

BAB IV PEMBAHASAN

4.1 Sifat-sifat Mekanis/*Mechanical Properties* Biofilm Komposit

Tujuan penelitian ini adalah melakukan polimer *blending* yang merupakan metode yang paling efektif untuk menciptakan material polimer baru dengan sifat-sifat yang diinginkan yang lebih baik dibandingkan dengan material penyusunnya. Dalam hal ini, kita akan melakukan *hybrid polymer blending*, yaitu dengan menggabungkan *bio-polymer* yaitu Kitosan dan *synthetic polymer* (yang bersifat *biodegradable*) yaitu Poli Vinil Alkohol (PVA).

Hasil sintesis biofilm komposit Kitosan/PVA yang telah diperoleh akan dilakukan pengujian terhadap sifat-sifat mekanis/*mechanical properties* untuk mengetahui pengaruh perbedaan pelarut yaitu asam sitrat dan asam asetat pada rasio kitosan/PVA sebesar 0/100, 40/60, 60/40, 80/20 dan 100/0 dan mengetahui rasio kitosan/PVA yang paling optimum. Selanjutnya akan dilakukan pengujian terhadap pengaruh penambahan *nano filler* yaitu SiO₂ nano partikel dan *Cellulose Nano Crystal (CNC)* sebagai *reinforcement*/penguat kepada biofilm kitosan/PVA dengan nilai TS (kuat tarik) optimum. Hasil sintesis biofilm yang akan dilakukan pengujian diberikan pada gambar 4.1 di bawah.



Gambar 4. 1 Biofilm Komposit Ki/PVA hasil sintesis

Sifat mekanis yang akan diuji pada penelitian ini meliputi kuat tarik (*tensile strength/TS*), fleksibilitas (*elongation break/EB*) dan elastisitas (*modulu elastic/modulus young/MY*). TS dinyatakan dalam satuan MPa (N/mm²) dan dihitung dengan membagi *load* maksimum (N) dengan luas penampang awal (mm²) sampel, sedangkan EB dihitung sebagai rasio dari panjang akhir sampel pada titik

sobek dengan panjang sampel awal dalam satuan persen (%). Gambar sampel penelitian pada saat diuji sifat mekanisnya diberikan di bawah ini.



Gambar 4. 2 (a) Pada waktu awal sampel biofilm ditarik (b) Pada waktu sampel biofilm mulai sobek



Gambar 4. 3 Biofilm hasil pengujian dengan *Universal Testing Machine* (UTM) Shimadzu AGS-X series 5 kn dan standart ASTM d882 (ASTM 1995) di Lab. Biomaterial LIPI Cibinong

Kekuatan tarik (TS) adalah gaya tarik maksimum yang dapat ditahan oleh biofilm selama pengukuran berlangsung. Kekuatan tarik dipengaruhi oleh proses penataan ulang ikatan di dalam matriks biofilm yang berubah dengan penambahan polimer

blending, filler atau *plasticizer* selama proses sintesis biofilm komposit. Sedangkan fleksibilitas atau persenpemanjangan (EB) saat sobek merupakan perubahan panjang maksimum biofilm sebelum sobek. Berlawanan dengan itu, elastisitas (*modulus young*) akan semakin menurun seiring dengan meningkatnya nilai persen pemanjangan (EB).

4.1.1 Biofilm Komposit Kitosan/PVA Tanpa Filler

Pada umumnya kitosan larut di dalam larutan asam seperti HCl dan beberapa asam organik seperti asam formiat/asam format, asam asetat, asam butirat (asam butanoat), asam maleat (asam butenadioat), asam sitrat, asam laktat, asam propionat/asam propanoat dan asam suksinat (asam butanadioat). Akan tetapi asam asetat yang paling sering digunakan.

Nilai TS dan EB dalam biofilm kitosan berkaitan secara mendasar dengan gaya kohesi internal, berat molekul, tipe pelarut dan kehadiran *plasticizer*. Beberapa penelitian menyebutkan bahwa sifat mekanis biofilm kitosan yang berubah sesuai dengan tipe pelarut asam yang digunakan, disebabkan oleh interaksi antara molekul kitosan dan asam yang dapat mengakibatkan densitas *junction* dan pembatasan topologi (J. Li, 2008).

Dalam larutan kitosan, penataulangan (konformasi) rantai bergantung pada ion NH_3^+ , sehingga sebagai polielektrolit kationik fleksibilitas rantai pada kitosan juga sensitif terhadap tipe dari *counterion* nya (dalam hal ini ion dari asam organik sebagai pelarutnya) (Qiao et al., 2021). Dalam penelitian ini akan diamati juga perbedaan sifat fisika kimia dan mekanis dari biofilm komposit dalam pelarut asam organik yang berbeda yaitu asam asetat dan asam sitrat sebagai *counterion* nya.

Hasil biofilm komposit tanpa *filler* yang dilarutkan di dalam asam asetat secara fisik nampak lebih homogen dan keras jika dibandingkan dengan biofilm yang dilarutkan di dalam asam sitrat. Hal ini disebabkan oleh struktur agregasinya yang berbeda. Biofilm kitosan di dalam asam asetat menunjukkan struktur yang lebih

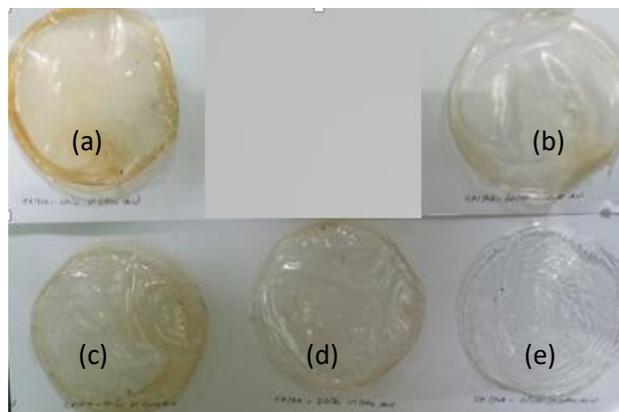
bersifat kristalin dibanding dalam asam sitrat yang bersifat amorf. Hal ini dapat dilihat juga dari hasil SEM biofilm komposit di dalam asam sitrat, tampak morfologi biofilm yang kurang terintegrasi dan kurang homogen.

Struktur amorf dan kristalin ini juga bisa dipengaruhi oleh suhu transisi gelas (T_g) polimer dalam pelarut yang berbeda, di mana kitosan dalam asam asetat memiliki T_g sekitar $54\text{ }^\circ\text{C}$ sedangkan dalam asam sitrat sekitar $18\text{ }^\circ\text{C}$. Suhu transisi ini mempengaruhi penataan struktur molekul kitosan dalam pelarut. Jika suhu sintesis berada di atas T_g maka biofilm cenderung membentuk struktur seperti karet (*rubberlike behavior*), sedangkan polimer cenderung akan membentuk struktur kristal yang lebih padat (*glassy*) pada suhu sintesis di bawah T_g (Qiao et al., 2021). Karena suhu sintesis biofilm komposit kitosan/PVA dilakukan pada suhu kamar (tanpa pemanasan), maka untuk biofilm komposit di dalam asetat membentuk struktur lebih rapat seperti kristal dan biofilm komposit di dalam asam sitrat membentuk struktur seperti *rubber*/karet. Namun pada penelitian kali ini tidak dilakukan pengamatan dengan menggunakan XRD untuk memperkuat teori di atas, sehingga disarankan dalam penelitian berikutnya dilakukan pengecekan pembentukan kristal film komposit dengan menggunakan XRD.

Kekuatan asam dalam asam sitrat dan asam asetat juga berperan terhadap sintesis biofilm komposit kitosan/Pva terutama dalam meningkatkan sifat-sifat mekanisnya. Keasaman dari suatu senyawa organik ditentukan oleh nilai pK_a dari senyawa tersebut. Asam asetat bersifat lebih asam dibandingkan dengan asam sitrat karena memiliki nilai pK_a yang lebih kecil yaitu 4,7 sementara nilai pK_a asam sitrat masing-masing 3,13 ; 4,76 dan 6,4. Semakin kecil nilai pK_a dalam senyawa organik, sehingga semakin tinggi tingkat keasamannya dan semakin banyak ion H^+ yang akan bereaksi dengan kitosan untuk membentuk ikatan hidrogen dan ionik di dalam molekul kitosan. Dalam penelitian ini pengecekan pH kitosan di dalam asam asetat dan asam sitrat memang tidak dilakukan, akan tetapi dengan konsentrasi asam organik keduanya sebesar 0,1 M dan nilai pK_a asam asetat lebih kecil dibandingkan dengan asam sitrat maka pH asam asetat lebih kecil dibandingkan dengan pH asam sitrat. Akan tetapi pengecekan pH bisa dilakukan sebagai saran dalam penelitian berikutnya.

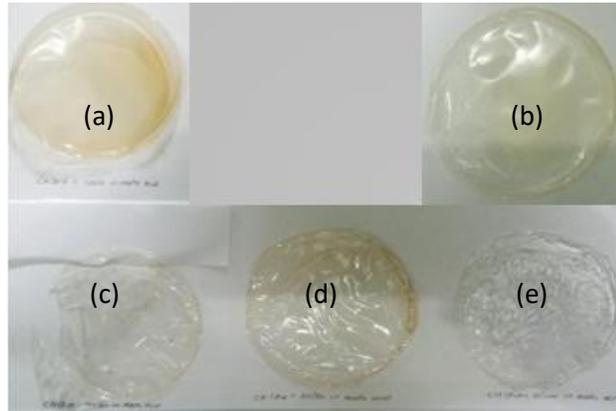
Biofilm komposit kitosan/PVA hasil sintesis memiliki ketebalan yang bervariasi. Semakin besar rasio penambahan PVA maka ketebalan biofilm semakin bertambah, sementara kenampakan secara fisik biofilm komposit kitosan/PVA terlihat transparan, semakin besar rasio PVA maka biofilm semakin bening tidak berwarna, hal ini dapat dilihat pada gambar 4.3 dan 4.4.

Penambahan PVA yang bersifat termoplastis dapat meningkatkan sifat-sifat mekanis biofilm. Jika dibandingkan dengan biofilm kitosan murni, nilai kuat tarik dan fleksibilitasnya semakin besar sejalan dengan bertambahnya rasio penambahan PVA, namun modulus elastisitasnya berkurang. Pada reaksi antara kitosan dan PVA terjadi pembentukan ikatan hidrogen antara gugus hidroksil PVA dengan gugus karbonil dari amida hasil reaksi antara kitosan dan pelarut asamnya. Selain ikatan ini, PVA yang memiliki peran sebagai IPN (*Interpenetrating network*) akan mengisi rongga hidrogel sehingga strukturnya menjadi lebih rapat (Piluharto et al., 2017). Dengan demikian, secara kualitatif terjadi ikatan kimia dan penataan rantai yang akan menyebabkan kuat tarik yang meningkat jika dibandingkan dengan biofilm kitosan murni. Hal ini pulalah yang menyebabkan ketebalan biofilm semakin bertambah seiring dengan bertambahnya rasio PVA dalam komposit biofilm. Sejalan dengan kuat tarik (TS) nilai fleksibilitas (EB) juga cenderung mengalami peningkatan sejalan dengan bertambahnya rasio PVA. Perbandingan secara fisik biofilm komposit kitosan/PVA pada rasio uji dengan pelarut asam sitrat dan asam setat diberikan pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 4 Biofilm komposit Ki/PVA tanpa *filler* di dalam pelarut asam sitrat

Keterangan Gambar 4.4 : (a) Ki/PVA : 100/0; (b) Ki/PVA : 80/20; (c) Ki/PVA : 60/40; (d) Ki/PVA : 40/60; (e) Ki/PVA : 0/100



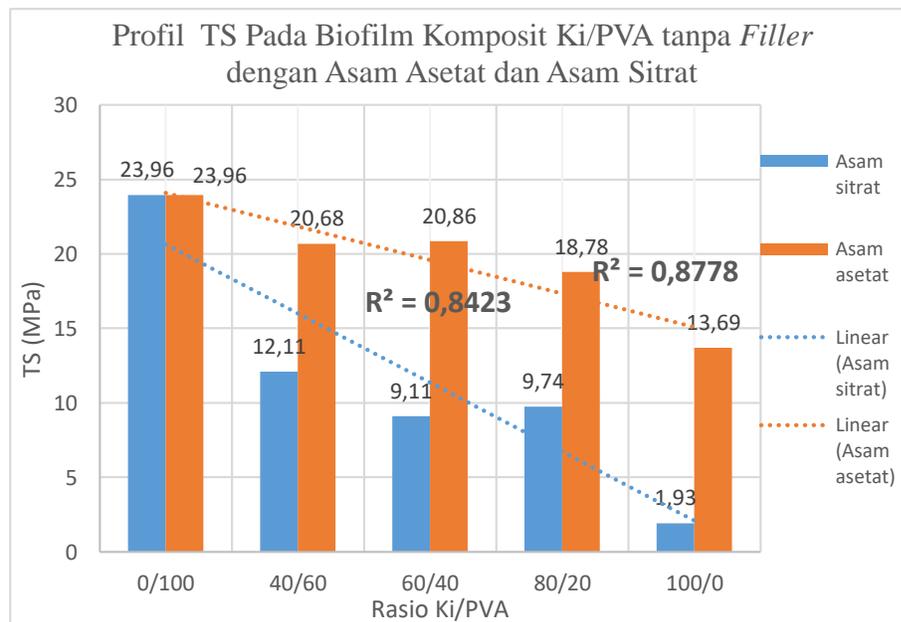
Gambar 4. 5 Biofilm komposit Ki/PVA tanpa *filler* dalam pelarut asam asetat

Keterangan Gambar 4.5 : (a) Ki/PVA : 100/0; (b) Ki/PVA : 80/20; (c) Ki/PVA : 60/40; (d) Ki/PVA : 40/60; (e) Ki/PVA : 0/100

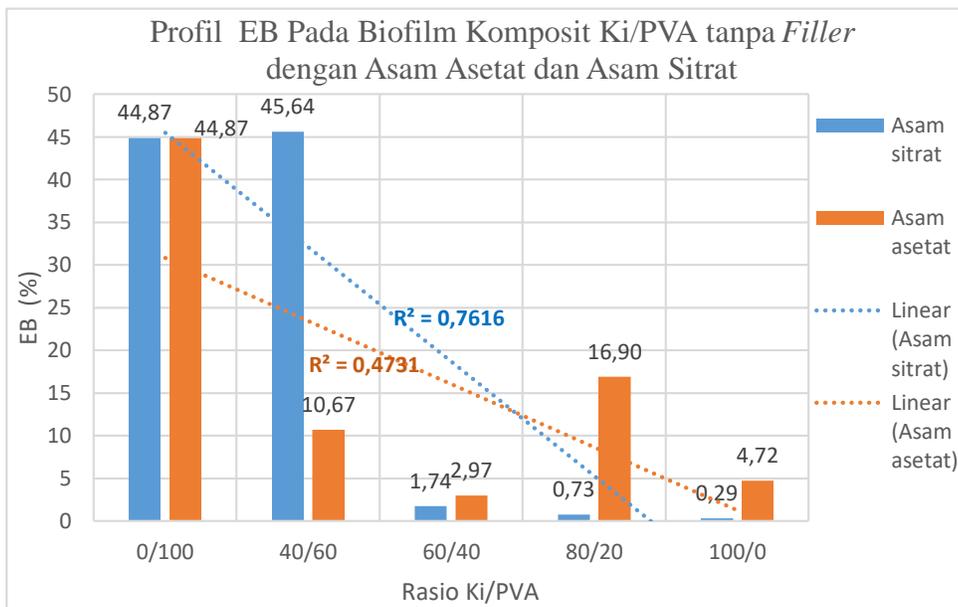
Biofilm komposit dengan pelarut asam sitrat lebih mudah sobek dibandingkan dengan asam asetat untuk semua rasio kitosan/PVA. Hal ini disebabkan oleh nilai kuat tarik yang berbeda, dimana untuk asam sitrat nilai kuat tarik (TS) lebih kecil dari biofilm dengan asam asetat. Fleksibilitas (EB) untuk biofilm dalam asam asetat juga lebih besar dibandingkan dengan asam sitrat sehingga biofilm tidak mudah sobek, sementara nilai elastisitas biofilm (MY) akan menurun sejalan dengan meningkatnya fleksibilitas biofilm. Hasil pengujian sifat-sifat mekanis yang dianalisa yang meliputi kuat tarik (*Tensile Strength/TS*), Fleksibilitas (*Elongation break/EB*) dan *Modulus Young* (MY) disajikan pada Tabel dan Grafik berikut.

Rasio Ki/PVA	Dalam Asam sitrat(0,1 M)			Dalam Asam asetat (0,1 M)		
	TS (N/mm ²)	EB (%)	MY (10 ³ MPa)	TS (N/mm ²)	EB (%)	MY (10 ³ MPa)
100/0	1,93	0,29	1,86	13,69	4,72	1,30
80/20	9,74	0,73	1,54	18,78	16,9	0,71
60/40	9,11	1,74	0,56	20,86	2,97	0,24
40/60	12,11	45,64	0,25	20,68	10,67	0,30
0/100	23,96	44,87	0,12	23,96	44,87	0,12

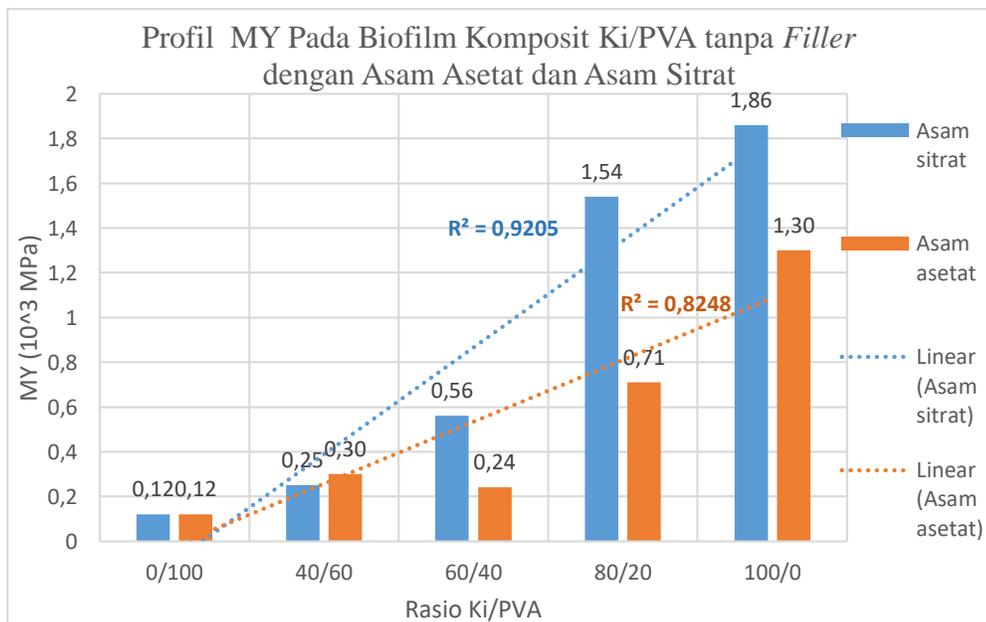
Tabel 4. 1 Data *Mechanical Properties* untuk Biofilm Komposit Ki/PVA tanpa *Filler*



Grafik 4. 1 Profil TS pada Biofilm Komposit Ki/PVA Tanpa *Filler*



Grafik 4. 2 Profil EB pada Biofilm Komposit Ki/PVA Tanpa *Filler*

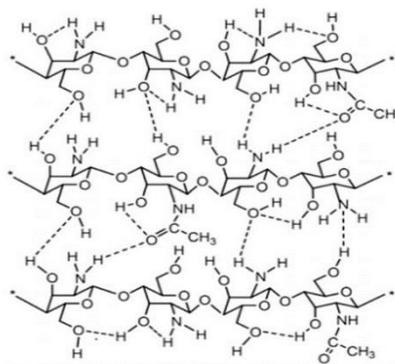


Grafik 4. 3 Profil MY pada Biofilm Komposit Ki/PVA Tanpa *Filler*

Dari Grafik 4.1 didapat nilai kuat tarik (TS) biofilm komposit yang dilarutkan di dalam asam asetat lebih tinggi sekitar 2 kali lipat dibandingkan di dalam asam sitrat pada rasio komposit (bukan pada komponen murni). Dan terjadi trend yang sama antara nilai kuat tarik (TS) dan fleksibilitas biofilm (EB), sementara nilai fleksibilitas dan elastisitas trend nya berlawanan. Semakin besar rasio kitosan maka nilai TS dan EB semakin menurun sementara MY nya meningkat. Jika dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya di dapatkan trend hasil yang sama untuk nilai TS , sementara nilai EB nya berbanding terbalik dengan nilai TS (Begin & Calsteren, 1999; Khan et al., 2012; S. Y. Park et al., 2000; Rhim et al., 1998).

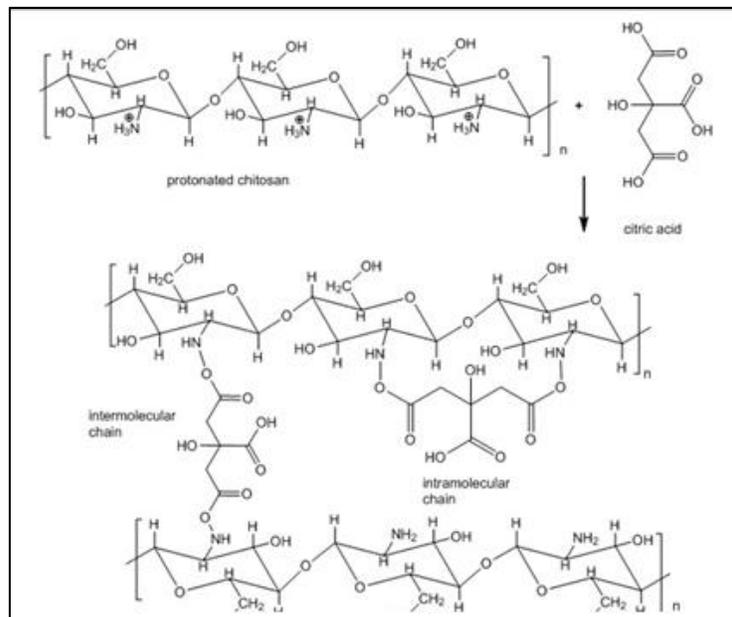
Alasan mengapa nilai TS komposit biofilm di dalam asam asetat lebih besar dibandingkan pada asam sitrat antara lain pertama berkaitan dengan struktur molekul biofilm komposit yang dibentuk, dimana reaksi asam asetat dengan kitosan akan membentuk dimer yang mengindikasikan ikatan intermolekuler antara gugus NH_3^+ yang terprotonasi dengan gugus CH_3COO^- dari asam asetat relatif lebih kuat , dengan struktur seperti ini kekuatan ikatan menjadi meningkat akibatnya kekuatan biofilm (TS) bertambah (S. Y. Park et al., 2000). Struktur dimer ini menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Park et all (1998) dengan menggunakan metode hamburan cahaya menyebabkan berat molekul kitosan dalam asam asetat lebih besar dibanding dengan asam organik lainnya termasuk asam sitrat (S. Park et al., 1998). TS dari biofilm kitosan akan meningkat sejalan dengan bertambahnya berat molekul kitosan dalam pelarut asam organiknya (Chen & Hwa, 1996; Nunthanid et al., 2001; S. Park et al., 2002b).

Yang kedua, berkaitan dengan interaksi molekul yang terjadi. Dibandingkan dengan ion asetat, ion-ion sitrat dapat berinteraksi lebih kuat dengan kitosan yang menyebabkan lepasnya ikatan-ikatan hidrogen intra dan intermolekular di dalam kitosan, dengan demikian kekuatan mekanisnya pun menurun (Qiao et al., 2021). Interaksi ikatan hidrogen intra dan intermolekular dalam kitosan dapat dilihat pada gambar di bawah.

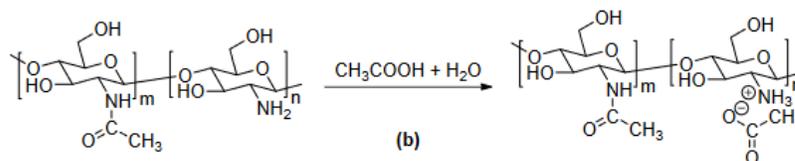


Gambar 4. 6 ikatan intra dan intermolekular dalam kitosan

Mekanisme reaksi terbentuknya ikatan antara kitosan dalam asam asetat dan asam sitrat diberikan pada gambar berikut.



Gambar 4. 7 Mekanisme Reaksi Kitosan dalam asam sitrat

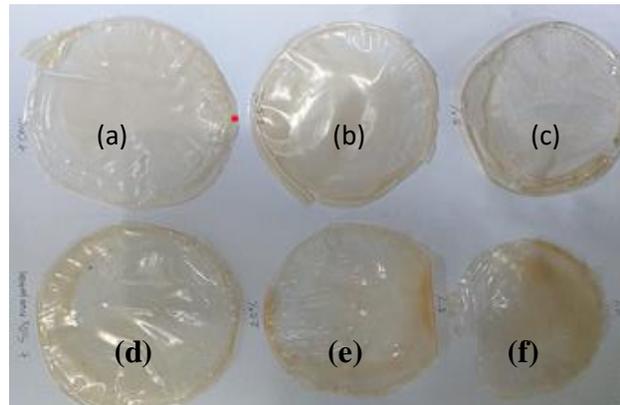


Gambar 4. 8 Mekanisme Reaksi Kitosan dalam asam asetat

Dari hasil pengujian sifat-sifat mekanis biofilm komposit tanpa *filler* ini, di dapatkan nilai optimum ada pada rasio kitosan/PVA 80/20 baik di dalam pelarut asam sitrat maupun dalam asam asetat. Pertimbangan pertama, dalam sintesis biofilm komposit kitosan dengan PVA sebagai polimer sintesis, kita mengharapkan formulasinya memiliki rasio kitosan yang lebih besar dibandingkan *material blending* dari polimer sintetisnya. Hal ini akan sangat menguntungkan baik dari sisi ekologi dan juga ekonomi. Kedua, kenaikan kuat tarik dari kitosan/PVA : 100/0 ke 80/20 paling signifikan jika dibandingkan dengan kenaikan pada rasio setelahnya di rasio pada komposit (bukan di material tunggal). Dengan kedua pertimbangan tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa rasio kitosan/PVA pada 80/20 adalah rasio yang paling optimum.

4.1.2 Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan *Filler* di dalam Asam Sitrat

Hasil sintesis biofilm komposit kitosan/PVA dengan *filler* CNC dan SiO₂ di dalam asam sitrat sebagai pelarut dan *crosslinker* sekaligus diberikan pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 9 Biofilm komposit dengan *filler* CNC dan SiO₂ dalam pelarut asam sitrat

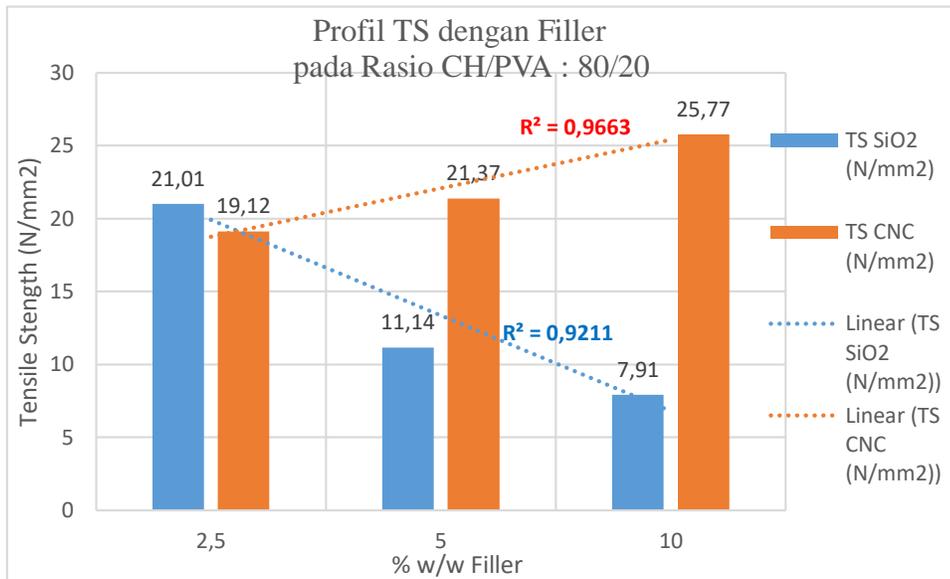
Keterangan Gambar 4.9 Biofilm Komposit Ki/PVA : 80/20 dalam asam sitrat dengan penambahan (a) 2,5% CNC; (b) 5% CNC ; (c) 10% CNC; (d) 2,5% SiO₂ NPs; (e) 5% SiO₂ NPs; (f) 10% SiO₂ NPs.

Di dalam penelitian ini, setelah didapatkan rasio kitosan/PVA dengan nilai TS yang optimum yaitu di rasio kitosan/PVA = 80/20, maka dilakukan sintesis biofilm komposit kitosan/PVA dengan *filler* yaitu CNC (*Cellulose Nano Crystals*) dan SiO₂ nano partikel sebagai *reinforcement* untuk meningkatkan sifat mekanis dari biofilm komposit di dalam pelarut dan sekaligus diharapkan sebagai *crosslinker* di dalam asam sitrat 0,1 M. Hasil pengujian sifat-sifat mekanis biofilm komposit di dapatkan sebagai berikut :

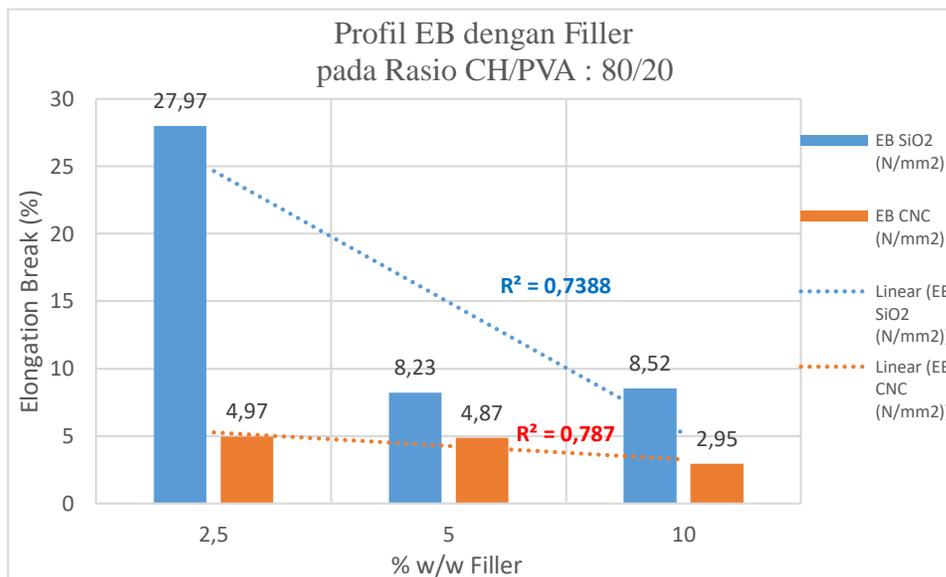
SiO ₂ (%)	CNC (%)	Gliserol (%)	TS (N/mm ²)	EB (%)	MY (10 ³ MPa)
0		10	9,74	0,73	1,54
2,5		10	21,01	27,97	0,87
5		10	11,14	8,23	0,76
10		10	7,91	8,52	0,2
	0	10	9,74	0,73	1,54
	2,5	10	19,12	4,97	1,57
	5	10	21,37	4,87	1,7
	10	10	25,77	2,95	3,19

Tabel 4. 2 Data *Mechanical Properties* untuk Biofilm Komposit Ki/PVA dengan *Filler*

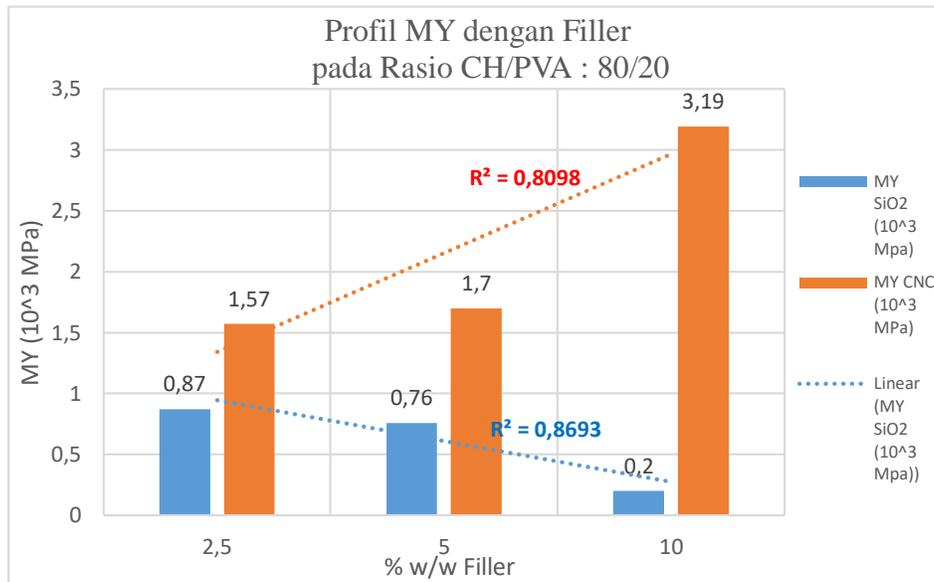
Pada Tabel 4.2 di atas penambahan *filler* baik CNC dan SiO₂ NP sebagai *reinforcement* terbukti dapat meningkatkan TS yang signifikan. Hasil pengujian Sifat-sifat mekanis dari biofilm komposit baik dari kuat tarik (TS), fleksibilitas (EB) dan elastisitas (MY) disajikan dalam grafik di bawah ini.



Grafik 4. 4 Profil TS pada Biofilm Komposit Ki/PVA dengan *Filler*



Grafik 4. 5 Profil EB pada Biofilm Komposit Ki/PVA dengan *Filler*



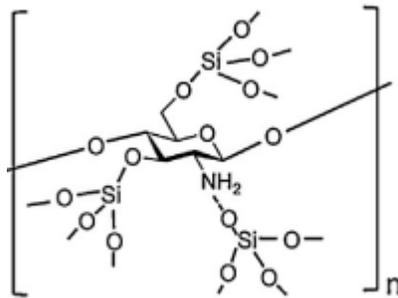
Grafik 4. 6 Profil MY pada Biofilm Komposit Ki/PVA dengan *Filler*

1) *Filler SiO₂ Nanopartikel (SiO₂ NP)*

Nilai TS untuk biofilm komposit kitosan/PVA tanpa SiO₂ NP dari 9,74 MPa menjadi 21,01; 11,14 dan 7,91 MPa pada penambahan 2,5; 5 dan 10% SiO₂ NP secara berturut-turut. Terjadi kenaikan TS pada penambahan SiO₂ sebesar 2,5% kemudian penurunan dengan penambahan SiO₂ sebesar 5% dan 10%. Hal ini serupa dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh S. Tang et al (2008) yang melakukan sintesis komposit biofilm Pati jagung/PVA dengan rasio 6/4 dan penambahan SiO₂ 0,5 hingga 5% w/w serta gliserol 2,5% w/w (Tang et al., 2008). Dari hasil penelitian tersebut didapatkan bahwa penambahan SiO₂ sebesar 0,5, 1; 1,5; 2 dan 2,5% w/w pada mulanya dapat meningkatkan kekuatan mekanis biofilm tetapi pada titik dengan konsentrasi lebih dari 2,5 hingga 5% w/w SiO₂ NP, kekuatan mekanisnya perlahan menurun meski tetap lebih besar dari biofilm komposit tanpa penambahan SiO₂ NP. Dalam penelitian

tersebut, nilai TS sebelum penambahan SiO₂ sebesar 9,03 MPa dan nilai maksimumnya sebesar 15,0 MPa dengan 2,5% w/w SiO₂. Pada penelitian tesis saya, nilai TS maksimum sebesar 21,01 MPa dicapai juga pada konsentrasi SiO₂ NP sebesar 2,5% w/w lalu menurun bahkan pada konsentrasi 10% w/w SiO₂ NP nilai TS nya lebih kecil dari TS tanpa SiO₂ NP. Untuk nilai fleksibilitas (EB) memiliki *trend* yang sama dengan penelitian S Tang et al (2008) yaitu nilai EB menurun sejalan dengan bertambahnya konsentrasi (%) SiO₂, namun nilai EB tanpa *filler* SiO₂ paling rendah yaitu 0,73% jauh di bawah nilai EB pada penambahan 10% w/w SiO₂ yaitu 8,52 %.

Meningkatnya TS dan EB pada biofilm komposit dengan SiO₂ NP dibandingkan dengan biofilm komposit tanpa SiO₂ bisa disebabkan kehadiran gugus silanol dalam jumlah yang banyak dalam struktur SiO₂, hal ini memberi sumbangan terhadap pembentukan ikatan hidrogen yang menyebabkan gaya antar muka di dalam matriks yang lebih kuat dan ikatan hidrogen dalam sistem komposit (Kariminejad et al., 2021). Struktur kitosan dengan SiO₂ diberikan pada Gambar di bawah ini.



Gambar 4. 10 Struktur Molekul Kitosan dengan SiO₂

Kecenderungan trend TS dan MY yang naik dan kemudian menurun pada biofilm komposit kitosan/SiO₂ juga dilaporkan oleh M.Y Ismail et al (2019). Pada penambahan 5% SiO₂ nano, nilai TS dan MY naik cukup signifikan, tetapi kemudian menurun pada penambahan 10 dan 20% SiO₂ ke dalam matriks. Kenaikan TS dan EB (dibandingkan dengan biofilm komposit kitosan/PVA tanpa *filler*) pada penambahan sedikit SiO₂ (2,5% w/w dari massa kering kitosan/PVA) dapat disebabkan oleh kemampuan deformasi matriks yang menurun, tetapi pada jumlah SiO₂ NP yang bertambah nilai TS dan EB menurun kemungkinan disebabkan oleh aglomerasi dan ketidakhomogenan jaringan matriks dengan *filler* SiO₂. Fenomena aglomerasi bisa dimungkinkan terjadi karena makin renggangnya antar partikel SiO₂ sehingga meningkatkan faktor agregasi (ikatan Van der Waals) dan menurunkan faktor dispersi (ikatan ionik dan tolakan *steric*) yang kemudian menyebabkan pembalikan aglomerasi dan membuat nilai TS dan MY menurun (Ismail et al., 2019).

Meskipun pada umumnya nanopartikel anorganik seperti SiO₂ dapat terdispersi efektif ke dalam matriks polimer organik seperti kitosan yang disebabkan oleh luasnya area permukaan partikel nano sehingga dapat meningkatkan sifat-sifat mekanis dari kitosan akan tetapi untuk mendispersikan SiO₂ NP secara homogen agar tidak membentuk aglomerat membutuhkan pre treatment yang cukup kompleks. Ditambah lagi sifat SiO₂ sebagai material hidrofilik bersifat *incompatible* (tidak cocok) dengan polimer hidrofobik, sebagai akibatnya interaksi *filler* dan polimer jenis ini akan menyebabkan *cluster-cluster* partikel yang longgar bisa terbentuk dalam komposit sehingga sifat-sifat mekanis biofilm justru lebih jelek dari material original nya.

Sementara untuk memecah aglomerat sendiri meski bisa dikerjakan dengan mengacu pada beberapa penelitian, akan tetapi metode-metode tersebut melibatkan prosedur proses yang kompleks, kondisi-kondisi khusus dan biaya yang tinggi pada skala laboratorium (Ruan et al., 2004).

Pretreatment nano SiO₂ dengan proses polimerisasi graft dengan bantuan *ball milling* telah dilakukan untuk membentuk *filler* yang lebih efektif meningkatkan sifat mekanis dari komposit kopolimer blok etylen-propilen yang dilakukan oleh Ruan et al (2004). Dalam penelitiannya, pretreatment SiO₂ NPs dapat meningkatkan dispersitas nano silica ke dalam matriks sehingga dapat terus meningkatkan kekuatan biofilm meskipun konsentrasi SiO₂ terus meningkat hingga 2,5%. Berbeda dengan biofilm komposit yang tanpa treatment, dimana pada konsentrasi SiO₂ NPs lebih dari 1% nilai TS menurun.

Permukaan biofilm komposit kitosan/PVA dengan SiO₂ NP terlihat lebih kasar jika dibandingkan dengan biofilm komposit dengan CNC yang lebih halus. Meski tidak dilakukan pengujian morfologi biofilm untuk mengetahui lebih detail mengenai fenomena ini, akan tetapi hal serupa juga ditemukan dalam penelitian MY. Ismail et al (2019) yang dengan biofilm komposit kitosan/CNF/SiO₂ NP. Hasil FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) menunjukkan partikel SiO₂ nano cenderung membentuk gumpalan (agglomerasi) dalam struktur *hybridnya*. Agregat ini dikelilingi kitosan matriks sehingga membentuk permukaan biofilm yang kasar dan tidak homogen jika dibandingkan biofilm kitosan tanpa filler SiO₂ NP (Ismail et al., 2019).

2) *Filler Cellulose Nano Crystal (CNC)*

Biofilm komposit kitosan/PVA yang di *reinforcing* dengan CNC menunjukkan peningkatan sifat-sifat mekanis yang signifikan dibanding dengan biofilm kitosan murni atau biofilm kitosan/PVA dengan rasio 80/20 tanpa CNC. TS mengalami peningkatan hampir 10X lipat dari biofilm kitosan murni dan hampir 2x lipat untuk biofilm kitosan/PVA tanpa CNC jika dibandingkan dengan biofilm yang diberi CNC 2,5%. Fleksibilitas /Persen pemajangann (EB) yang lebih tinggi juga di dapatkan pada penambahan 2,5% CNC pada matriks biofilm jika dibandingkan dengan biofilm kitosan murni atau biofilm kitosan/PVA : 80/20 tanpa penambahan CNC, yaitu masing-masing sebesar 2,5x dan 17x . Sementara nilai MY yang menunjukkan kekakuan biofilm menurun dari $1,87 \times 10^3$ MPa pada biofilm kitosan murni menjadi $1,54 \times 10^3$ MPa pada biofilm komposit kitosan/PVA dan perlahan naik ke $1,57 \times 10^3$ MPa pada biofilm komposit kitosan/PVA dengan 2,5% CNC.

Semakin besar CNC yang diberikan maka semakin kuat sifat mekanis biofilm, dan terjadi *trend* kenaikan yang hampir linier dengan koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,9663 untuk TS. Ini artinya bahwa 96,63% dari data variasi % penambahan CNC sangat dekat menjelaskan keterkaitan dengan data TS nya. Trend kenaikan sifat mekanis yang sama juga telah dilaporkan oleh beberapa penelitian. Miri et al (2015) melakukan pengujian sifat mekanis meliputi TS, EB, MY dan *Toughness* (T) pada biofilm kitosan/PVA yang diberi filler CNC 0,5%, 2,5% dan 5 % w/w yang berasal dari ampas tebu dengan melalui proses hidrolisis dengan asam sulfat dan didapatkan hasil dengan trend yang sama. Dimana TS semakin meningkat sejalan dengan

bertambahnya CNC jika dibandingkan dengan biofilm kitosan murni dan kitosan/PVA tanpa CNC. Nilai TS naik hingga 77% dan nilai MY naik hingga 105% dengan penambahan 5% w/w CNC jika dibandingkan dengan biofilm kitosan/PVA saja. Hal ini menunjukkan biofilm secara mekanis mengalami peningkatan kekuatan. Sementara nilai EB, penambahan CNC menyebabkan penurunan nilai dari 38% menjadi 30% dibandingkan tanpa penambahan. Hal ini menunjukkan efek penambahan CNC menyebabkan secara mekanis biofilm lebih fleksibel. Efek sinergis ini menandakan dispersi yang homogen dan interaksi antarmuka yang sesuai antara CNC dan matriks polimer yang menjadi hal utama dalam meningkatkan sifat komposit biofilm (Miri et al., 2015) .

Penguatan sifat mekanis juga dilaporkan oleh Wardhono et al (2019) yang melakukan sintesis *edible* biofilm berbasis emulsi *oil in water* (o/w) dengan menggunakan Kitosan nano partikel/beeswax dan CNC 2,5% serta penambahan gliserol sebagai *plasticizer*. Penambahan 2,5% w/w CNC meningkatkan kekuatan biofilm sebesar 32% dan fleksibilitas sebesar 170% dibandingkan biofilm kitosan murni. Peningkatan sifat-sifat mekanis dari komposit matriks ini disebabkan oleh aspek rasio (panjang/diameter) CNC sebagai nano filler yang besar, sehingga membentuk interkoneksi antara CNC yang terdispersi ke dalam amino kitosan melalui ikatan hidrogen yang dapat memaksimalkan gaya adhesi antarmuka antara CNC dan molekul kitosan (Wardhono et al., 2019).

Penambahan CNC sebagai material *reinforcement filler* pada biofilm komposit kitosan/PVA melebihi 5% w/w dengan hasil pengujian *mechanical properties* yang

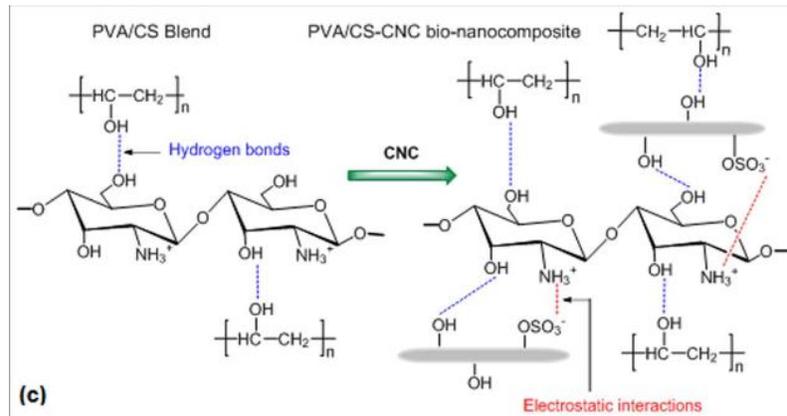
berbeda pernah dilaporkan oleh Khan et al (2012). Persen penambahan CNC lebih luas diberikan yaitu pada konsentrasi 1,3,5 dan 10% lalu dibandingkan dengan biofilm komposit murni. Hasil yang didapat menunjukkan terjadi kenaikan TS pada penambahan CNC sebesar 1,3 dan 5% dibandingkan dengan biofilm kitosan murni. Akan tetapi pada konsentrasi 10% CNC, TS menjadi datar. Faktor interaksi ionik dari gugus sulfat anionik dari CNC dengan gugus amina kationik dari kitosan, transfer tekanan yang efektif pada daerah antarmuka CNC dan permukaan polimer serta interaksi polimer-CNC yang sesuai menjadi penyebab bertambahnya kekuatan mekanis biofilm sehingga grafik naik. Akan tetapi setelah 5% nilai TS cenderung datar. Hal ini bisa disebabkan ada sebuah “batasan” efektivitas dispersi CNC ke dalam matriks kitosan pada konsentrasi *filler* tertentu. Di atas nilai batas ini akan berpotensi terbentuknya agregat partikel CNC sehingga penambahan CNC tidak bisa lagi meningkatkan sifat mekanisnya (Khan et al., 2012).

Tetapi ada hal yang menarik pada penelitian yang telah dilaporkan oleh Li, Zhou dan Zhang (2009). Dalam penelitiannya, dengan penambahan 15-20% CNC ke dalam matriks kitosan dapat meningkatkan kenaikan TS hingga 41%. Hal ini disebabkan karena CNC yang digunakan berukuran panjang 400 nm dan lebar 24 nm yang artinya lebih besar sekitar 4x lipat dari ukuran CNC yang digunakan dalam penelitian Khan et al yang berukuran panjang 110 nm dan lebar 5-10 nm. Ukuran CNC ini berkaitan dengan ambang perkolasi yang bisa menaikkan kekuatan biofilm tersebut (Q. Li et al., 2009).

Biofilm komposit Kitosan/PVA dengan nilai TS terbaik ketika CNC yang ditambahkan sebesar 10%, kita mengasumsikan bahwa dengan komposisi seperti ini perkolasi jaringan dengan kontribusi ikatan-ikatan yang terjadi dan tegangan antarmuka masih bisa meningkatkan kekuatan mekanis biofilm nya, akan tetapi trend kenaikan TS belum tentu bisa didapat saat konsentrasi CNC ditambahkan, dalam hal ini perlu penelitian lebih lanjut. Ukuran partikel CNC yang digunakan juga berpengaruh terhadap kekuatan biofilm sehingga kedua hal ini bisa menjadi bahan pertimbangan dalam sintesis biofilm komposit dengan CNC berikutnya.

Kenaikan MY yang sangat signifikan terjadi pada penambahan 10% CNC, yaitu sebesar $3,19 \times 10^3$ MPa, nilai ini menyebabkan biofilm lebih kaku strukturnya. Menurut Yadav et al keadaan ini dimungkinkan terjadi akibat CNC pada biofilm ini tidak terdispersi dengan baik (Yadav et al., 2020), dalam hasil karakterisasi dengan menggunakan SEM terdapat bagian yang kurang terintegrasi jadi hal di atas dimungkinkan terjadi.

Peningkatan yang signifikan dari nilai TS ini disebabkan oleh terbentuknya banyak jaringan ikatan ion dan hidrogen antara matriks kitosan/PVA dengan CNC Seperti diketahui bahwa baik kitosan/PVA maupun CNC memiliki banyak gugus aktif hidroksil dan amina yang memberikan kemungkinan ikatan hidrogen dan ion yang banyak. Ikatan yang terjadi pada kitosan/PVA dengan CNC diberikan pada Gambar di bawah.



Gambar 4. 11 Ikatan yang terjadi pada Pembentukan Biofilm Kitosan/PVA dan CNC

Secara keseluruhan dalam penelitian ini *filler* CNC terdispersi lebih homogen dengan matriks kitosan/PVA dibanding dengan SiO₂ NP sehingga menyebabkan permukaan biofilm terlihat lebih rata dan halus serta sifat-sifat mekanis yang lebih baik.

3) Efek Gliserol sebagai *Plasticizer*

Dalam penelitian ini penambahan gliserol sebagai *plasticizer* dilakukan hanya 1 konsentrasi yaitu 10% w/w, jadi analisa yang diberikan bukan efek variasi penambahan gliserol terhadap perubahan sifat-sifat mekanis biofilm tetapi kepada efek penambahan gliserol 10% terhadap sifat-sifat mekanis biofilm nya dibandingkan dengan biofilm kitosan murni secara teoritis dibandingkan hasil eksperimen.

Biofilm kitosan murni bersifat kaku, mudah sobek dan rapuh. Hal ini disebabkan oleh banyaknya ikatan hidrogen inter dan intramolekular yang sangat banyak yang menyebabkan rantai makromolekul kitosan menjadi sangat terbatas bergerak. Kehadiran gliserol dalam matriks kitosan melemahkan ikatan intra dan juga intermolekularnya sehingga menyebabkan biofilm lebih fleksibel sehingga dapat

meningkatkan EB nya. Fleksibilitas yang tinggi diharapkan dapat mendukung aplikasi biofilm dalam menyesuaikan bentuk produk terkemas.

Ukuran molekul *plasticizer* yang lebih kecil juga menyebabkannya dapat menerobos masuk ke dalam ruang antara molekul-molekul di dalam rantai polimer, sehingga menurunkan kekuatan ikatan hidrogen antara molekul dan akhirnya menguatkan gerakan molekul tersebut. Pengelupasan biofilm dengan gliserol lebih mudah dilakukan jika dibandingkan dengan biofilm kitosan murni yang jauh lebih sukar, hal ini disebabkan adanya ikatan yang kuat antara gliserol dengan material komposit biofilm.

Penelitian yang dilakukan oleh Tarique et al (2021) tentang efek penambahan gliserol terhadap sifat mekanis, termal dan sifat penghalang dari biopolimer pati ararut (*Maranta arundinacea*) di dapatkan efek 15, 30, 45% w/w gliserol yang signifikan terhadap penurunan kuat tarik (TS), dan kekakuan (MY) serta peningkatan nilai fleksibilitasnya. Pada penambahan 15, 30 dan 45% w/w gliserol ke dalam biopolimer pati, nilai kuat tarik biofilm menurun menjadi 9,14; 2,42 dan 1,95 MPa dari nilai 16,48 MPa pada biofilm pati murni. Sementara terjadi kenaikan nilai EB dari 2,49; 2,41; 46,62 dan 57, 33% berturut-turut untuk biofilm pati murni, pati dengan gliserol 15,30 dan 45% dan nilai MY atau kekakuan yang menurun mulai dari 1254,9; 620,79 dan 52,26 MPa dari mulai biofilm pati murni, biofilm pati dengan gliserol 15 dan 30% (Tarique et al., 2021).

4) Asam Sitrat Sebagai Pelarut dan

5) *Crosslinker*

Dalam biofilm komposit kitosan/PVA tanpa *filler*, kehadiran Asam sitrat berfungsi sebagai pelarut kitosan untuk dibandingkan efek pelarutnya dengan asam asetat yang sudah dikenal sebagai pelarut yang umum di dalam melarutkan kitosan karena interaksi molekularnya dapat meningkatkan sifat mekanis biofilm jika dibandingkan dengan asam organik lainnya termasuk asam sitrat. Efek pelarut asam asetat dan asam sitrat terhadap sifat-sifat mekanis biofilm komposit kitosan/PVA tanpa *filler* sudah dijelaskan pada sub bab sebelumnya.

Dalam sintesis biofilm komposit kitosan/PVA pada rasio optimum yaitu 80/20 dengan *filler* baik SiO₂ NP dan CNC dilakukan hanya di dalam asam sitrat. Selain untuk mengetahui perbedaan penambahan *filler* CNC dan SiO₂ terhadap sifat mekanis dan termalnya juga untuk mengetahui apakah terjadi *crosslinking* di dalam komposit biofilm tersebut. Terjadinya *crosslinking* tidak bisa diamati hanya dari perubahan sifat-sifat mekanis karena perlu dukungan data lain yang secara komprehensif dapat menunjukkan terjadinya ikatan silang di dalam sintesis biofilm. Data pendukung yang cukup baik untuk menentukan terjadinya *crosslinking* adalah data dari FTIR yang menunjukkan kemungkinan terbentuknya gugus fungsi, struktur ikatan dan struktur molekul yang baru sebagai hasil reaksi yang terjadi. Pembahasan dengan FTIR akan dijelaskan pada sub bab berikutnya.

Efek penambahan asam sitrat sebagai *crosslinker* pada beberapa penelitian yang dilaporkan oleh Lusiana et al (2016) dan Wu et al (2019) telah menguji efek asam

sitrat sebagai *crosslinker* yang dapat meningkatkan sifat mekanis biofilm dikarenakan mekanisme ikatan hidrogen dan ionik intermolekul yang menyebabkan struktur biofilm lebih kuat. Akan tetapi di dalam penelitian tersebut asam sitrat tidak digunakan sebagai pelarut kitosan atau dapat dikatakan tidak menggunakan asam organik tunggal, melainkan menggunakan asam asetat sebagai pelarut kitosan dan asam sitrat sebagai *crosslinker*.

Treatment pelarutan kitosan dikerjakan dengan asam asetat untuk membentuk polikationik dari gugus amina menjadi NH_3^+ sehingga kitosan memiliki banyak gugus aktif yang siap dilakukan ikatan baik dengan mekanisme ikatan ion maupun ikatan hidrogen dengan material *blending*, *filler* atau *plasticizernya* kemudian dilakukan penambahan *crosslinker* yaitu asam sitrat. Hal ini yang menyebabkan terjadinya kenaikan kekuatan biofilm dari biofilm komposit yang diuji (Wu et al., 2019), (Lusiana et al., 2016).

Dari hasil uji sifat-sifat mekanis biofilm komposit biofilm kitosan/PVA tanpa *filler* dengan asam sitrat dibandingkan dengan pelarut asam asetat sepertinya belum mampu meningkatkan sifat-sifat mekanis biofilm. Mungkin bisa terjadi reaksi ikatan silang (dapat dilihat dari spektrum FTIR munculnya serapan di 1710 cm^{-1} sebagai pita serapan khas dari gugus ester dari asam sitrat yang berikatan silang dengan kitosan), namun belum dapat diketahui seberapa banyak ikatan silang yang terbentuk untuk dapat meningkatkan kekuatan mekanis biofilm. Besar kemungkinan konsentrasi 0,1 M asam sitrat sepertinya masih kurang cukup untuk bereaksi sebagai pelarut sekaligus sebagai agen *crosslinker*, karena konsentrasi ini dibutuhkan untuk pertama

mengaktivasi gugus amina pada kitosan kemudian dibutuhkan selanjutnya sebagai *pengikat silang*, dengan demikian dibutuhkan konsentrasi asam sitrat yang lebih tinggi untuk cukup dapat meningkatkan fungsi crosslinkernya sehingga dapat meningkatkan sifat mekanis dari biofilm tersebut. Pada pelarutan kitosan dengan asam sitrat masih terbentuk sedikit kitosan yang tidak dapat terlarut saat disaring meskipun sudah diaduk semalaman. Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi asam sitrat sebesar 0,1 M masih belum dapat melarutkan sempurna kitosan. Saran dalam penelitian selanjutnya adalah meningkat konsentrasi asam sitrat yang digunakan untuk menguji apakah efek *crosslinking* nya bisa terjadi setelah fungsi pelarutan selesai.

Mekanisme *crosslinking* yang bisa terjadi antara kitosan/PVA dan asam sitrat sebagai *crosslinker* adalah secara fisik melalui interaksi ikatan hidrogen dan ionik dari gugus amina dari kitosan yang terprotonasi oleh asam lemah dari asam sitrat dan gugus hidroksil dari PVA dengan gugus karboksilat dari asam sitrat.

4.2 Analisa Gugus Fungsi dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

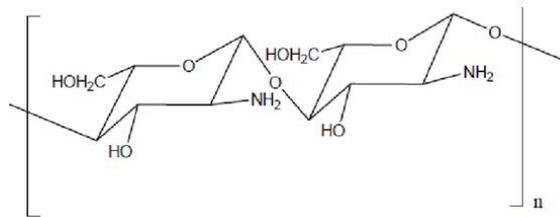
Analisa FTIR dilakukan dengan menggunakan Instrumen spektrofotometer FTIR Perkin Elmer 200 yang digunakan dalam merekam spektrum FT-IR dari sampel yang disiapkan dalam bilangan gelombang berkisar dari 4000 cm^{-1} hingga 450 cm^{-1} selama 64 pemindaian, dengan resolusi 2 cm^{-1} . Sampel yang di analisa dengan FTIR ditampilkan dalam tabel di bawah ini.

Sampel	Kitosan(%)	PVA (%)	Pelarut	Glyserol(%)	Filler (%)
1	0	100	Air	0	0
2	100	0	Asam asetat	0	0
3	80	20	Asam asetat	10	0
4	80	20	Asam sitrat	10	0
5	80	20	Asam sitrat	10	CNC(10)

Tabel 4.3 Sampel Biofilm yang dikarakterisasi dengan FTIR

4.2.1 Biofilm Kitosan dan PVA Murni

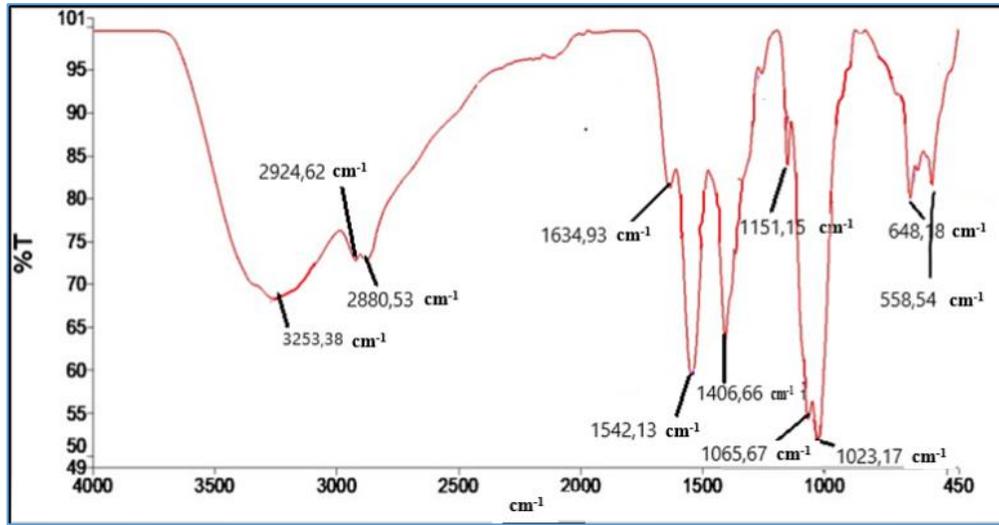
1) Biofilm Kitosan Murni



Gambar 4. 12 Struktur kimia Kitosan

Analisa FTIR utamanya memberikan informasi mengenai sifat-sifat fungsional yang berkaitan dengan gugus fungsi dan struktur dari biofilm komposit. Spektrum FTIR untuk biofilm kitosan murni hasil penelitian (Gambar 4.13) dibandingkan dengan beberapa jurnal diberikan pada Gambar 4.14. Pada biofilm kitosan murni hasil penelitian menunjukkan puncak-puncak gugus $-OH/N-H$ pada panjang gelombang $3253,38\text{ cm}^{-1}$ dan getaran lenturan teridentifikasi sebagai *doublets* pada $2924,62\text{ cm}^{-1}$ dan $2880,53\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $-CH$ alifatik. Puncak-puncak yang kuat juga diamatipada panjang gelombang $1634,93\text{ cm}^{-1}$, $1542,13\text{ cm}^{-1}$ dan $1406,66\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan kehadiran gugus $C=O$ lentur (dari ikatan amida sekunder yang diduga merupakan gugus asetil yang tidak terdeasetilasi karena deasetilasi yang terjadi pada kitin hampir tidak pernah selesai sehingga dalam kitosan masih ada gugus asetil yang terikat pada beberapa gugus N), gugus $-NH$ (*Primary amide*) yang

mengindikasikan gugus yang khas pada senyawa kitosan dan gugus CH₂ yang terdapat di luar siklik. . Pada bilangan gelombang 1065,67 cm⁻¹ dan 1023,17 cm⁻¹ mengindikasikan adanya gugus C-O asimetris yang berasal dari gugus C-O-C yang terikat pada cincin siklik yang terdapat pada senyawa kitosan.

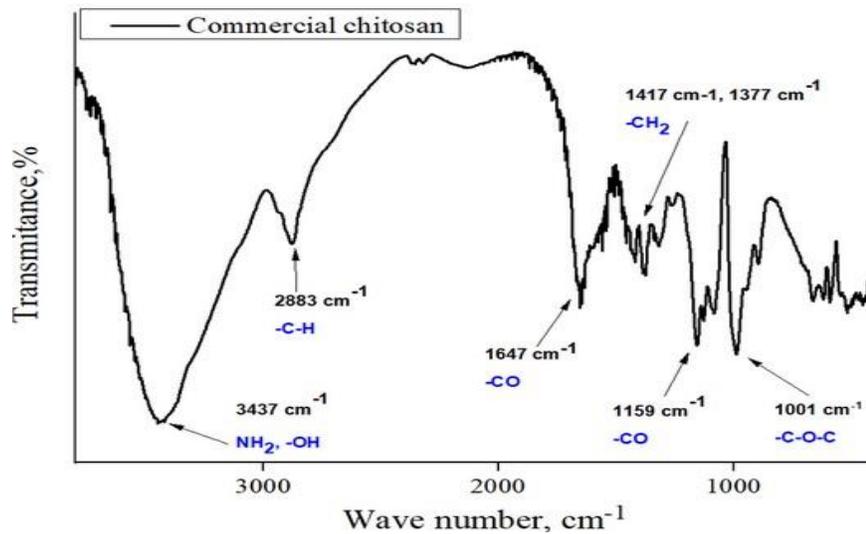


Gambar 4. 13 Spektrum FTIR untuk biofilm kitosan murni hasil penelitian

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Bentuk puncak	Intensitas	Dugaan struktur/ gugus fungsi
3253,38	Lebar	Kuat	Lentur O-H
2924,62	Tajam	Sedang	Lentur C-H
2880,53	Tajam	Sedang	Lentur C-H
1634,93	Tajam	Kuat	Lentur C=O
1542,13	Tajam	Kuat	Lentur N-H Primer
1406,66	Tajam	Kuat	Lentur CH ₂
1151,16	Tajam	Sedang	Lentur C-O
1065,67	Tajam	Kuat	Lentur C-O-C asimetris
1023,17	Tajam	Kuat	Lentur C-O-C asimetris
648,18	Tajam	Sedang	CH sakarida
558,54	Tajam	Sedang	CH sakarida

Tabel 4. 4 Spektrum FTIR untuk biofilm kitosan murni hasil penelitian

Hasil spektrum di atas mirip dengan spektrum kitosan pada jurnal referensi seperti pada Gambar 4.14 di bawah dengan bilangan gelombang seperti pada Tabel 4.5 yang diperoleh dari beberapa penelitian sebelumnya.



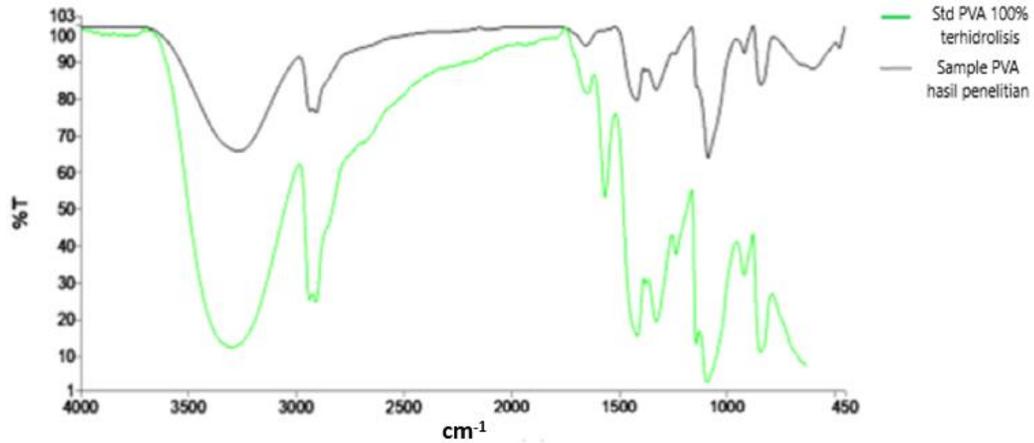
Gambar 4. 14 Spektrum FTIR untuk biofilm kitosan murni referensi

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) (Vijayalakshmi et al., 2016)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) (Wafiroh et al., 2017)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) (Naghavi Alhosseini et al., 2012)
OH lentur dan NH lentur	3454,75	3442	3447
CH alifatik lentur di CH ₂	2923,08	2919	2947
C=O dalam amida sekunder	1628,87	1654	1640
NH tekuk	1540,02	1560	
CH ₂ lentur	1421,52	1419	1417
C-O lentur			1081,1122
Struktur sakarida (unit pengulangan kitosan)			550 -800

Tabel 4. 5 Bilangan Gelombang Spektrum FTIR Untuk Kitosan Murni dari beberapa penelitian

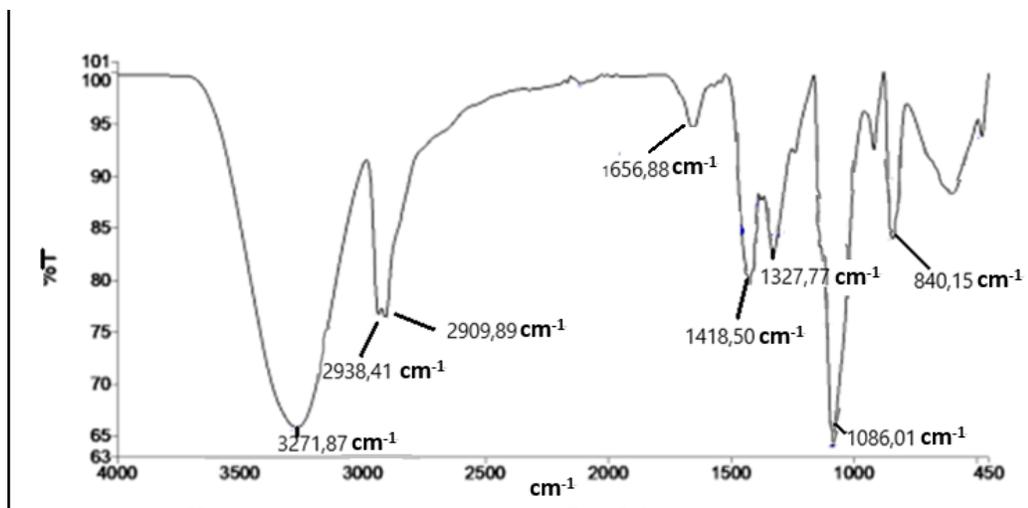
2) Biofilm PVA Murni

Spektrum FTIR untuk film PVA murni dibandingkan dengan PVA(100% terhidrolisis) diberikan pada Gambar 4.15 berikut.



Gambar 4. 15 Spektrum FTIR untuk film PVA murni hasil penelitian dibandingkan dengan PVA referensi

Spektrum FTIR dari sample PVA beserta bilangan gelombangnya diberikan pada gambar 4.16 berikut :



Gambar 4. 16 Spektrum FTIR film PVA hasil penelitian dengan bilangan gelombangnya

Dan bilangan gelombang PVA dari beberapa jurnal diberikan pada Tabel 4.6 berikut :

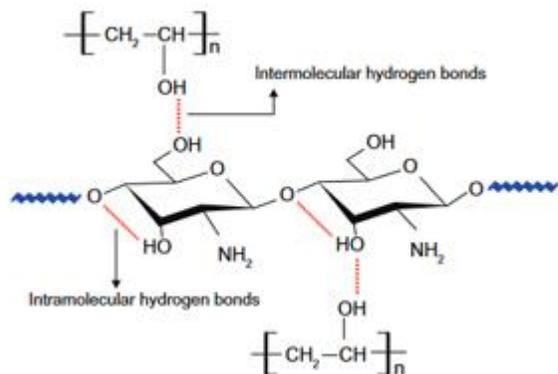
Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) (Andrade et al., 2020)	Bilangan gelombang (cm ⁻¹) (Naghavi Alhosseini et al., 2012)
O-H stretching dari ikatan hidrogen intra dan intermolekul (broad band)	3600-3000	3550-3200
C-H stretching gugus alkil (vibrasi)	3000-2800	3000-2840
C=O		1730
C-O stretching dari gugus asetat sisa		1680
-CH ₂ <i>bending</i>	1416	
Deformasi vibrasi C-H	1326	
Cincin C-O-C	832	

Tabel 4. 6 Bilangan gelombang spektrum FTIR film PVA Dari beberapa Jurnal

4.2.2 Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan rasio 80/20 tanpa *Filler* dalam pelarut Asam sitrat dan Asam asetat

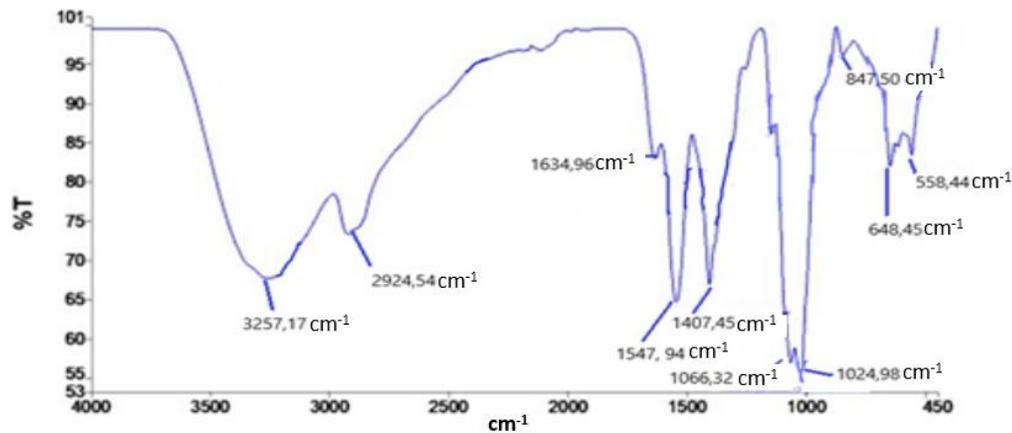
1) Biofilm Komposit Kitosan/PVA : 80/20 tanpa *Filler* dalam Asam Asetat

Ikatan kimia yang terjadi antara kitosan dengan PVA ditunjukkan pada Gambar di bawah ini.



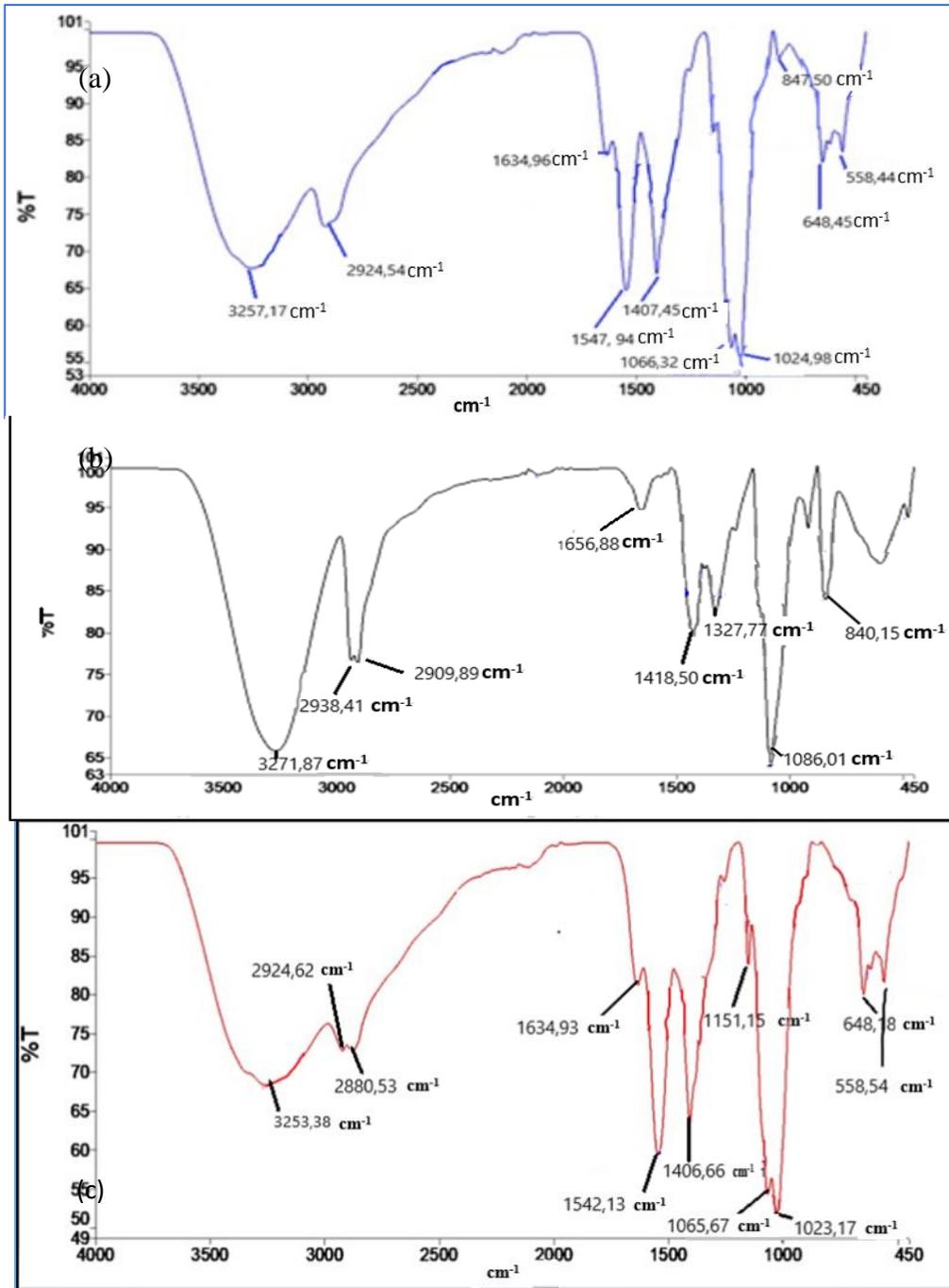
Gambar 4. 17 Ikatan hidrogen di dalam biofilm kitosan/PVA

Spektrum FTIR biofilm komposit Kitosan/PVA: 80/20 dalam pelarut asam asetat hasil penelitian dibandingkan dengan referensi ditampilkan pada Gambar di bawah ini.



Gambar 4. 18 Spektrum FTIR Biofilm Komposit/PVA:80/20 dalam pelarut Asam asetat hasil Penelitian

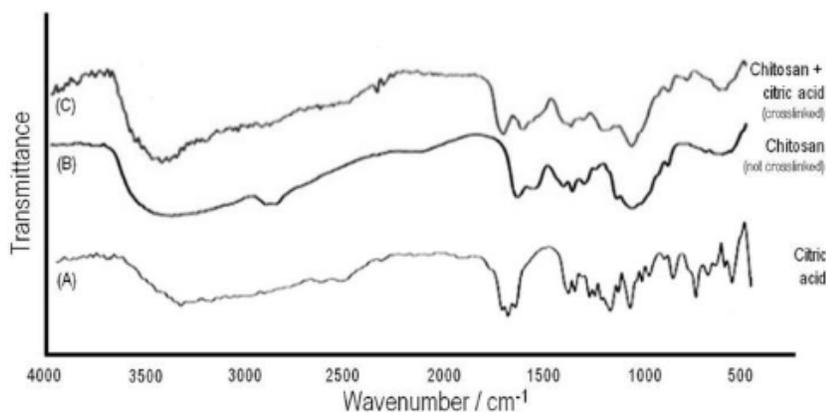
Biofilm kitosan murni menunjukkan puncak-puncak serapan $3253,38 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan gugus lentur $-\text{OH}$ dan NH_2 . Puncak serapan $2880,53$ dan $2924,62 \text{ cm}^{-1}$ sebagai lentur $-\text{CH}_2$, lalu $1023,17$ sebagai serapan gugus lentur C-O-C asimetris; $1542,13 \text{ cm}^{-1}$ untuk serapan lentur $-\text{NH}$ primer dan $1406,66 \text{ cm}^{-1}$ untuk serapan gugus $-\text{CH}_2$. Penambahan PVA dengan kitosan membentuk biofilm komposit menyebabkan penurunan intensitas serapan $1542,13 \text{ cm}^{-1}$ dari kitosan. Komposit Kitosan/PVA memunculkan pita serapan sekitar $3257,17 \text{ cm}^{-1}$ dan $2924,54 \text{ cm}^{-1}$ karena lentur $-\text{OH}$ dan lentur $-\text{CH}_2$ asimetris dari PVA. Pada spektra biofilm komposit dengan rasio kitosan/PVA : 80/20 dapat terlihat bahwa pita serapan tidak jauh berbeda dengan pita serapan pada biofilm kitosan murni, yang disebabkan konsentrasi kitosan yang dominan. Tidak ada pita serapan baru yang muncul mencolok, pergeseran yang terjadi hanya di beberapa serapan karena pengaruh interferensi gugus fungsi $-\text{OH}$ dan $-\text{CH}_2$ dari PVA. Gambar di bawah menunjukkan perbedaannya.



Gambar 4.19 Spektrum FTIR hasil penelitian untuk (a) Biofilm komposit kitosan/PVA : 80/20; (b) Biofilm PVA murni ; (c) Biofilm Kitosan murni

2) Biofilm Komposit Kitosan/PVA : 80/20 tanpa Filler dalam Asam Sitrat

Spektrum FTIR untuk asam sitrat seperti pada gambar 4.20 menunjukkan puncak-puncak serapan yang khas pada puncak 3290 cm^{-1} , 1745 cm^{-1} dan 1698 cm^{-1} yang merupakan spektrum khas dari O-H stretching dan C=O stretching dari asam karboksilat.

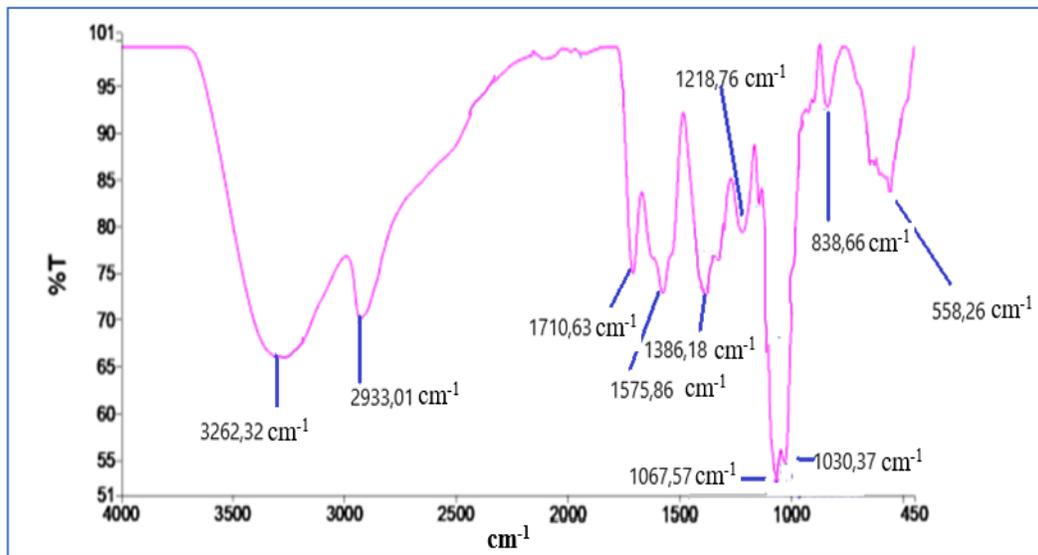


Gambar 4. 20 Spektrum FTIR Biofilm Kitosan, Asam sitrat dan Reaksi *Crosslinking* keduanya

Pita serapan pada bilangan gelombang $3262,32\text{ cm}^{-1}$ dan $2933,01\text{ cm}^{-1}$ merupakan interferensi pengaruh serapan PVA dengan asam sitrat sehingga terjadi pergeseran sedikit ke arah bilangan gelombang yang lebih besar dibandingkan dengan biofilm komposit kitosan/PVA di dalam asam asetat. Pita serapan yang muncul pada biofilm ini hampir mirip dengan yang terdapat pada komposit kitosan/PVA di dalam asetat hanya beberapa pita serapan mengalami sedikit bergeser atau mengalami intensitas serapan yang menurun atau meningkat seperti pada bilangan gelombang $838,66\text{ cm}^{-1}$ yang muncul lebih tajam sebagai pita serapan dari cincin C-O-C dari PVA

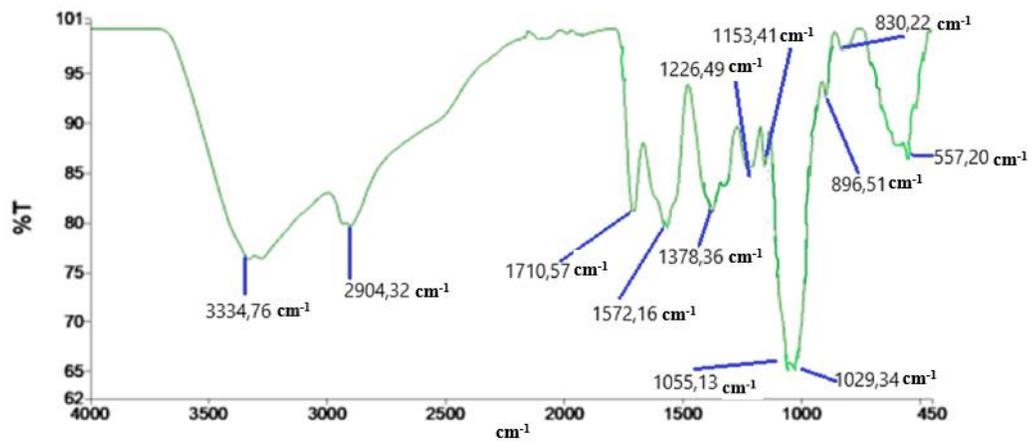
Terjadi serapan khas dari ikatan pada gugus ester dari asam sitrat yang berikatan silang (*crosslinked*) dengan kitosan pada puncak 1710 sesuai dengan jurnal yang dilaporkan oleh Demitri et al (2008), Azerado et al, Agu et al (2019) dan Wu et al yang

kemungkinan besar berasal dari proses esterifikasi antara asam sitrat dengan kitosan sehingga membentuk ikatan gugus ester pada pita serapan sekitar 1700 – 1724 cm^{-1} . (Azeredo & Waldron, 2016), (Wu et al., 2019), (AGU et al., 2019).



Gambar 4. 19 Spektrum FTIR Biofilm Kitosan, Asam sitrat dan Reaksi *Crosslinking* keduanya

4.2.3. Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan rasio 80/20 dengan Filler CNC dalam pelarut Asam sitrat



Gambar 4. 20 Spektrum FTIR Biofilm Komposit Kitosan/PVA : 80/20 dengan Filler CNC dalam Asam Sitrat

Di dalam analisa FTIR, pita-pita serapan tidak hanya berkaitan dengan komposisi kimia, ikatan antara monomer dan kandungan molekular, tetapi juga berkaitan dengan ukuran partikel material penyusunnya (D. Wang et al., 2018). Pita serapan yang lebar antara 3350 dan 3250 cm^{-1} berasal dari molekul $-\text{OH}$ dan N-H kitosan. Puncak serapan vibrasi stretching 2904,32 cm^{-1} dari $-\text{CH}_2$ dan serapan 1572,16 cm^{-1} merupakan puncak vibrasi deformasi dari $-\text{NH}_2$ yang mengindikasikan kehadiran gugus amino dengan sifat adsorpsi yang tinggi, Puncak serapan vibrasi deformasi dari gugus acetamida ($-\text{CH}_3(\text{CO})\text{NH}_2$) dan C-CH_3 pada kitosan muncul pada serapan 1378 cm^{-1} . Sedangkan terjadinya ikatan crosslinking antara kitosan/PVA dan asam sitrat terjadi pada puncak 1710,57 yang berasal dari gugus ester nya. Reaksi dengan CNC menyebabkan pita-pita serapan $-\text{OH}$ dan $-\text{CH}_2-$ semakin besar pada daerah 3334,74 cm^{-1} dan 2904,32 cm^{-1} . Ringkasan pergeseran bilangan gelombang dari film PVA, biofilm kitosan dan komposit Kitosan/PVA diberikan pada tabel 4.7 di bawah ini

PVA (cm^{-1})	Kitosan dlm as. Asetat (cm^{-1})	Ki/PVA: 80/20 dlm As. Asetat (cm^{-1})	Ki/PVA: 80/20 dlm As. Sitrat (cm^{-1})	Ki/PVA: 80/20+CNC dlm As. Sitrat (cm^{-1})	Gugus fungsi
3271,87	3253,38	3257,17	3262,32	3334,76	OH lentur dan NH lentur
2938,41	2924,62	2924,54	2933,01	2904,32	CH alifatik lentur di CH_2
2909,89	2880,53	-	-	-	$-\text{CH}$ lentur
-	-	-	1710,63	1710,57	C=O dr ester (crosslinking)
1656,88	1634,93	1634,96	-	-	C=O dalam amida sekunder
-	1542,13	1547,94	1575,86	1572,16	lentur $-\text{NH}$ primer
1418,50	-	-	-	-	$-\text{CH}_2$ lentur
1327,72	1406,66	1407,45	1386,18	1378,36	$-\text{NH}$ lentur
-	-	-	1218,76	1226,49	

-	1151,16	-	-	1153,41	Deformasi vibrasi C-H
1086,01	1065,67	1066,32	1067,57	1055,13	lentur C-O-C asimetris
-	1023,17	1024,98	1030,37	1029,34	lentur C-O-C asimetris
-	-	-	-	896,51	C-O-C dari PVA
840,15	-	847,50	838,66	830,22	
-	648,18	648,45	-	-	Struktur sakarida (unit pengulangan kitosan)
-	558,54	558,44	558,26	557,20	

Tabel 4.7 Spektrum FTIR dari semua sampel yang diuji

4.3 Analisa Sifat Thermal dengan *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*

Teknik DSC dapat memberikan informasi tentang transisi gelas (T_g), titik lebur/leleh (T_m) dan suhu kristalisasi (T_c) yang berkaitan dengan entalpi masing-masing proses tersebut. Analisa DSC menggunakan instrumen DSC-60 Plus Shimadzu yang mengandung gas nitrogen. 2-5 mg sampel ditimbang dan ditaruh dalam pan aluminium dengan pan kosong sebagai referensi (blangko) kemudian dipanaskan pada suhu 30°C sampai 550°C dengan laju pemanasan 10°C/menit di dalam atmosfer nitrogen. Analisa dilakukan dengan menaikkan suhu sampel secara bertahap dan menentukan berat terhadap temperatur. Suhu dalam metode pengujian mencapai 550°C. Perubahan berat akibat proses pemanasan dapat ditentukan langsung dari termogram yang diperoleh. Setelah data diperoleh dapat diketahui nilai DSC nya yang dilihat dari puncak ekso dan endotermiknya.

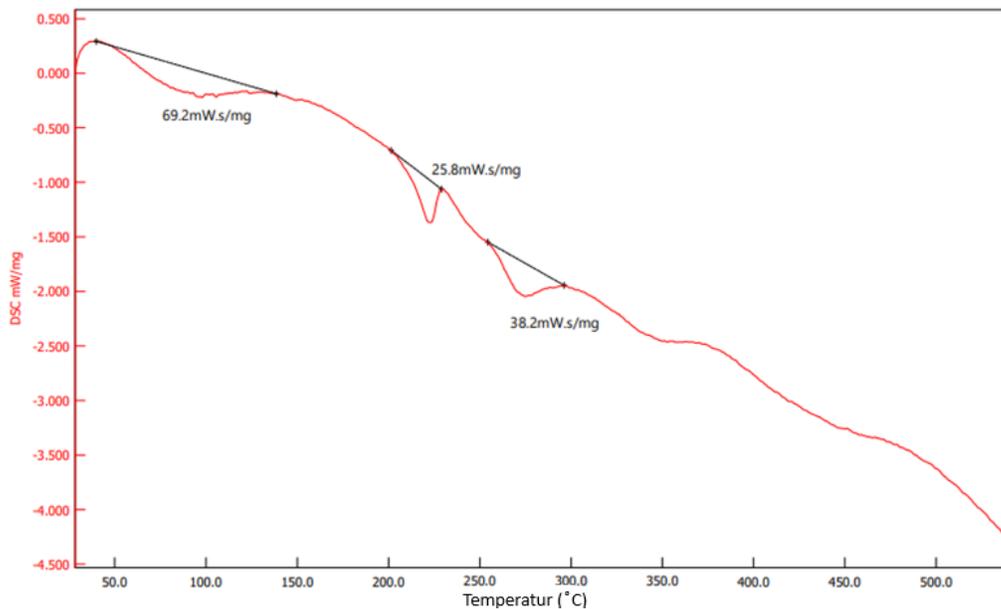
Analisa DSC bertujuan untuk melihat suhu endotermik dan suhu eksotermik dari sampel biofilm komposit seperti pada Tabel 4.8 di bawah ini. Suhu endotermik kebawah menunjukkan pada suhu berapa material sampel akan mulai melebur/*melting*, dan suhu eksotermik ke atas menunjukkan pada suhu berapa material sampel akan terdekomposisi atau terurai.

Sampel	Kitosan(%)	PVA (%)	Pelarut	Glyserol(%)	Filler (%)
1	0	100	Air	0	0
2	100	0	Asam asetat	0	0
3	80	20	Asam asetat	10	0
4	80	20	Asam sitrat	10	CNC(10)

Tabel 4. 8 Biofilm yang dikarakterisasi dengan DSC

4.3.1 Biofilm PVA Murni

Plot DSC antara aliran panas (*heat flow*) dan suhu untuk sampel ditunjukkan pada Gambar 4.21 dan ringkasannya disajikan dalam Tabel 4.9 di bawah.



Gambar 4. 21 Termogram Biofilm PVA Murni

Dalam termogram di atas terlihat 3 puncak endotermik yang lebar dan tajam yang menunjukkan suhu transisi gelas (T_g), suhu peleburan /melting dan dekomposisi dari PVA masing-masing di sekitar 80°C (penyerapan panas untuk mengubah fase mulai

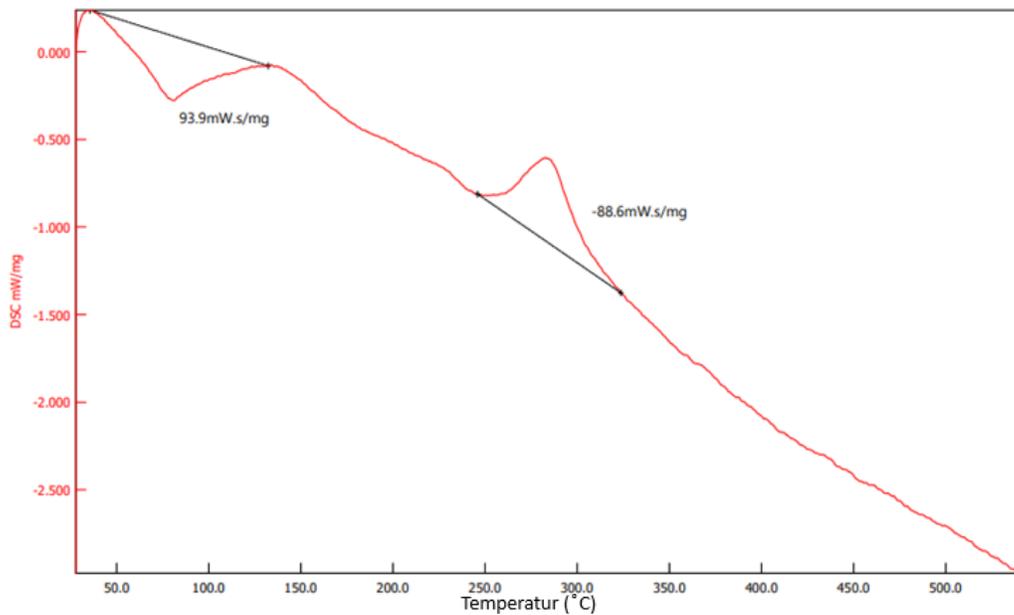
terjadi pada suhu 41,5° C kemudian menurun hingga 88,8° C ; 91,7° C dan 98° C) ; 222,9° C dan 274,7° C (Tabel 4.9 di bawah). Dari beberapa jurnal di dapat bahwa suhu transisi gelas (Tg) dan suhu peleburan (Tm) dari PVA sebesar 76° C dan 217° C (Luzi et al., 2019). Entalpi peleburan (*melting enthalpy*) atau Tm PVA pada suhu antara 140-250° C berasal dari keberadaan struktur kristal PVA yang uniform, berbeda dengan hasil penelitian dari Andrade et al (2020) yang memiliki 2 puncak entalpi peleburan yang berdekatan yang disebabkan oleh bentuk kristal PVA yang berbeda ukuran sehingga muncul di dua puncak entalpi yang berbeda yaitu 215° C dan 225° C (Andrade et al., 2020).

Time min	Temp Cel	DSC uW/mg	Time min	Temp Cel	DSC uW/mg	Time min	Temp Cel	DSC uW/mg
8,283333	96,09808	-216,918	20,733333	220,8344	-1340,62	25,708333	272,5467	-2026,59
8,333333	96,57847	-213,675	20,783333	221,3376	-1356,12	25,766667	273,1551	-2034,55
8,383333	97,06009	-214,692	20,833333	221,85	-1363,17	25,816667	273,6723	-2034,4
8,433333	97,53884	-218,84	20,883333	222,3729	-1366,18	25,866667	274,1923	-2039,65
8,483333	98,02245	-221,414	20,933333	222,8953	-1367,23	25,916667	274,7148	-2045,24
8,533333	98,50233	-214,039	20,983333	223,4206	-1365,13	25,966667	275,2362	-2044,55
8,583333	98,97497	-203,016	21,033333	223,9484	-1356,02	26,016667	275,7642	-2041,24
8,633333	99,46103	-194,941	21,083333	224,4864	-1331,64	26,066667	276,2914	-2038,16
8,683333	99,94562	-191,236	21,14167	225,1332	-1286,26	26,116667	276,8154	-2035,67

Tabel 4. 9 Data Termogram DSC Biofilm PVA murni hasil Penelitian

4.3.2 Biofilm Kitosan Murni dalam Asam Asetat

Plot DSC antara aliran panas (*heat flow*) dan suhu untuk sampel ditunjukkan pada Gambar 4.22 dan ringkasannya disajikan dalam Tabel 4.10 di bawah



Gambar 4. 22 Termogram Biofilm Kitosan murni dalam pelarut Asam Asetat

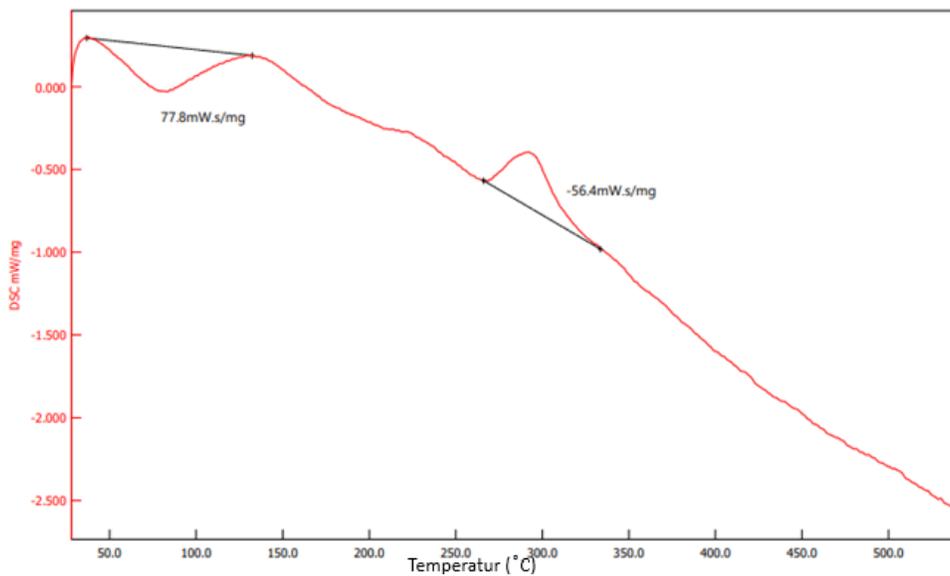
Suhu *Melting Enthalpy* kristal dan suhu dekomposisi berturut-turut untuk sampel biofilm kitosan murni hasil penelitian berturut-turut sebesar 80,6 C dan 284,2 C.

Time min	Temp Cel	DSC uW/mg	Time min	Temp Cel	DSC uW/mg
6,5	78,67549	-266,108	26,525	282,0635	-606,767
6,55	79,14799	-268,461	26,575	282,592	-603,746
6,6	79,61993	-272,68	26,625	283,122	-604,436
6,65	80,08319	-275,973	26,675	283,6489	-609,173
6,708333	80,62599	-278,047	26,725	284,1774	-609,651
6,758333	81,1031	-277,312	26,78333	284,788	-613,596
6,808333	81,57549	-276,248	26,83333	285,3061	-614,362
6,858333	82,05234	-272,505	26,88333	285,8309	-618,42
6,908333	82,52708	-264,472	26,93333	286,3573	-627,962

Tabel 4. 10 Data Termogram DSC Biofilm Kitosan murni dalam Pelarut Asam Asetat hasil Penelitian

4.3.3. Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan rasio 80/20 tanpa *Filler* dalam pelarut Asam asetat

Plot DSC antara aliran panas (*heat flow*) dan suhu untuk sampel ditunjukkan pada Gambar 4.23 dan ringkasannya disajikan dalam Tabel 4.11 di bawah



Gambar 4. 23 Termogram Biofilm Komposit Kitosan/PVA : 80/20 Tanpa *Filler* dalam Asam asetat

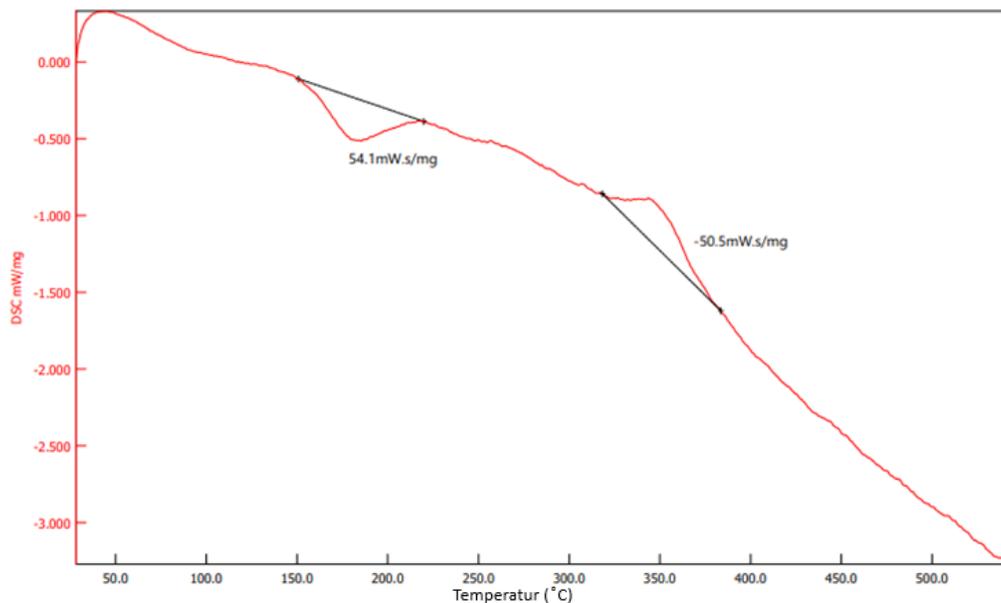
Time min	Temp Cel	DSC uW/mg	Time min	Temp Cel	DSC uW/mg
6,758333	81,42485	-27,7018	24,9	265,0189	-562,19
6,808333	81,89546	-27,8602	24,95	265,5432	-564,807
6,858333	82,36775	-27,0268	25	266,0677	-567,474
6,908333	82,8409	-28,6404	25,05	266,5942	-570,106
6,958333	83,30879	-29,9712	25,1	267,123	-570,749
7,008333	83,78392	-28,9271	25,15	267,6534	-568,116
7,058333	84,2597	-26,2164	25,2	268,1835	-567,46
7,108333	84,73458	-19,97	25,25833	268,7971	-570,154
7,158333	85,21256	-16,954	25,30833	269,3255	-564,709

Tabel 4. 11 Data Tabel Termogram DSC Biofilm Komposit Kitosan/PVA rasio 80/20 Tanpa *Filler* dalam Pelarut Asam Asetat

Jika dibandingkan data termogram Biofilm Komposit Kitosan/PVA : 80/20 tanpa *Filler* dalam Tabel 4.11 dengan biofilm kitosan murni dalam Tabel 4.10 kita dapat melihat entalpi peleburan T_m (*melting enthalpy*) yang semakin besar dari biofilm kitosan/PVA : 80/20 dibanding pada biofilm kitosan murni. Puncak 80,6°C bergeser semakin besar ke 83,3°C. Hal ini dikarenakan PVA yang ditambahkan pada biofilm komposit kitosan dapat meningkatkan sifat termal dari material komposit dibandingkan dengan kitosan murni. Kenaikan T_m pada komposit biofilm kitosan/PVA dibandingkan dengan komposit murni ini juga disebabkan oleh interaksi ikatan hidrogen, yang mengindikasikan PVA dan kitosan memiliki kompatibilitas yang baik (Wen et al., 2021).

4.3.4. Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan rasio 80/20 dengan *Filler* CNC dalam pelarut Asam sitrat

Plot DSC antara aliran panas (*heat flow*) dan suhu untuk sampel ditunjukkan pada Gambar 4.24 dan ringkasannya disajikan dalam Tabel 4.12 di bawah



Gambar 4. 24 Termogram DSC Biofilm Komposit Kitosan/PVA rasio 80/20 dengan CNC dalam Pelarut Asam sitrat

Kenaikan entalpi peleburan T_m (*melting enthalpy*) dari biofilm komposit kitosan/PVA dengan filler sebagai *reinforcement* sangat signifikan dibandingkan dengan biofilm kitosan murni juga biofilm komposit kitosan/PVA dengan rasio yang sama tetapi tanpa *reinforcement*. Nilai *melting enthalpy* T_m kitosan murni dari 80,6°C menjadi 83,3°C pada komposit kitosan/PVA : 80/20 tanpa *filler* lalu naik menjadi 185,5°C, nilai kenaikan mencapai 123% ini sangat signifikan. Artinya bahwa efek penguatan/*reinforcement* CNC pada matriks kitosan/PVA telah terjadi dikarenakan efektivitas dari dispersi nanopartikel selulosa (CNC) dalam matriks kitosan/PVA, disertai ikatan hidrogen dan interaksi ionik di dalam rantai polimer dan CNC. Pembentukan ikatan hidrogen yang kuat antara CNC dan matriks polimer menyebabkan menurunnya mobilitas rantai polimer sehingga T_m ikut naik, dengan demikian stabilitas termal biofilm komposit dengan CNC jauh lebih stabil dibanding tanpa CNC (Salari et al., 2018).

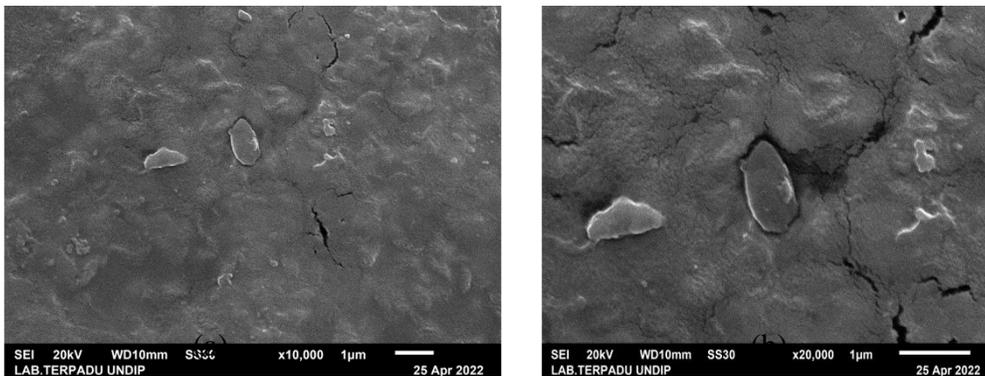
Time min	Temp Cel	DSC uW/mg	Time min	Temp Cel	DSC uW/mg
17,075	183,4237	-509,992	32,21667	341,6889	-895,858
17,125	183,9412	-509,657	32,26667	342,2178	-896,611
17,175	184,4631	-509,772	32,31667	342,7411	-893,886
17,225	184,9786	-514,092	32,36667	343,2658	-888,412
17,275	185,4922	-514,787	32,41667	343,7986	-886,251
17,325	186,0126	-509,136	32,475	344,4071	-892,248
17,375	186,5297	-505,37	32,525	344,9286	-894,583
17,425	187,0428	-505,99	32,575	345,4526	-897,165
17,475	187,5579	-504,525	32,625	345,9739	-900,757

Tabel 4. 12 Data Termogram DSC Biofilm Komposit Kitosan/PVA rasio 80/20 dengan CNC dalam Pelarut Asam Sitrat

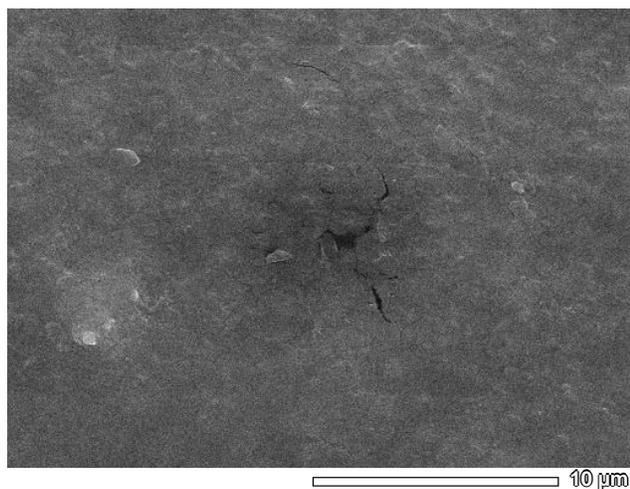
4.4 Analisa Morfologi Biofilm dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

4.4.1 Biofilm Komposit Kitosan/PVA dengan rasio 80/20 dengan Filler CNC dalam pelarut Asam sitrat

SEM memberikan gambaran serta informasi tentang struktur mikro dari biofilm serta interaksi antara komponen-komponen penyusun fim. Hasil penelitian yang dilakukan pengujian dengan SEM hanya sampel biofilm komposit kitosan/PVA dengan rasio 80/20 dengan nilai kuat tarik yang terbaik yaitu dengan penambahan *filler* CNC sebesar 10% w/w dan penambahan gliserol 10% w/w. Berikut hasil dari pengujian foto sampel biofilm dengan SEM tipe JEOL JED-2300, JEOL Ltd., Tokyo, Jepang dengan perbesaran 10000x dan 20000x :

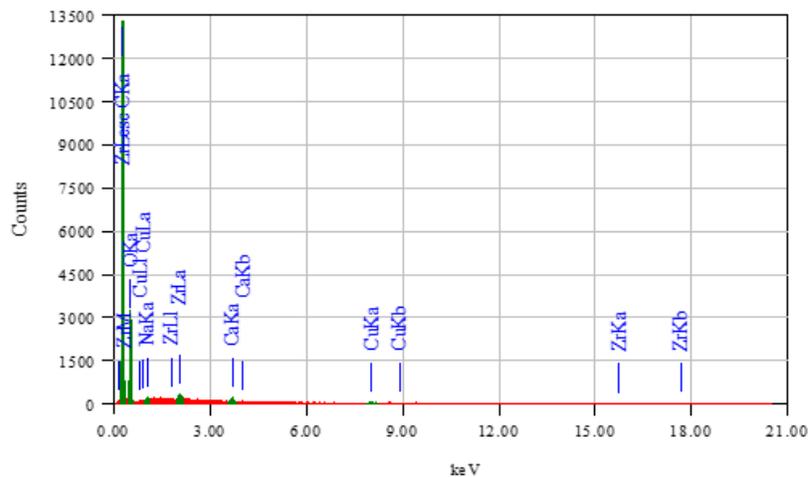


Gambar 4. 25 Foto SEM dengan Perbesaran 10000x (a) dan 20000 (b) Sedangkan foto mikro dari Biofilm komposit diberikan pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 26 Foto Mikro Biofilm komposit

Untuk mengetahui terbentuknya biofilm komposit kitosan/PVA/CNC dengan penambahan gliserol dalam pelarut asam asetat maka analisa EDX dilakukan. SEM dilengkapi dengan EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) untuk dapat memungkinkan dilakukan miroanalisis secara kualitatif dan semi kuantitatif untuk unsur-unsur yang ada pada material komposit biofilm. Selama pengukuran EDX hanya area tertentu yang difokuskan kemudian puncak-puncak yang berkaitan akan muncul seperti pada gambar di bawah ini.



Gambar 4. 27 Grafik Hasil Pengujian EDX Pure Sampel Biofilm Komposit

Pada spektrum EDX di dapatkan unsur C dan O sebagai unsur yang dominan yaitu sebesar 66,14% dan 32,91% massa secara berurutan sedangkan unsur-unsur lain yang terbaca seperti Na, Ca, Cu dan ZR bukan berasal dari komposit biofilm kemungkinan dari kualitas akuades yang digunakan dalam penelitian atau dari preparasi sampel SEM. Secara detail diberikan pada Tabel di bawah ini.

Unsur	keV	% Massa	% Atom	K
C	0,277	66,14	72,62	73,8192
O	0,525	32,91	27,13	24,7714
Na	1,041	0,14	0,08	0,1589
Ca	3,69	0,21	0,07	0,3644
Cu	8,04	0,21	0,04	0,2949
Zr	2,042	0,39	0,06	0,5912

Tabel 4. 13 Hasil EDX Pure dari Biofilm Komposit Hasil Penelitian

Unsur C dan O yang dominan ini berasal dari struktur komposit kitosan/PVA/CNC yang kaya akan rantai C, -C-O karbonil dan -C-O-C dalam struktur siklik kitosan, CNC maupun PVA dan gliserol. Sementara unsur H karena sangat ringan maka tidak bisa terdeteksi oleh alat.

Biofilm kitosan dengan PVA memiliki karakteristik permukaan biofilm yang padat dan teratur, hal ini disebabkan PVA terdispersi homogen/seragam di dalam kitosan karena ikatan ionik antara NH_3 pada kitosan dan -OH pada PVA. Hal ini dibuktikan dengan hasil SEM yang pernah dilaporkan oleh Zuraihan et al (2016) yang membuat biofilm komposit kitosan/PVA (Zuraihan et al., 2016).

Penambahan CNC sebagai *reinforcement* di dalam matriks Kitosan/PVA memiliki efek yang signifikan terhadap sifat-sifat mekanis dan termal biofilm (sudah dijelaskan pada sub bab sebelumnya). Akan tetapi seperti pada penjelasan bagian sifat mekanis biofilm yaitu bahwa penambahan CNC pada kadar yang cukup besar dapat membuat aglomerasi pada pembentukan biofilm komposit (Khan et al., 2012), (Yadav et al., 2020), sehingga pada morfologi biofilm komposit hasil penelitian tampak bagian yang tidak homogen dan terbentuknya agregat.