

**SINTESIS KOMPOSIT FILM KITOSAN - TiO<sub>2</sub> MENGGUNAKAN SORBITOL  
SEBAGAI PLASTICIZER**

***SYNTHESIS OF CHITOSAN-FILM COMPOSITE TiO<sub>2</sub> USING SORBITOL AS  
PLASTICIZER***

**Imelda Fajriati<sup>a\*</sup>, Endaruji Sedyadi<sup>a</sup>, Sudarlin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Program Studi Kimia UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta, ph. +622744333257

\*email: [imeldafajriati1@gmail.com](mailto:imeldafajriati1@gmail.com)

DOI : 10.20961/alchemy.v13i1.4350

*Received 21 January 2017, Accepted 16 March 2017, Published online 18 March 2017*

**ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis komposit film kitosan-TiO<sub>2</sub> menggunakan sorbitol sebagai *plasticizer*. Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan penggunaan bahan plastik yang aman bagi kesehatan dan lingkungan karena menggunakan kitosan yang biodegradabel serta TiO<sub>2</sub> yang tidak beracun. TiO<sub>2</sub> juga mampu menahan sinar UV sehingga dapat menjaga kualitas produk terhadap kerusakan akibat sinar UV. Metode penelitian dilakukan dengan sintesis TiO<sub>2</sub> nanokristal fasa anatase dalam matriks kitosan pada temperatur kamar dan proses *aging*. Larutan selanjutnya ditambahkan sorbitol dan diaduk *selama* 24 jam untuk menghasilkan larutan homogen. Komposit film dibentuk dengan membuat lapisan (*coating*) pada plat kemudian dikeringkan membentuk komposit film. Hasil karakterisasi menggunakan XRD, TEM dan FTIR menunjukkan bahwa telah terbentuk TiO<sub>2</sub> nanokristal fasa anatase yang terdispersi pada matriks kitosan dengan membentuk ikatan hidrogen dalam komposit film. Pada sifat fisika (*physical properties*) teramati bahwa penggunaan sorbitol sebagai *plasticizer* telah meningkatkan sifat plastis, kuat tarik (*tensile strenght*) dan elongasi komposit film, tetapi pada penggunaan sorbitol yang semakin besar, sifat elastis, kuat tarik dan elongasi menjadi turun. Sifat plastis yang cukup baik dari komposit film didapatkan pada penambahan sorbitol 3 %.

**Kata Kunci:** elongasi, kitosan-TiO<sub>2</sub>, komposit film, kuat tarik, sorbitol.

**ABSTRACT**

The synthesis of chitosan-TiO<sub>2</sub> film composite using sorbitol as plasticizer has been conducted. This research aims to develop environmental friendly plastic material which is safe for health due to the use of biodegradable chitosan - TiO<sub>2</sub> that can block UV rays and therefore, maintain the quality of product from damage caused by UV rays. The anatase phase TiO<sub>2</sub> nanocrystal was synthesized in chitosan matrix at room temperature and aging process. The solution was then added and blended in sorbitol for 24 hours to obtain homogeneous solution. The composite film was formed by coating method on a

plate substrate, followed by drying. The characterization of film composite by XRD, TEM and FTIR showed the forming of anatase phase TiO<sub>2</sub> nanocrystal that dispersed in chitosan matrix and formed the hydrogen bond. Meanwhile, from the physical properties characterization it was observed that the use of sorbitol as plasticizer had improved the plasticity tensile strength and elongation of the composite film. However, the excess sorbitol reduced the elasticity, tensile strength and elongation of the plastic. The best quality of plasticity obtained from film composite added by 3 % of sorbitol.

**Keywords:** chitosan-TiO<sub>2</sub>, elongation, film composite, sorbitol, tensile strength.

## PENDAHULUAN

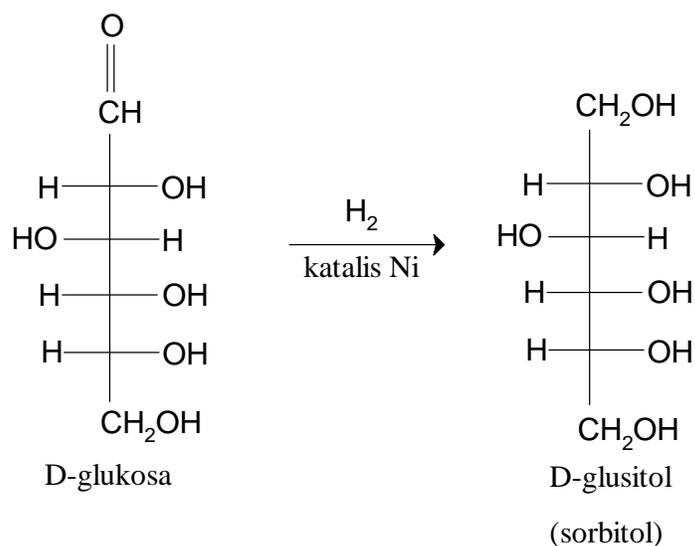
Satu di antara berbagai kemasan pangan yang banyak digunakan adalah plastik dari bahan polimer minyak bumi. Bahan plastik ini menjadi pilihan utama sebagai pengemas pangan sekaligus sebagai bahan kemasan aktif (*active packaging*) karena ekonomis, estetik dan praktis. Bahan kemasan aktif diartikan sebagai bahan kemasan yang mempunyai fungsi tidak hanya sebagai pengemas pangan, namun juga mempunyai aktivitas tertentu yang mendukung ketahanan pangan. Salah satu aktivitasnya adalah bersifat antimikroba atau pemerangkap (*scavenger*) oksigen untuk menghalangi pertumbuhan mikroorganisme dalam kemasan (Weber, 2000). Namun demikian, penggunaan plastik dari polimer minyak bumi sangat beresiko terhadap kesehatan karena bersifat toksik dan karsinogen, serta menyebabkan pencemaran lingkungan karena plastik tidak mudah terdegradasi (Wittaya and Sopanodora, 2009).

Fakta ini mendesak ketersediaan bahan plastik yang tidak hanya memenuhi unsur kemasan aktif, tetapi juga tidak mencemari lingkungan (ramah lingkungan). Beberapa peneliti telah mempelajari penggunaan polimer alam sebagai bahan pembuatan plastik alternatif. Polimer alam menjadi salah satu bahan alternatif karena menghasilkan plastik yang dapat mengalami biodegradasi. Salah satu polimer alam yang dapat digunakan sebagai bahan pembentuk plastik ataupun bahan kemasan aktif alternatif adalah kitosan (Wiles *et al.*, 2000; Park *et al.*, 2002; Pereda *et al.*, 2007; Gurgel *et al.*, 2011).

Wiles *et al.* (2000) dan Park *et al.* (2002) telah membuat film kitosan sebagai bahan plastik, tetapi hasil karakterisasi menunjukkan sifat rapuh, kering, dan cenderung menjadi keriting. Beberapa peneliti kemudian menambahkan bahan *plasticizer* untuk meningkatkan elongasi atau kelenturan. Prinsip proses plastisasi adalah dispersi molekul *plasticizer* ke

dalam fase polimer. *Plasticizer* akan menggantikan ikatan hidrogen internal dan melemahkan gaya tarik intermolekul rantai polimer yang berdekatan sehingga mengurangi kekuatan renggang putus film (Lalopua, 2003). Jika *plasticizer* mempunyai gaya interaksi dengan polimer, dispersi akan berlangsung dalam skala molekul dan terbentuk larutan polimer *plasticizer* yang kompatibel (Hasibuan, 2009). Saat *plasticizer* ditambahkan, maka kekakuan molekul polimer akan berkurang karena gaya antarmolekul juga berkurang (Kerch and Korkhov, 2011).

Beberapa *plasticizer* yang telah ditambahkan dalam film kitosan adalah golongan *poly-ol* yang bersifat hidrofilik seperti etilen glikol (EG), polietilen glikol (PEG), propilen glikol (PG) (Suyatma *et al.*, 2005), gliserol (Pereda *et al.* 2007), clay (Lavogna *et al.*, 2010) dan sorbitol (Maria *et al.*, 2015). Film kitosan yang ditambah *plasticizer* secara umum telah meningkatkan sifat film kitosan seperti elongasi, kekuatan tarik, menurunkan permeabilitas terhadap air serta tingkat kerapuhan. Secara struktur, *plasticizer* mengurangi kristalinitas kitosan dengan membentuk ikatan hidrogen kitosan (Gurgel *et al.*, 2011). Sorbitol dilaporkan memiliki sifat yang kompatibel terhadap kitosan dengan membentuk ikatan hidrogen pada gugus amida kitosan dan memperpendek antar molekul kitosan sehingga menghasilkan kitosan film lebih elastis. Sorbitol juga bersifat non toksis. Dengan pengamatan *Scanning Electron Microscopy*, adanya sorbitol menghasilkan morfologi kitosan film terlihat homogen tanpa terlihat agregasi (Rodríguez-Núñez, 2014; Maria *et al.*, 2015; Ginting *et al.*, 2016). Struktur sorbitol ditanamkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Struktur sorbitol.

Selain dengan penambahan *plasticizer*, film kitosan dapat ditingkatkan karakternya sebagai bahan kemasan aktif melalui penambahan bahan yang dapat menahan sinar matahari karena sinar matahari terutama sinar UV dapat menginisiasi kerusakan bahan pangan melalui beberapa proses oksidasi nutrisi pangan yang peka cahaya, seperti asam askorbat, antosianin, riboflavin dan vitamin D. Kerusakan nutrisi pangan akibat matahari ini dapat memperpendek waktu penyimpanan (Diaz-Visurraga *et al.*, 2010). Salah satu bahan yang dapat menahan sinar matahari adalah titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ).  $\text{TiO}_2$  merupakan salah satu fotokatalis oksida logam yang bersifat foto aktif sehingga dapat menyerap sinar UV, mempunyai sifat antibakteri, tidak beracun, dan murah (Shi *et al.*, 2008). Menurut *United States Food and Drug Administration* (FDA),  $\text{TiO}_2$  aman dan tidak berbahaya bagi manusia (Seber, 2010).  $\text{TiO}_2$  akan memiliki fotoaktivitas tertinggi jika  $\text{TiO}_2$  berfase kristalin dan dalam dimensi nanometer (nanokristalin). Adapun fase kristalin terbaik dalam menyerap sinar UV ada pada fase kristal anatase karena memiliki energi celah pita (Eg) lebih tinggi daripada 2 fasa kristal  $\text{TiO}_2$  lainnya yaitu rutil dan brooklit.

Paper ini berisi hasil penelitian sintesis plastik dari komposit film kitosan –  $\text{TiO}_2$  menggunakan sorbitol sebagai *plasticizer*. Sejauh penelusuran pustaka, penelitian sintesis komposit film dari kitosan dan  $\text{TiO}_2$  nanokristalin dengan sorbitol sebagai *plasticizer* belum pernah dilaporkan. Beberapa peneliti telah menggunakan kitosan dan sorbitol sebagai komponen bahan plastik tetapi tanpa menambahkan oksida logam sebagaimana  $\text{TiO}_2$  (Maria *et al.*, 2014; Ginting *et al.*, 2015). Oksida logam yang disintesis secara insitu dalam matriks kitosan selanjutnya membentuk bahan komposit. Penambahan oksida logam yang bersifat aktif terhadap cahaya dalam matriks kitosan tersebut diharapkan meningkatkan kemampuan plastik dalam melindungi bahan dari kerusakan yang diakibatkan oleh cahaya.

Sintesis  $\text{TiO}_2$  nanokristalin dalam matriks kitosan menggunakan titanium iso-propoksida (TTIP) sebagai prekursor. Sintesis ini dilakukan pada temperatur kamar dan melalui proses *aging* untuk menjaga kestabilan kitosan karena kitosan dapat terdekomposisi pada temperatur tinggi (proses *annealing*) yang biasa digunakan dalam sintesis  $\text{TiO}_2$  pada umumnya. Adapun sintesis nanokomposit kitosan -  $\text{TiO}_2$  sementara ini telah dilakukan tetapi tanpa menggunakan sorbitol (Fajriati *et al.*, 2013). Metode sintesis tersebut memodifikasi penggunaan kitosan sebagai host material dalam sintesis  $\text{TiO}_2$

nanokristal (Mortein *et al.*, 2010; Hosseingholi *et al.*, 2011), serta pada temperatur kamar dan proses masa penuaan (*aging*) (Shan *et al.*, 2011). Dengan demikian, orisinalitas dan kebaruan yang dilakukan dalam penelitian ini adalah penggunaan sorbitol sebagai *plasticizer* dalam film komposit kitosan - TiO<sub>2</sub>. Penambahan sorbitol dalam film komposit diharapkan menghasilkan bahan plastik alternatif yang lebih aman bagi kesehatan dan lingkungan.

## **METODE PENELITIAN**

Peralatan yang digunakan meliputi peralatan gelas standar laboratorium, oven (Thermoline Electric Heareus), neraca analitik (BP 110 Sartorius), pengaduk magnetik (Cimarec Barnstead Thermolyne), sentrifus (Boeco C-28) desikator, difraktometer sinar-X (Shimadzu X-ray Diffractometer 6000), *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR-Shimadzu Prestige 21), dan *Universal Testing Machine* (Zwick/Z 0,5).

Bahan yang digunakan meliputi Titanium (IV)-isopropoksida dari Aldrich (Ti{OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>; BM 284,215 g/mol, densitas: 0,96 g/mL), kitosan dengan kemurnian 87 % dari Biotech Surindo, asam asetat dari Merck (CH<sub>3</sub>COOH), Sorbitol dari Merck, akuabides dari UD. Organik Yogyakarta dan akua bebas mineral dari *Pharmaceutical Lab*. Bahan yang digunakan tidak dilakukan pemurnian lebih lanjut ataupun perlakuan awal.

### **Sintesis dan Karakterisasi**

Sintesis film komposit kitosan-TiO<sub>2</sub>-gliserol dilakukan dengan metode sol gel pada temperatur kamar menggunakan TTIP sebagai prekursor. Sintesis komposit film kitosan-TiO<sub>2</sub> diawali dengan sintesis bibit nanokristal TiO<sub>2</sub> dengan menambahkan secara tetes perlahan (*dropwise*) 10 mL TTIP dalam 100 mL asam asetat 10 % dan diaduk selama 24 jam. Setelah itu terbentuk sol keruh berwarna putih dan didiamkan selama 7 hari (*aging*). Larutan kitosan 3 % sebanyak 400 mL selanjutnya ditambahkan dalam sol tersebut dan didiamkan kembali hingga 7 hari (*aging*). Setelah proses *aging*, campuran disiapkan dalam 3 bagian untuk selanjutnya ditambahkan 0 %, 3 % dan 5 % sorbitol. Campuran yang terbentuk dibuat film pada permukaan plat gelas dan dikeringkan dengan oven 60 % selama 120 menit. Hasil yang terbentuk di cuci akuades dan dikeringkan kembali hingga terbentuk lembaran tipis komposit film.

Karakterisasi komposit film dan interpretasi dilakukan dengan beberapa instrumen seperti difraktometer sinar-X (XRD), Spektrometer Infra merah (FTIR), dan TEM. Sifat plastisitas dievaluasi melalui pengukuran kuat tarik dan elongasi.

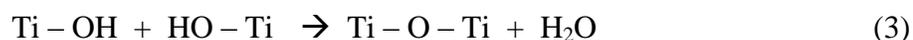
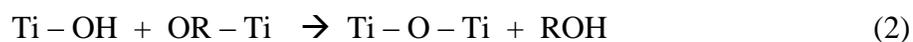
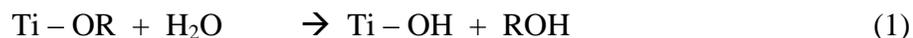
## PEMBAHASAN

### Pembuatan Komposit Film Kitosan – TiO<sub>2</sub>

Metode sintesis komposit film kitosan - TiO<sub>2</sub> yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode sol gel karena dalam metode sol gel lebih mudah dalam mengendalikan parameter proses sintesis, seperti pelarut dan temperatur. Temperatur sintesis dilakukan pada suhu ruang karena selain kitosan tidak stabil dan terdekomposisi pada suhu tinggi, suhu ruang dapat meningkatkan kemurnian dan homogenitas partikel nanokristal (Hosseingholi *et al.*, 2011). Diantara struktur kristal TiO<sub>2</sub>, struktur anatase merupakan struktur kristal TiO<sub>2</sub> yang paling fotoaktif dibandingkan dua struktur kristal lainnya, yaitu rutile dan brookite. Oleh karena itu sintesis komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> ini diarahkan membentuk nanokristal TiO<sub>2</sub> domain fase anatase.

Prekursor titanium (IV) isopropoksida (TTIP) digunakan sebagai prekursor titanium karena menghindari terjadi hidrolisis atau pembentukan cepat TiO<sub>2</sub> dibandingkan prekursor TiCl<sub>4</sub>, sehingga terbentuk fasa kristalin. Selain senyawa prekursor, asam asetat digunakan sebagai pelarut karena gugus asetat dapat mengganti reaksi substitusi nukleofilik oleh molekul air terhadap gugus alkoksi TTIP dalam tahap hidrolisis. Asam asetat bereaksi dengan prekursor TTIP sebagai ligan nukleofilik membentuk senyawa kompleks bidentat.

Proses sintesis diawali dengan penambahan prekursor TTIP ke dalam larutan asam asetat. Penambahan TTIP dilakukan sedikit demi sedikit (*dropwise*) dengan pengadukan konstan untuk menjaga dan menekan laju hidrolisis. Secara umum, tahap sintesis partikel TiO<sub>2</sub> dengan metode sol gel mengikuti tahapan hidrolisis (1) yang diikuti dengan tahap kondensasi (2 dan 3) : (Simonsen *and* Sjøgaard, 2010)



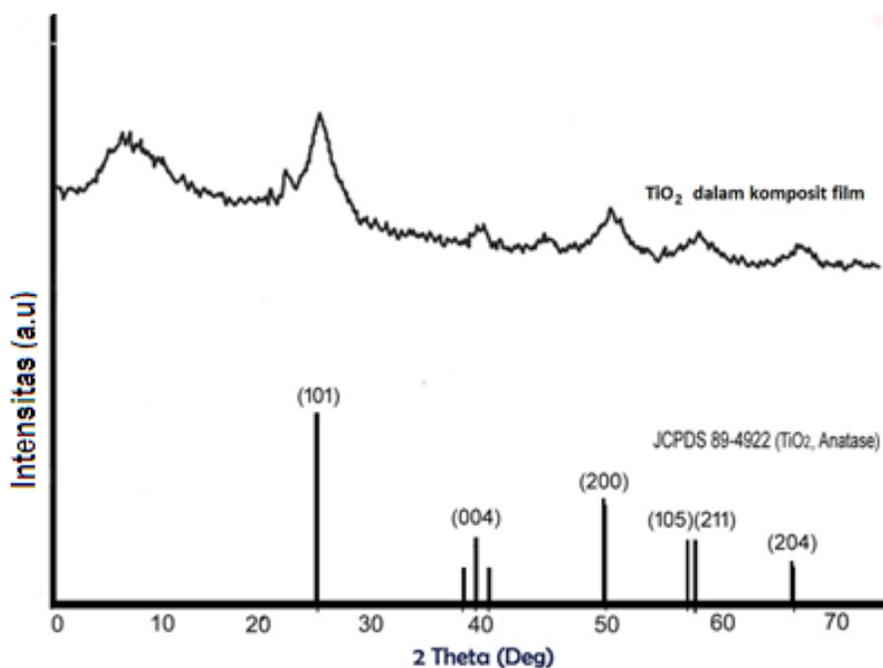
Menurut Marchisio *et al.* (2008), hidrolisis dapat terjadi sebelum lingkungan reaksi kimia benar-benar homogen sempurna atau dapat terjadi hidrolisis secara parsial. Oleh karena itu, pengadukan selama 24 jam dilakukan secara kontinu hingga proses hidrolisis dianggap lengkap tercapai dan resultan sol berwarna putih. Tahap selanjutnya adalah proses kondensasi yang dilakukan dengan *aging* resultan sol selama 7 hari dalam suhu dan tekanan ambien.

Setelah 7 hari masa penuaan, sol terpisah menjadi 2 bagian; terbentuk larutan bening dan endapan putih. Terbentuknya endapan juga menunjukkan sebagai fase proses nukleasi dan pertumbuhan bibit kristal. Sol TTIP yang telah mengandung bibit kristal selanjutnya dicampurkan dengan larutan kitosan dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 24 jam. Perlakuan pengadukan dilakukan untuk meningkatkan transfer massa dan menyeragamkan interaksi antara bibit kristal TiO<sub>2</sub> dalam sol dengan gugus aktif kitosan. Tahap ini dianggap sebagai fasa pertumbuhan lebih lanjut dari bibit kristal di dalam matriks kitosan sekaligus membentuk komposit antara TiO<sub>2</sub> dan kitosan. Pertumbuhan bibit kristal dalam matriks kitosan dilakukan dengan proses *aging* selama 7 hari,

Setelah masa *aging* 7 hari berakhir, campuran TiO<sub>2</sub> dan kitosan dibagi menjadi 3 bagian yaitu: tanpa penambahan sorbitol sebagai kontrol, dengan penambahan 3 % dan penambahan 5 % sorbitol. Sintesis komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> menggunakan sorbitol sebagai *plasticizer* pada penelitian ini di adaptasi dari Nadarajah (2010), yaitu mekanisme proses basah. Mekanisme proses basah diawali dengan mencampurkan komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dengan *plasticizer* kemudian dikeringkan.

Pembentukan komposit film dalam penelitian ini dapat dimungkinkan karena adanya gaya kohesi atau proses saling sambung menyambung antar molekul polimer kitosan sebagai *backbone* komposit membentuk rangkaian lapisan polimer kitosan. Gaya kohesi ini menjadikan interaksi antar polimer kitosan menjadi semakin kuat. Pembentukan lapisan - lapisan polimer kitosan tersebut terjadi secara difusi bersamaan dengan penguapan pelarut air yang menyebabkan pembentukan gel dan penataan rantai polimer yang relatif dekat satu dengan yang lain untuk terdepositkan di atas lembaran polimer yang terbentuk sebelumnya. Gaya tarik kohesi yang semakin kuat, evaporasi pelarut dan penataan rantai polimer inilah yang pada akhirnya menghasilkan film (plastik) (Kumirska *et al.*, 2010).

Komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> yang dihasil dalam penelitian memiliki karakteristik atau propertis yang berbeda dengan hasil sintesis kitosan dan TiO<sub>2</sub> yang telah dilakukan sebelumnya, sebagaimana telah dilaporkan oleh Shan *et al.* (2011) dan Fajriati *et al.* (2013) karena sintesis pada penelitian ini menambahkan sorbitol. Demikian pula penggunaan sorbitol sebagaimana yang telah diilaporkan oleh Ginting *et al.* (2015) dan Maria *et al.* (2016) juga berbeda dengan hasil penelitian ini karena pada penelitian ini menggunakan bahan komposit dari kitosan dan TiO<sub>2</sub>. Hasil karakterisasi atau propertis secara fisis dan kimia dari komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> ditampilkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Spektra difraksi sinar X nanopartikel TiO<sub>2</sub> di dalam komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dan difraksi sinar X dari data JCPDS: 89-4922 (*Joint Committee Powder Diffraction Standar*) anatase.

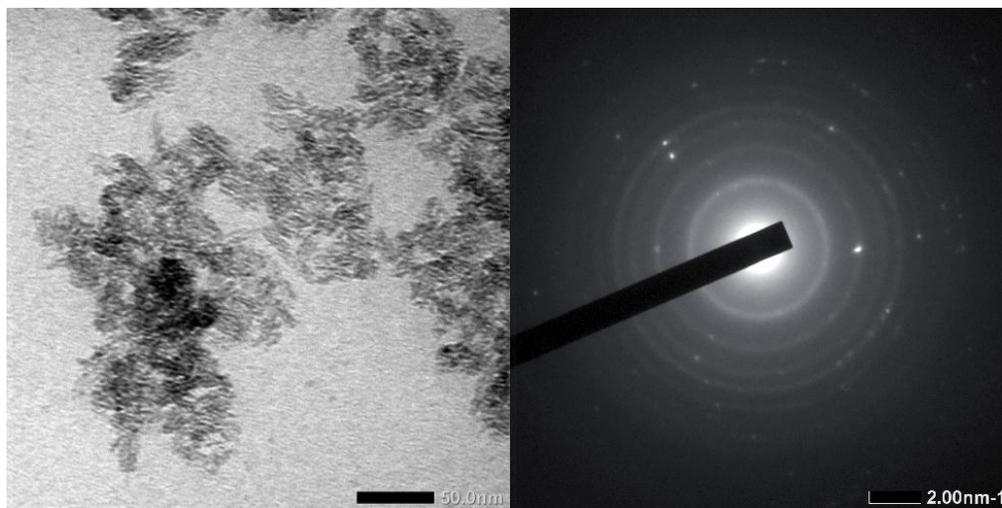
## **Karakterisasi Komposit Film Kitosan – TiO<sub>2</sub> dengan Penambahan Sorbitol sebagai Plasticizer**

### **A. Karakterisasi Sifat Kimia (*Chemical Properties*)**

Karakterisasi komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dilakukan dengan XRD, TEM dan FTIR untuk mengetahui terbentuknya fasa dan ukuran kristal setelah terbentuk komposit film. Gambar 2 menunjukkan spektra difraksi sinar X dari TiO<sub>2</sub> nanopartikel di dalam komposit film kitosan - TiO<sub>2</sub>.

Spektra difraksi hasil sintesis dalam Gambar 2 menunjukkan terbentuknya keseragaman fasa anatase di dalam komposit film kitosan-TiO<sub>2</sub>. Adanya perlakuan sintesis yang dilakukan pada suhu ruang serta diikuti proses *aging* pada suhu dan tekanan ambien hanya menghasilkan nanopartikel TiO<sub>2</sub> fasa anatase tanpa ditemukan rutil. Berdasarkan sebaran orientasi bidang kristal yang disesuaikan dengan data JCPDS: 89-4922 ( $2\theta = 25.5^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $55.1^\circ$ , dan  $62.7^\circ$ ), maka partikel TiO<sub>2</sub> di dalam komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> memiliki struktur monokristalin, yaitu domain fasa anatase.

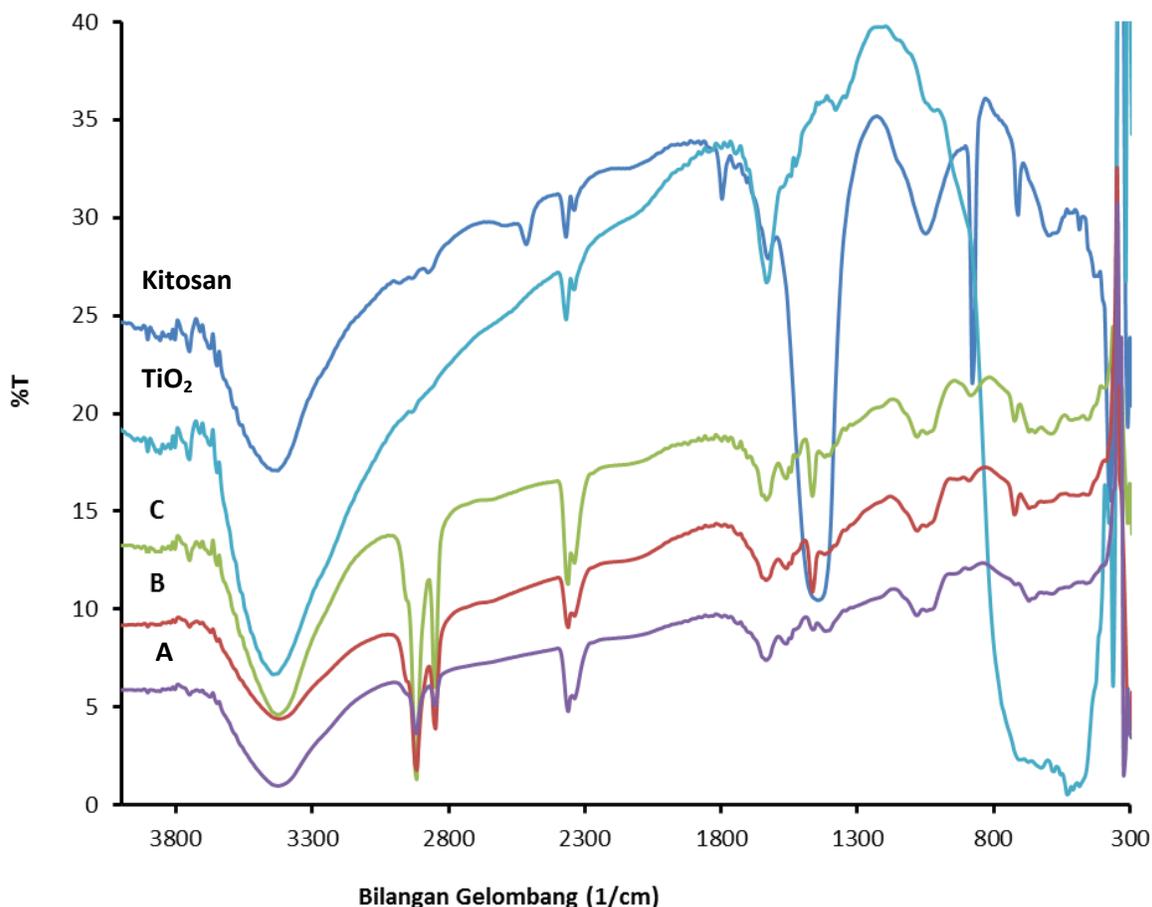
Terbentuknya monokristalin berdimensi nanopartikel berkorelasi dengan hasil analisis *Transmission Electron Microscopy* (TEM) dan *Selected Area Diffraction* (SAD). Analisis dilakukan terhadap komposit film kitosan - TiO<sub>2</sub> yang diberikan dalam Gambar 3.



**Gambar 3.** Foto TEM dan difraksi elektron area terpilih (*selected area electron diffraction*) komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub>.

Hasil analisis TEM seperti Gambar 3 menunjukkan bahwa partikel TiO<sub>2</sub> dalam komposit film – TiO<sub>2</sub> terdispersi dengan konfigurasi yang seragam dengan sedikit agregasi. Walaupun nampak terjadi agregasi kristalit, namun terlihat adanya garis-garis kisi (*lattice fringe*) yang cukup tajam. Hal ini mengindikasikan telah terbentuk fasa kristal dalam bahan komposit film tersebut. Karakter ini diperkuat dengan gambar pola difraksi elektron dari *area* terpilih (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) dimana nampak batas cincin yang cukup jelas dari beberapa spot dalam bidang difraksi yang sama. Pola difraksi SAED ini juga mengidentifikasi adanya cincin-cincin dengan indeks yang bersesuaian dengan bidang (101) dari fasa anatase TiO<sub>2</sub>.

Untuk mengetahui struktur senyawa komposit film yang terbentuk, dilakukan analisis serapan terhadap sinar infra merah dari kitosan *bulk*, TiO<sub>2</sub> *bulk*, dan komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dengan sorbitol 0 % ; 3 % dan 5 %, dengan spektra diberikan pada Gambar 4.



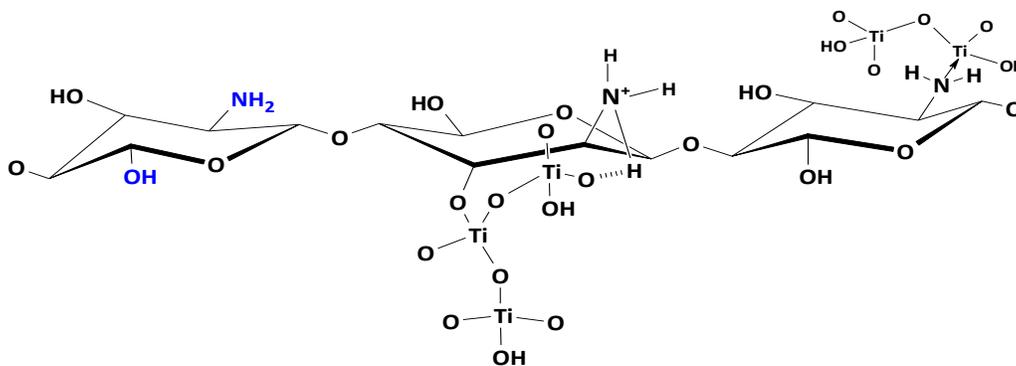
**Gambar 4.** Spektra FTIR dari kitosan *bulk*, TiO<sub>2</sub> *bulk* dan komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dengan sorbitol 0 % (A), 3 % (B) dan 5 % (C).

Berdasarkan Gambar 4 terlihat adanya perubahan intensitas dan pergeseran spektra pada spektra komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> (komposit film kitosan – TiO<sub>2</sub> dengan sorbitol 0 %) yang dibandingkan dengan spektra kitosan *bulk* dan TiO<sub>2</sub> *bulk* pada serapan bilangan gelombang 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>, diantaranya adalah adanya perubahan intensitas pita serapan dari intensitas rendah untuk spektra kitosan *bulk* dan TiO<sub>2</sub> *bulk* pada bilangan gelombang 600–900 cm<sup>-1</sup> menjadi lebih tajam dan lebar untuk pita serapan komposit film kitosan - TiO<sub>2</sub>. Perubahan pita serapan tersebut diindikasikan sebagai pita serapan gugus O–Ti–O dari jaringan TiO<sub>2</sub> dalam matriks kitosan. Pada bilangan gelombang 962 cm<sup>-1</sup> dan

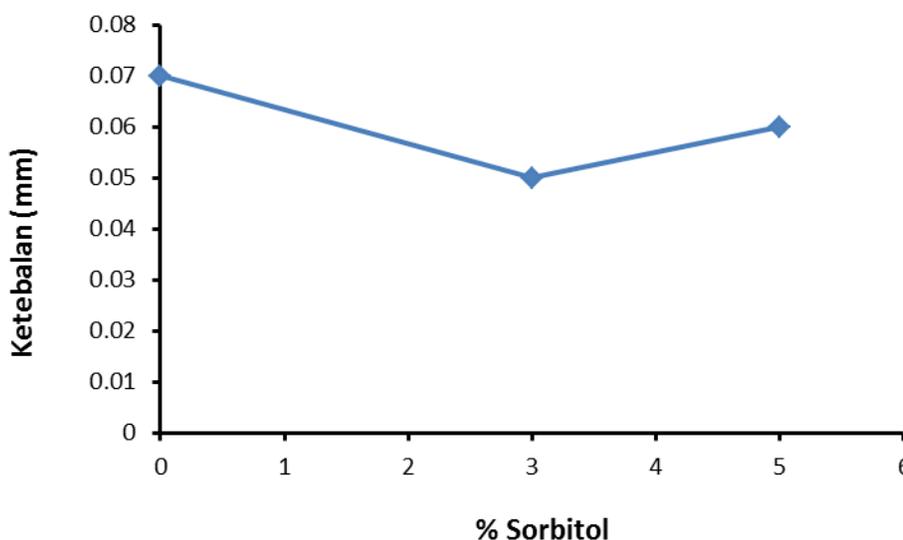
945  $\text{cm}^{-1}$  terdapat kenaikan intensitas pita serapan pada komposit film dibandingkan pada serapan  $\text{TiO}_2$  *bulk*. Hal ini menandai adanya gugus O-Ti-O yang terinduksi dalam kitosan melalui interaksi atom Ti sebagai asam lewis dengan atom N dari gugus  $\text{NH}_2$  sebagai basa lewis, sebagaimana yang dilaporkan Gianotti *et al.*, (2002). Sedangkan pada bilangan gelombang 1427  $\text{cm}^{-1}$  - 1404  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan pita serapan baru dari komposit film kitosan -  $\text{TiO}_2$  menandakan adanya ikatan hidrogen dengan atom Ti. Namun demikian pada bilangan gelombang 3749 - 3873  $\text{cm}^{-1}$  yang menghasilkan pita serapan lebih lebar diindikasikan terbentuknya ikatan hidrogen antara gugus -O-Ti dengan gugus  $-\text{NH}_2$  atau -OH dari kitosan yang relatif lebih kuat.

Pada pola serapan komposit film kitosan -  $\text{TiO}_2$  tanpa penambahan sorbitol (sorbitol 0 %) juga terdapat beberapa perubahan dan pergeseran intensitas bila dibandingkan dengan penambahan sorbitol 3 % dan 5 %. Diantaranya adalah adanya penurunan intensitas dan pergeseran bilangan gelombang pada daerah di sekitar 3400  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan dari vibrasi ulur -OH dan -NH dari amina primer, pergeseran bilangan gelombang di daerah sekitar 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  yang masing-masing merupakan vibrasi ulur dari -C=O amida 2 dan - $\text{NH}_2$ , serta penurunan intensitas di daerah 1000 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur dari -C-OH dan C-O-C. Secara khusus interaksi antara sorbitol dan kitosan juga dapat dilihat pada serapan 1404 - 1597  $\text{cm}^{-1}$ , di mana daerah ini merupakan serapan baru bagi komposit film kitosan -  $\text{TiO}_2$ , terlihat terjadi peningkatan intensitas. Peningkatan intensitas ini teramati pada komposit film kitosan- $\text{TiO}_2$  dengan penambahan sorbitol yang semakin besar.

Berdasarkan pergeseran dan perubahan intensitas serapan FTIR sebagaimana Gambar 4, maka penurunan intensitas serapan pada bilangan gelombang tersebut mengarahkan pada dugaan interaksi ikatan hidrogen antara kitosan dan sorbitol sebagaimana interaksi kitosan dan gliserol melalui ikatan hidrogen (Chillo *et al.*, 2008). Adapun interaksi yang paling memungkinkan dari kitosan dan  $\text{TiO}_2$  sebagaimana dijelaskan oleh Qian *et al.*, (2011) dan Tao *et al.*, (2007) adalah interaksi ikatan hidrogen. Mekanisme interaksi secara hipotetik antara kitosan dengan  $\text{TiO}_2$  dalam komposit film kitosan -  $\text{TiO}_2$  di ilustrasikan pada Gambar 5. Ketebalan film komposit ditampilkan pada Gambar 6.



**Gambar 5.** Struktur molekul dan interaksi hipotetik antara  $\text{TiO}_2$  dengan kitosan di dalam komposit  $\text{TiO}_2$  – kitosan (Fajriati, 2013).



**Gambar 6.** Ketebalan film komposit yang ditentukan berdasarkan konsentrasi sorbitol.

## B. Karakterisasi Sifat Fisika (*Physical Properties*)

Sifat fisis komposit film kitosan –  $\text{TiO}_2$  dipelajari dengan menguji ketebalan, sifat tarik (elongasi) dan sifat platis-elastis terhadap komposit film dengan sorbitol 0 %, 3 % dan 5 %.

### 1. Ketebalan

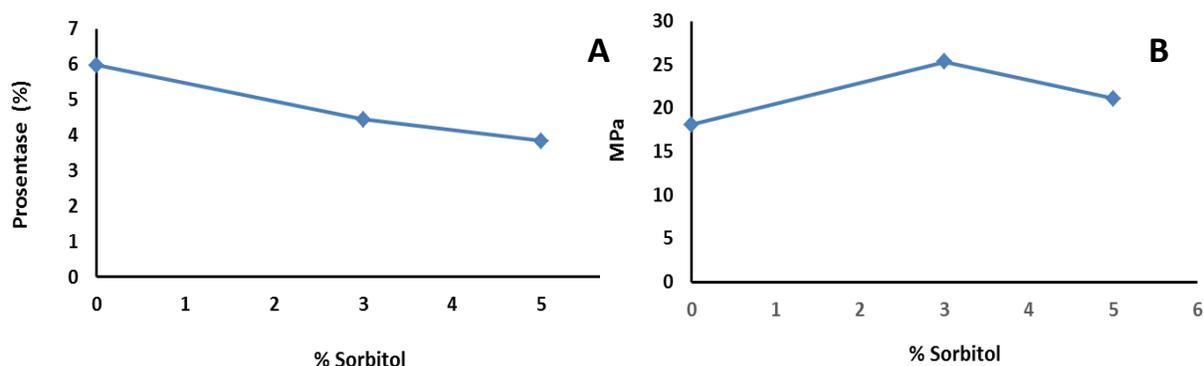
Hasil penelitian ketebalan plastik variasi sorbitol menunjukkan bahwa nilai ketebalan dari masing-masing komposit film tidak berbeda jauh satu sama lainnya, sebagaimana pada Gambar 6. Ketebalan masing-masing plastik berada di kisaran kurang dari 0,1 mm seiring dengan bertambahnya jumlah sorbitol yang digunakan. Ketebalan merupakan parameter penting yang berpengaruh terhadap penggunaan komposit film

dalam pembentukan produk yang akan dikemas. Seber (2010) menyebutkan bahwa pada umumnya peningkatan ketebalan terjadi karena perbedaan konsentrasi bahan pembuat plastik, sedangkan volume larutan plastik yang dituangkan masing-masing ke atas plat adalah sama. Hal ini mengakibatkan total padatan di dalam komposit film setelah dilakukan pengeringan meningkat dan polimer-polimer yang menyusun komposit film juga semakin banyak.

## 2. Kuat Tarik dan Elongasi

Hasil pengujian kuat tarik (MPa) dan elongasi (%) komposit film dengan variasi sorbitol ditunjukkan pada Gambar 7. Berdasarkan Gambar 7 terlihat bahwa kuat tarik dari komposit film berkisar antara 18 – 25 MPa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kuat tarik optimum terdapat pada konsentrasi sorbitol 3 %. Baldwin *et al.* (1994), menyatakan bahwa kuat tarik meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi sorbitol yang digunakan. Hal ini diduga terkait dengan kelarutan sorbitol yang dapat tercampur dengan baik dalam larutan sehingga akan meningkatkan jumlah ikatan hidrogen yang terbentuk. Penurunan kuat tarik terjadi pada konsentrasi sorbitol 5 %. Hal ini diduga karena dengan semakin banyaknya sorbitol yang digunakan menyebabkan ikatan antara sorbitol dengan kitosan justru berkurang. Sorbitol cenderung berikatan hidrogen dengan sesama sorbitol, akibatnya campuran menjadi tidak merata.

Kuat tarik merupakan gaya tarik maksimum yang dapat ditahan plastik. Kuat tarik yang terlalu kecil mengindikasikan bahwa mutu plastik rendah dan tidak dapat dijadikan kemasan karena karakter fisiknya mudah patah (Shi *et al.*, 2008).



**Gambar 7.** Kuat tarik (A) dan elongasi (B) yang ditentukan berdasarkan konsentrasi sorbitol.

Pengukuran kuat tarik komposit film juga diikuti dengan pengukuran elongasi yaitu perubahan panjang maksimum yang dialami komposit film sebelum terputus. Sifat tersebut sangat penting untuk mengindikasikan kemampuan plastik dalam menahan sejumlah beban sebelum komposit film tersebut terputus. Berdasarkan Gambar 7, nilai elongasi komposit film berkisar antara 4 – 6 %. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai elongasi semakin menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi sorbitol. Hal ini dimungkinkan karena molekul sorbitol terdispersi sempurna di dalam komposit film, sehingga mampu mengurangi ikatan hidrogen antar polimer secara maksimal. Akibatnya komposit film yang terbentuk menjadi tidak kaku dan lebih fleksibel (Nadarajah, 2010).

Hasil yang serupa didapatkan oleh Primanti (2012) yang melaporkan bahwa ketebalan, kemuluran dan kekuatan tarik plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *nanotube* tidak jauh berbeda dengan plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *Merck*. Ketebalan komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *Merck* dan plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *nanotube* menunjukkan nilai 0.2 mm. Kekuatan tarik plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *Merck* menunjukkan nilai 27 MPa sementara itu plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *nanotube* memiliki kuat tarik sebesar 23 MPa. Elongasi plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *Merck* bernilai sama dengan plastik komposit kitosan  $\text{TiO}_2$  *nanotube* yang bernilai 7 %. Hal tersebut berhubungan dengan kristalinitas dari  $\text{TiO}_2$  dalam plastik di mana  $\text{TiO}_2$  *Merck* yang memiliki kristalinitas yang lebih tinggi daripada  $\text{TiO}_2$  *nanotube* dalam plastik.

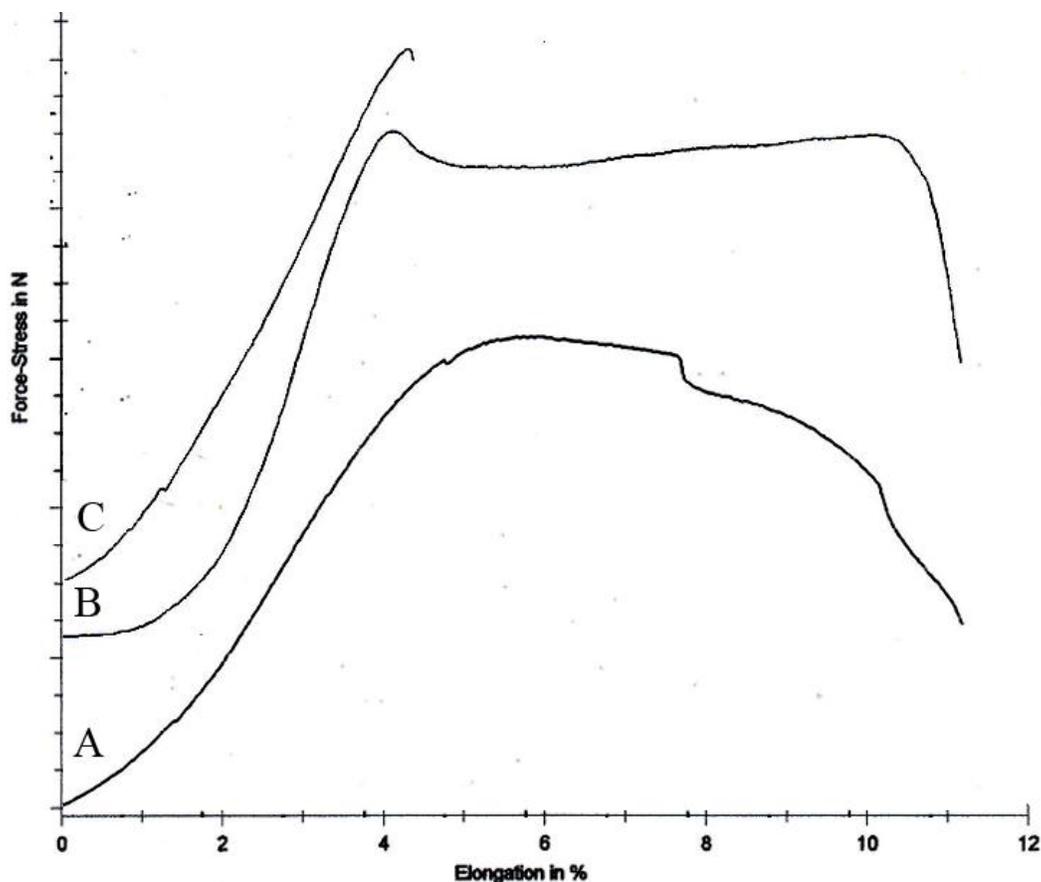
### 3. Tinjauan Sifat Elastis-Plastis dan Sifat Serapan Air

Setiap material akan mengalami perubahan bentuk, volume atau keduanya (deformasi) karena pengaruh gaya yang diberikan atau perubahan temperatur. Deformasi ini disebut elastis jika bentuk dan volume dari material akan kembali ke bentuk semula seperti sebelum diberikan gaya atau perubahan temperatur. Deformasi plastis terjadi jika gaya yang diberikan atau perubahan temperatur cukup besar sehingga bentuk dan volume material tidak dapat kembali ke bentuk semula seperti sebelum diberikan gaya atau perubahan temperatur (Ginting *et al.*, 2016).

Pada awal pengujian, komposit film mengalami pemuluran secara elastis. Hal ini terjadi jika beban yang diberikan dilepaskan, maka komposit film akan kembali ke bentuk semula. Komposit film dikatakan telah melewati batas elastisitasnya ketika beban yang ditambahkan menyebabkan deformasi yang terjadi sehingga komposit film tidak dapat

kembali ke bentuk semula (Suyatma *et al.*, 2005). Komposit film yang terus diberi beban akan terus mengalami pemuluran sampai maksimum sehingga putus.

Grafik perbandingan sifat elastis dan plastis dari komposit film kitosan-TiO<sub>2</sub> dengan sorbitol yang berbeda disajikan pada Gambar 8 komposit film dengan konsentrasi sorbitol 3 % menunjukkan sifat plastis yang lebih baik dibandingkan komposit film dengan konsentrasi sorbitol 0 % dan 5 %.



Gambar 8. Grafik sifat elastis-plastis plastik kitosan-sorbitol 0 % (A), 3 % (B) dan 5 % (C).

Berdasarkan Gambar 8 dapat dinyatakan bahwa komposit film dengan kandungan sorbitol sebesar 3 % (b/v) adalah yang memiliki sifat plastis paling baik. Sifat ini dimungkinkan karena penambahan sorbitol akan memperbesar interaksi antara matriks kitosan dengan sorbitol. Penambahan sorbitol yang terlalu besar akan menyebabkan interaksi yang terjadi adalah interaksi antara sorbitol dengan sorbitol, sehingga sifat plastisnya mengalami penurunan dan berganti menjadi sifat elastis. Komposit film dengan

kadar sorbitol 5 % kurang baik digunakan sebagai bahan pengemas karena memiliki elastisitas yang terlalu tinggi (Yoo *and* Krochta, 2011).

Adapun sifat serapan air dari komposit film secara sederhana ditentukan berdasarkan selisih berat komposit film setelah berada dalam lingkungan ambien selama 7 hari, yang diberikan pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1, prosentase serapan air dengan kitosan *bulk* yang memiliki derajat deasetilasi (DD) 78 % ini sebesar 4,79 % untuk film komposit tanpa penambahan sorbitol, dan prosentase serapan air semakin tinggi dengan bertambahnya kadar sorbitol dalam film komposit.

Secara umum, biopolimer kitosan bersifat higroskopis yaitu kecenderungan untuk menyerap molekul air dari lingkungan. Kemampuan menyerap air dipengaruhi oleh DD. Pada kitosan dengan DD tinggi, gugus amina menjadi semakin banyak dari pada gugus asetil. Gugus amina yang semakin banyak menyebabkan molekul air yang bersifat polar, lebih mudah terikat pada gugus amina yang lebih polar dari pada gugus asetil yang cenderung kurang polar. Oleh karena itu, pada kitosan dengan DD tinggi, semakin banyak molekul air yang terikat pada lapisan monolayer kitosan.

Tabel 1. Sifat serapan air komposit film kitosan - TiO<sub>2</sub> berdasarkan selisih berat kering dari pemanasan oven 80 °C dan sesudah berada dalam lingkungan ambien selama 7 hari.

Kadar sorbitol (%)	Berat mula-mula dari pemanasan oven 80 °C (gram)	Berat setelah 7 hari pada lingkungan ambien (gram)	Sifat serapan Air (%)
0	1,022	1,071	4,79
3	0,980	1,032	5,20
5	0,795	0,851	7,0

Prosentase serapan air pada Tabel 1 tidak berbeda jauh dengan yang telah dilaporkan oleh Murniaty (2012), bahwa sifat serapan molekul air pada kitosan murni cenderung mengikuti kurva sigmoid yang mewakili kurva isoterem BET tipe II, di mana dengan kitosan yang memiliki DD 81,59 didapatkan kisaran serapan air sebesar 4 – 6 %.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sorbitol sebagai plastisizer telah meningkatkan sifat serapan film kitosan sebagaimana yang dilaporkan oleh Maria *et al.* (2015). Menurut Maria *et al.* (2015), sorbitol merupakan molekul hidrofilik yang berukuran relatif kecil dan berisi enam kelompok hidroksil yang dapat disisipkan antara rantai polimer yang berdekatan sehingga menurunkan atraksi antar molekul sekaligus

mengurangi sifat penghalang film terhadap molekul air. Adanya sorbitol antar rantai polimer ini memungkinkan molekul uap air bebas berdifusi dengan mudah melalui rantai polimer. Dengan demikian, adanya sorbitol dapat meningkatkan serapan air dari film komposit.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa komposit film dari kitosan – TiO<sub>2</sub> menggunakan sorbitol sebagai *platisizer* telah berhasil di sintesis dengan melakukan sintesis TiO<sub>2</sub> nanokristal fasa anatase dalam matriks kitosan untuk dibuat film komposit. Beberapa karakter yang berhasil didapatkan antara lain terdapatnya partikel nanokristal fasa anatase yang terdistribusi dalam matriks kitosan dengan interaksi kitosan – TiO<sub>2</sub> – sorbitol dalam komposit film dimungkinkan adalah melalui ikatan hidrogen. Berdasarkan karakterisasi sifat fisika, terjadi peningkatan sifat plastis, kuat tarik dan elongasi dari komposit film seiring bertambahnya konsentrasi sorbitol 3 % (b/v), namun pada kenaikan konsentrasi sorbitol yang makin besar, komposit film menjadi makin elastis dengan kuat tarik dan elongasi yang semakin rendah. Sifat plastis yang cukup baik dari komposit film didapatkan pada penambahan sorbitol 3 %.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LP3M) UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta, atas dukungannya baik moril maupun materil melalui Program Bantuan Dana Penelitian Madya tahun anggaran 2016.

## DAFTAR PUSTAKA

- Baldwin, A. E., Hagenmaier, R., Bai, J., and Krochta, M. J., 1994, *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. New York: Editorial Technomic Publishing Company
- Chillo, S., Flores, S., Mastromatteo, M., Conte, A., Gerschenson, L., and Del Nobile, M. A., 2008, Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties, *Journal of Food Engineering* 88 (2) 159–168.
- Diaz-Visurraga, J., Melendrez, M.F., Garcia, A., Paulraj, M., and Cardenas, G., 2010. Semitransparent Chitosan-TiO<sub>2</sub> Nanotubes Composite Film for Food Package Applications. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 3503–3515.

- Fajriati, I., Mudasir, E.T. and Wahyuni., 2013. Room-Temperature Synthesis of TiO<sub>2</sub> – Chitosan Nanocomposites Photocatalyst, *Proceeding of The 3<sup>rd</sup> Annual Basic Science Int'l Conference 2013*, Faculty Mathematic and Natural Science, University of Brawijaya, Malang of Indonesia, pp. C10-1 – C10 -5.
- Gianotti, E., Dellarocca, V., Marchese, L., Martra, G., Coluccia, S., and Maschmayer, T. (2002). NH<sub>3</sub> adsorption on MCM-41 and Ti-grafted MCM-41. FTIR, DR UV–Vis–NIR and photoluminescence studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* 4, 6109–6115.
- Ginting, S.H.M., Kristiani, M., Amelia, Y., and Hasibuan, R., 2016, The effect of chitosan, sorbitol, and heating temperature bioplastic solution on mechanical properties of bioplastic from durian seed starch (*Durio zibehinus*), *Journal of Engineering Research and Applications* 6 (1), 33-38
- Gurgel. M., , Vieira, A., da Silva, A. M., Santos, O. L., and Beppu, M. M., 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* 47, 254-263.
- Hasibuan, M., 2009, *Pembuatan Film Layak Makan dari Pati Sagu Menggunakan Bahan Pengisi Serbuk Batang Sagu dan Gliserol sebagai Plasticizer*, Tesis, Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatra Utara, Medan.
- Hosseingholi, M., Pazouki, A.H., and Aboutalebi, S.H., 2011. Room Temperature Synthesis of Nanocrystalline Anatase Sols and Preparation of Uniform Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films: Optical and Structural Properties. *Journal of Physics D: Applied Physics* 44, (5).
- Kerch, G. and Korkhov, V., 2011. Effect of Storage Time and Temperature on Structure, Mechanical and Barrier Properties of Chitosan-Based Films. *European Food Research and Technology* 232 (1), 17–22.
- Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J. and Stepnowski, P., 2010. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs* 8 (5), 1567-1636.
- Lalopua, V.M.N., 2004, Pembuatan Edible Film Kalsium Alginat dari Sargassum sp, *Ichthyos* 3(1), 35 – 40.
- Lavogna, M., Piscitelli, F., Mangiscapra, P., and Buonocore, G. G., 2010, Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films, *Carbohydrate Polymers* 82, 291–298.
- Marchisio, D. L., Omegna, F., Barresi, A, A., and Bowen, P., 2008. Effect of mixing and other operating parameters in sol-gel Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 7202–7210.
- Maria, G. C., Innocentini, L. H., and Santos, R. A., 2015, Sorbitol-plasticized and neutralized chitosan membranes as skin substitutes, *Materials Research* 18 (4).
- Mortein, S. E., Erik, G., and Sjøgaard, 2010. Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *The Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53, 485–497.

- Murniaty. 2012. Sifat mekanik dan serapan air plastik komposit kitosan-lempung. Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Nadarajah, K., 2010, *Development and Characterization of Antimicrobial Edible Films from Crawfish Chitosan*, Tesis, The Department of Food Science, Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.
- Park, S.Y., Marsh, K.S., and Rhim, J.W., 2002. Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of Organic Solvents. *Journal of Food Science* 67 (1), 194–197.
- Pereda, M., Aranguren, I. M., and Marcovich, N.E., 2009. Water vapor absorption and permeability of films based on chitosan and sodium caseinate. *Journal of Applied Polymer Science* 111, Issue 156, 2777-2784.
- Primanti, W., 2012., *Plastik komposit kitosan – TiO<sub>2</sub> nanotube*. Skripsi. Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Qian, T., Su, H., and Tianwei, T., 2011, The Bactericidal and Mildew-Proof Activity of a TiO<sub>2</sub>-Chitosan Composite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 218 (1), 130–136.
- Rodríguez-Núñez, J.R., Madera-Santana, T.J., Sánchez-Machado, D.I., López-Cervantes, J., and Valdez, H.S., 2014. Chitosan/hydrophilic plasticizer-based films: preparation, physicochemical and antimicrobial properties. *Journal of Polymers and the Environment* 22 (1), 41–51.
- Seber, A.G., 2010, *Preparation of Antimicrobial Films From Agricultural Biomass*, Tesis, Biotechnology Department, Middle East Technical University.
- Shan, W., Yi, H., Minyan, Z., Yongsheng, W., Siping, H., and Yuanzi, G., 2011. Synthesis of MS (M=Zn, Cd and Pb)-Chitosan Nanocomposite Film Via Simulating Biomineralization Method. *Advances in Polymer Technology* 30 ( 4), 269–275.
- Shi, L., Zhao, Y., Zhang, X., Su, H., and Tan., T., 2008. Antibacterial and Anti mildew Behavior of Chitosan/nano-TiO<sub>2</sub> Composite Emulsion. *Korean Journal of Chemical Engineering* 25 (6), 1434-1438.
- Simonsen, M.E. and Søgaaard, E.G., 2010. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53, 485–497.
- Suyatma, N.E., Tighzert, L., and Copinet, A., 2005, Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films, *Journal of Agricultural Food Chemistry* 53 (10), 950-3957.
- Tao, Y., Jun, P., Shilei, Y., Bin, T., and Longbao, Z., 2007. Tensile Strength Optimization and Characterization of Chitosan/TiO<sub>2</sub> Hybrid Film. *Materials Science and Engineering: B* 138 (1), 4–89 .
- Weber, J.C., 2000, *Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives*, Department of Dairy and Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University Rolighedsvej 30, 1958 Frederiksberg C, Denmark.

- Wiles, J.L., Vergano, P.J., Barron, F.H., Bunn, J.M., and Testin, R.F., 2000. Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films. *Journal of Food Science* 65 (7), 1175-1179.
- Wittaya, T. and Sopanodora, P., 2009, Effect of Some Process Parameters on the Properties of Edible Film Produced from Lizard Fish (*Saurida undosquamis*) Muscle. *KMITL Science and Technology Journal* 9(1), 27-42.
- Yoo, S. and Krochta, J.M., 2011. Properties of whey protein – polysaccharide edible films, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91(14), 2628–2636.