dan G. Difusi ion Ca²⁺ ke dalam larutan alginat memacu terjadinya pertukaran ion, di mana alginat larut air mengganti pasangan ionnya dengan Ca²⁺ menghasilkan transisi gel. Ikatan silang ini dengan cepat membentuk gel dan stabil terhadap panas. Ketika alginat membentuk gel, residu G yang bersebelahan membentuk rongga yang bertindak sebagai sisi ikatan dengan ion Ca²⁺, sehingga karakteristik dan sifat gel meningkat (Tavassoli *et al.*, 2016; Khalil *et al.*, 2017). Ketidakeragaman bioplastik diduga menjadi penyebab berkurangnya kuat tarik dan elongasi, serta meningkatkan *opacity* (Paula *et al.*, 2015)

Ketahanan air bioplastik tanpa perlakuan CaCl₂ paling rendah dan pecah selama proses perendaman. Ketahanan air biofilm metoda *mixing* lebih kuat daripada metoda *soaking*. Hal ini diduga pembentukan ikatan silang sudah terjadi saat pengadukan dan pencetakan dan mampu menembus ke bagian yang lebih dalam dari bioplastik. Ketahanan air bioplastik tergantung pada suhu tetapi tidak tergantung pada konsentrasi CaCl₂ yang digunakan. Konsentrasi CaCl₂ 2g/100ml campuran tidak cukup untuk membuat bioplastik menjadi tidak larut air, namun konsentrasi 3g/100ml campuran mampu mempertahankan keutuhannya selama 5 bulan pada kondisi suhu kamar. Untuk dapat bereaksi dengan ion Ca²⁺, alginat harus mengandung sejumlah tertentu asam guluronat dan berurutan (-GG-). Daerah asam poliguluronat dalam molekul alginat terikat dengan daerah yang sama dengan molekul alginat lain dengan perantara ion Ca²⁺ membentuk ikatan silang (Rhim, 2004). Ion Ca²⁺ berfungsi membentuk ikatan silang dan jaringan sehingga meningkatkan ketahanan airnya.

Uji biodegradabilitas dilakukan untuk mengetahui tingkat degradasi bioplastik di lingkungan. Tabel 2 menunjukkan massa bioplastik yang hilang setelah dipendam dalam tanah selama 6 hari. Bioplastik alginat-CMC-gliserol terurai sempurna (100%), sedangkan bioplastik dengan perlakuan

Tabel 2. Karakteristik Bioplastik Komposit Alginat-CMC-Gliserol

Parameter	Perlakuan			Standar Mutu Plastik
	Alginat +gliserol+ CMC 2,5	Alginat+gliserol +CMC+ CaCl ₂ Mixing 3,5	Alginat+gliserol+ CMC+CaCl ₂ Soakin g 2,25	
Opacity (%)	7,39 ± 0,03 ^a	10,42 ± 0,01 ^{ab}	13,63 ± 0,02 ^b	-
Ketebalan (mm)	0,10 ± 0,01 ^a	0,16 ± 0,01 ^a	0,12 ± 0,00 ^a	<0,25*
Kuat tarik (N/mm ²)	11,94 ± 2,44 ^b	11,61 ± 3,11 ^a	8,22 ± 3,62 ^{ab}	>0,3*
Elongasi (%)	27,26 ± 3,43 ^b	23,12 ± 4,55 ^b	8,76 ± 3,79 ^a	21-220**
Ketahanan air (%)	7,51 ± 0,04 ^a	42,06 ± 0,01 ^b	12,17 ± 0,06 ^a	99**
Biodegradabilitas (%)	100 ^b	57,54 ± 0,14 ^a	87,27 ± 0,11 ^b	>60*

Keterangan: Data merupakan rata – rata dari tiga ulangan ± standar deviasi; Data pada kolom yang sama yang diikuti huruf superscript yang berbeda menunjukkan perbedaan nyata (p<0.05); Sumber: *Japanese Industrial Standard; **SNI 7188.7:2016

CaCl₂ lebih lambat terdegradasi. Hal ini diduga perlakuan dengan CaCl₂ menyebabkan bioplastik lebih tahan air / sukar larut dalam air. Di samping itu ikatan Ca²⁺-alginat lebih sulit dipecah oleh mikroorganisme daripada gugus -OH. Bahan bioplastik mudah dicerna oleh mikroorganisme seperti *Pseudomonas* sp., *Streptococcus* sp., *Staphylococcus* sp., *Bacillus* sp. dan *Moraxella* sp. (Wahyuningtiyas dan Suryanto, 2018). Sifat hidrofilik materi penyusun bioplastik menyebabkan mudah terdegradasi melalui pemutusan rantai polimer menjadi monomer dan selanjutnya dimetabolisme oleh mikroorganisme menjadi molekul yang lebih sederhana seperti CO₂ dan H₂O. Tingkat degradasi juga tergantung pada pH, suhu, kelembaban, kandungan O₂, potensial redoks dan nutrisi yang cukup.

KESIMPULAN

Perlakuan CaCl₂ dengan cara *mixing* dan *soaking* meningkatkan ketahanan air dan ketebalan, tetapi menurunkan elongasi, kuat tarik, biodegradabilitas dan transparansi bioplastik komposit alginat-CMC-gliserol, serta mengubah sifat permukaan bioplastik menjadi lebih kasar. Tidak terdapat gugus fungsi baru yang terbentuk akibat interaksi antara alginat, CMC, gliserol, akuades dan CaCl₂.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdollahi, M., Aboolfatleh, M., Rezaei, M. & Behrooz, R. (2013). Comparing Physico-Mechanical and Thermal Propertise of Alginate Nanocomposite Film Reinforced with Organic and / or Inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids*, 32, 416–424. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.02.006.
- Anggarini, F., Latifah & Miswandi, S.S. (2013). Aplikasi Plasticizer Gliserol pada Pembuatan Plastik Biodegradable dari Biji Nangka, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2(3), 173-178.
- Brandelero, R.P.H., Brandelero, E.M. & Almeida, F.M. (2016). Biodegradable Film of Starch/PVOH/alginate in Packaging Systems for Minimally Proceed Lettuce (*Lactuca sativa* L). *Ciencia e Agrotecnologia*, 40(5), 510–521. doi: 10.1590/1413-70542016405010516
- Farhan, A. & Hani, N.M. (2017). Characterization of Edible Packaging Films Based on Semi-Refined kappa-Carrageenan Plasticized with Glycerol and Sorbitol. 2017. *Food Hydrocolloids*. 64, 48–56. doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.034
- Gade, R., Tulasi, M. S. & Bhai, V.A. (2013). Seaweed: Anovel Biomaterial. *International Journal of Pharmacy Pharmaceutical Science*, 5, 40-44
- Gao, C., Pollet, E. & Averous, L. (2017). Propertise of Glycerol-Plastisized Alginate film Obtained by Thermo-mechanical Mixing. *Food Hydrocolloids*. 63, 414–420. doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.023
- Gonzalez-Gutierrez, J., Partal, P., Garcia-Morales, M. & Gallegos, C. (2010). Development of highly-transparent protein/starch-based bioplastics. *Bioresource Technology*. 101(6), 2007-2013. doi: 10.1016/j.biortech.2009.10.025
- Han, Y. & Wang, L. (2017). Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogalllic acid: physical and antibacterial properties, *Journal of Applied Polymer Science*. 97(4), 1295-1301
- Husni, A., Subaryono, Pranoto, Y., Tazwir, & Ustadi. (2012). Pengembangan Metoda ekstraksi Alginat dari Rumpun Laut *Sargassum* sp. Sebagai Bahan Pengental. *Agritech*, 32(1), 1–8
- Huq, T., Salmieri, S., Khan, A., Khan, R. A., Tien, C.L., Riedl, B., Fraschini, C., Bouchard, J., Uribe-Calderon, J., Kamal, M.R. & Lacroix, M. (2012). Nanocrystalline Cellulose (NCC) Reinforced Alginate Based Biodegradable Nanocomposite Film. *Carbohydrate Polymer*. 90, 1757-1763. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.07.065
- Jost, V. & Reinelt, M. (2018). Effect of Ca²⁺ induced crosslinking on the mechanical and barrier properties of cast alginate films. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(5), p.45754. doi: 10.1002/app.45754
- Joye, I.J. & McClements, D.J. (2014). Biopolymer-Based Nanoparticeles and Microparticeles: Fabrication, Characterization, and Application, *Current Opinion in Colloid and interface Science*, 19, 417-427. doi: 10.1016/j.cocis.2014.07.002

- Jung, M.R., Horgen, F.D., Orski, S. V., Rodriguez, V.C., Beers, K.L., Balazs, G.H., Jones, T.T., Work, T.M., Brignac, K.C., Royer, S.-J., Hyrenbach, K.D., Jensen, B.A. & Lynch, J.M. (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704-716. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.061
- Khalil, A., Tye, Y.Y., Saurabh, C.P., Leh, C.P., Lai, T.K, Chong, E.W.N., Fazita, M.R.N., Hafidz, J.M., Banerjee, A. & Syakir, M.I. (2017). Biodegradable Polymer Films from Seaweed Polysaccharides: A Review on Cellulose as a Reinforcement Material. *eXpress Polymer Letters*, 11(4), 244-265. doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.26
- Langit, N.T.P., Ridlo, A. & Subagiyo, S. (2019). Pengaruh konsentrasi Alginat dengan Gliserol sebagai Plastisizer terhadap sifat Fisik dan Mekanik Bioplastik. *Journal of Marine Research*, 8(3), 314– 321. doi: 10.14710/jmr.v8i3.25256
- Lusher, A.L., Mchugh, M. & Thompson, R.C. (2013). Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. *Marine pollution Bulletin*, 67(1-2), 94-99. doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.11.028
- Paula, G.A., Benevides, N.M.B., Cunha, A.P., Oliveira, A.V., Pinto, A.M.B., Morais, J.P.S. & Azeredo, H. M.C. (2015). Development and Characterization of Edible Film from Mixture of k-Carrageenan, i-Carrageenan, and Alginate. *Food Colloids*, 47, 140–145. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.004
- Pereira, I. Sousa, A. Coelho, H. Amado, A. M. & Ribeiro-Claro, P.J.A. (2009). Identification of Selected Seaweed Polysaccharides (Phycocolloids) by Vibrational Spectroscopy FTIR-ATR and FT-Raman). *Food Hydrocolloids*, 23, 1903–1909. doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.11.014
- Rajendran, N., Sharanya P., Sneha R. M., Angeeleena B. R., and Rajam, C. (2012). Seaweeds can be a new source for bioplastics. *Journal of Pharmacy Research* 5 (3), 1476-147
- Rhim, J-W. (2004). Physical and Mechanical Properties of Water Resistant Sodium Alginate Film. 20014. *Lebensm Wiss U. Technology*. 37, 323–330. 10.1016/j.lwt.2003.09.008
- Shit, S. C. & Shah, P. M. (2014). Edible Polymer : Challenge and Opportunities. *Journal of Polymer*, 427259, 13 pages. doi: 10.1155/2014/427259
- Su, J.F., Huang, Z., Yuan, X.Y., Wang, X.Y. & Li, M. (2010). Structure and Properties of Carboxymethyl cellulose/Soy Protein Isolate Blend Edible Film Crosslinked by Maillard Reaction. *Carbohydrate*, 79(1), 145-153. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.07.035
- Tavassoli, K.E., Shekarchizadeh, H. & Behabadi, M.M. (2016). Development of Edible Film and Coating from Alginates and Carrageenans. *Carbohydrate Polymers*. 137, 360-374. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.074
- Trevisol, T.C., Fritz, A.R.M., de Souza, S.M.A.G.U., Bierhalz, A.C.K. & Valle, J.A.B. (2019). Alginate and carboxymethyl cellulose in monolayer and bilayer films as wound dressings: Effect of the polymer ratio. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(3), 46941. 10.1002/app.46941
- Wahyuningtiyas, N.W. & Suryanto, H. (2018). Properties of Cassava Starch based Bioplastic Reinforced by Nanoclay. *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology*, 2(1), 20-26. doi: 10.17977/um016v2i12018p020
- Yadav, M., Rhee, K.Y. & Park, S.J. (2014). Synthesis and Characterization of Graphene oxide Carboxymethyl Cellulose/alginate Composite Blend Film. *Carbohydrate Polymers*, 110, 18-25. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.03.037
- Yusmaniar, Y., Syafei, D.I., Arum, M., Handoko, E., Kurniawan, C. & Asali, M.R. (2019). Preparation and Characterization of Seaweed Based Bioplastic Blended with Polysaccharides Derived from Various Seeds of Avocado, Jackfruit and Durian. *Journal of Physics: Conference Series*, 1402(5), p.055097. doi: 10.1088/1742-6596/1402/5/055097
- Zhao, J., Ran, W., Teng, J., Liu, Y., Liu, H., Yin, X., Cao, R. & Wang, Q. (2018). Microplastic pollution in sediments from the Bohai Sea and the Yellow Sea, China. *Science of the Total Environment*, 640, 637–645. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.346