

Isotherm Adsorpsi Uap Air Komposit Poli Asam Laktat/Grafit

Fadilah*, Mujtahid Kaavessina, Sperisa Distantina, Dwi Ardiana Setyawardhani, Endang Kwartiningsih, Aida Nur Ramadhani, Isa Fakhruddin, Amaldo Firjarahadi Tane

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia 57126

*Corresponding author: fadilah@staff.uns.ac.id

DOI: <https://dx.doi.org/10.20961/equilibrium.v6i1.58786>

Article History

Received: 23-01-2022, Accepted: 13-04-2022, Published: 22-04-2022

Kata kunci:

adsorpsi uap air,
kesetimbangan,
komposit, poli
asam laktat/grafit,
pemodelan

ABSTRAK. Poli asam laktat adalah polimer hidrofobik yang termasuk dalam kelas biomaterial yang bersifat biodegradable. Poli asam laktat berpotensi untuk dijadikan komposit polimer konduktif (*conductive polymer composite* - CPC) yang dipergunakan sebagai bahan semikonduktor dengan cara mencampurkan grafit kepadanya. Perilaku adsorpsi uap air perlu dipelajari untuk mengetahui stabilitas komposit dan ditunjukkan melalui kurva isotherm adsorpsi uap air. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari isotherm adsorpsi uap air komposit poli asam laktat/grafit pada berbagai komposisi grafit. Pengamatan terhadap isotherm adsorpsi uap air dilakukan dengan metode gravimetri pada berbagai kondisi kelembaban relatif. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kurva isotherm mengikuti tipe II menurut klasifikasi Brunauer, yaitu kurva berbentuk *sigmoidal*. Semakin tinggi kondisi kelembaban relatif, semakin besar kandungan air kesetimbangan. Peningkatan kandungan air kesetimbangan secara tajam terjadi pada kondisi kelembaban di atas 75%. Semakin tinggi komposisi grafit, semakin besar kandungan uap air kesetimbangan. Data kesetimbangan dicocokkan dengan model kesetimbangan sorpsi uap air yaitu model *Guggenheim-Anderson-deBoer* (GAB), model *Peleg*, dan model *Oswin*. Model GAB memberikan gambaran *isotherm* yang terbaik

Keywords:

composite,
equilibrium,
modeling,
poly(lactic acid)/
graphite, water
vapor adsorption

ABSTRACT. Poly(lactic acid)/PLA is a hydrophobic polymer that belongs to the class of biodegradable biomaterial. PLA can be used as material in the manufacture of conductive polymer composite (CPC), which is used as a semiconductor material by mixing graphite into it. The water vapor adsorption behavior needs to be studied to determine the stability of the composite. This research aims to investigate the water vapor adsorption isotherm in poly(lactic acid)/graphite composites on various graphite compositions. The gravimetric method carried observations on the water vapor adsorption isotherm at various relative humidity conditions. The results obtained indicate that the isotherm curve follows type II according to the Brunauer classification. The higher the relative humidity, the greater the equilibrium water content. A sharp increase in the equilibrium water content occurs at humidity conditions above 75%. The higher the graphite composition, the greater the equilibrium moisture content. The Guggenheim-Anderson-deBoer (GAB), Peleg, and Oswin sorption models were used to fit the experimental data. The GAB model best described the isotherms of the composites.

1. PENDAHULUAN

Bahan semikonduktor banyak digunakan dalam perangkat elektronik. Semikonduktor merupakan salah satu bahan yang termasuk pada padatan kristal dengan konduktivitas listrik menengah di antara konduktor dan isolator. Semikonduktor memiliki dua sifat yang sangat membantu untuk meningkatkan kegunaannya. Sifat pertama yaitu tidak seperti isolator dan konduktor yang konduktivitasnya pada dasarnya tetap, konduktivitas suatu semikonduktor tertentu dapat diubah. Kemampuan ini membuat semikonduktor lebih fleksibel dalam desain dan konstruksi sel surya. Sifat menguntungkan yang kedua adalah bahwa, dalam semikonduktor, arus listrik dapat dibawa oleh elektron bermuatan negatif atau oleh partikel bermuatan positif yang dikenal sebagai lubang, atau oleh keduanya. Sifat inilah yang memungkinkan kita untuk membangun sel surya, transistor, dan sirkuit terpadu.

Semikonduktor yang banyak digunakan berbahan logam, yang apabila perangkatnya sudah rusak maka akan meninggalkan limbah. Limbah ini nonbiodegradable. Sebagai alternatif pengganti bahan semikonduktor tersebut, banyak dikembangkan komposit polimer konduktif (*CPC-conductive polymer composite*). Bahan polimer alam seperti poli asam laktat dapat digunakan untuk hal ini.

Poli asam laktat merupakan bahan alternatif dari produk biopolimer yang dihasilkan dari bahan *nontoxic* dan dapat diperbarui [1]. Pada sektor industri, poli asam laktat banyak digunakan untuk pembuatan fibers, film, dan

botol. Poli asam laktat adalah polimer *biodegradable* yang paling berkembang dibandingkan jenis-jenis polimer lainnya sebab polimer ini bersifat termoplastis sehingga mudah dibentuk oleh pemanasan [2]. Poli asam laktat adalah jenis *polyester* dari asam laktat yang bisa ditemukan pada proses metabolisme tumbuhan dan hewan [2,3]. Sebagian besar asam laktat dihasilkan dari proses fermentasi menggunakan bakteri bergenus *Lactobacillus* dengan berbagai jenis bahan baku sumber karbon. Beberapa bahan organik dipergunakan diantaranya adalah jagung, tebu, dan bahan organik lainnya [1,4].

Polimer sendiri merupakan bahan isolator, dan untuk dapat bersifat semikonduktor, suatu bahan konduktor dapat dicampur dengan polimer sehingga membentuk suatu komposit. Komposit polimer konduktif berbahan poli asam laktat telah berhasil disintesis [3]. Komposit ini menggunakan grafit di dalam campurannya. Poli asam laktat sendiri merupakan bahan *biodegradable* yang paling banyak digunakan. Namun demikian, salah satu faktor pembatas utama adalah sensitivitasnya terhadap air. Poli asam laktat bereaksi dengan air dan terhidrolisis selama dipergunakan dan akan mempengaruhi kinerjanya. Penyerapan air oleh poli asam laktat secara signifikan mempengaruhi sifat fisiko-kimia matriks polimer [5]. Oleh karena itu perlu mempelajari bagaimana penyerapan uap air oleh komposit polimer konduktif dari poli asam laktat/grafit.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui *isotherm* adsorpsi uap air komposit poli asam laktat/grafit pada berbagai komposisi grafit. Perilaku penyerapan uap air pada bahan dijelaskan oleh beberapa model matematis, yang disusun berdasar teori ataupun empiris [6].

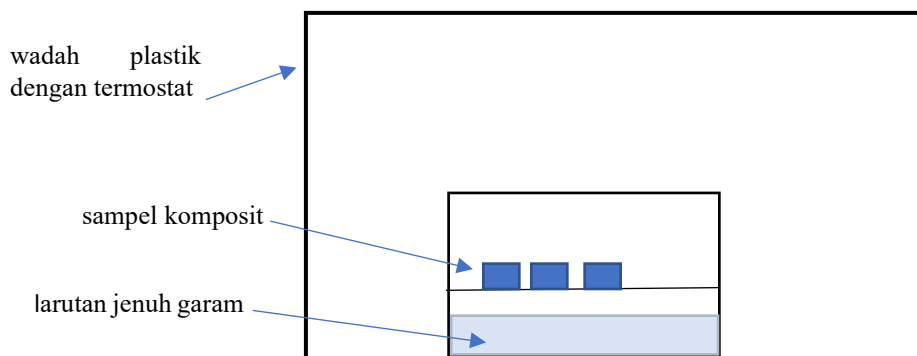
2. BAHAN DAN METODE

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan adalah lembaran komposit poli asam laktat/grafit dengan penambahan grafit 0%, 0,5%, 1% dan 1,5%. Komposit poli asam laktat/grafit diperoleh dari salah satu penulis dengan proses pembuatan yang sama seperti dijelaskan oleh Kaavessina [3]. Garam yaitu natrium klorida (NaCl), kalium fosfat (K_2SO_4), kalium klorida (KCl), barium klorida ($BaCl_2$), kalium hidroksida (KOH), magnesium klorida ($MgCl_2$), dan magnesium nitrat ($Mg(NO_3)_2$) diperoleh dari Merck.

2.2 Alat

Rangkaian alat berupa kotak plastik tertutup yang dilengkapi dengan *thermostat* untuk mengatur suhu, serta wadah plastik tertutup lain di mana larutan jenuh garam dan sampel ditempatkan. Rangkaian alat dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram skema peralatan yang digunakan.

2.3 Cara kerja

Komposit poli asam laktat/grafit dipotong dengan ukuran 2 cm x 3 cm. Sampel komposit diletakkan dalam suatu wadah, lalu wadah tersebut ditempatkan dalam kotak plastik di mana terdapat larutan garam jenuh. Kotak tersebut dimasukkan ke dalam kotak plastik besar dengan pengatur suhu. Suhu di dalam kotak besar dipertahankan pada 30°C menggunakan *thermostat*. Seluruh sampel ditimbang setiap hari selama 10 hari. Setelah 10 hari seluruh lembaran komposit dikeringkan menggunakan *oven* pada suhu 140°C selama 4 jam untuk mengetahui berat kering dari sampel.

2.4 Analisis Hasil

Mengacu pada Saberi [6], tiga model *isotherm* adsorpsi uap air dipergunakan untuk mengevaluasi data yaitu model GAB (*Guggenheim-Anderson-deBoer*), model *Peleg*, dan model *Oswin* seperti yang yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Persamaan model matematika *GAB*, *Peleg*, dan *Oswin*

Model	Persamaan	Keterangan
<i>GAB</i>	$M_e = \frac{M_0 \cdot C \cdot K' \cdot a_w}{(1 - K' \cdot a_w)(1 - K' \cdot a_w + C \cdot K' \cdot a_w)} \quad (1)$	a_w : aktivitas air M_e : kadar air setimbang basis kering (%) M_0 : <i>monolayer moisture content</i> (%) C dan K' : konstanta
<i>Peleg</i>	$M_e = K_1 a_w^{n_1} + K_2 a_w^{n_2} \quad (2)$	a_w : aktivitas air M_e : kadar air setimbang basis kering (%) K_1 dan K_2 : konstanta n_1 dan n_2 : konstanta
<i>Oswin</i>	$M_e = K_0 \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{n_0} \quad (3)$	a_w : aktivitas air M_e : kadar air setimbang basis kering (%) K_0 : konstanta n_0 : konstanta

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Mengetahui *isotherm* adsorpsi uap air pada kondisi tekanan dan temperatur konstan dapat digunakan untuk menjelaskan kondisi pengeringan dan penyimpanan optimal suatu material [7]. *Isotherm* adsorpsi uap air juga dapat memberikan informasi stabilitas materi dan distribusi ikatan air [8]. Pada penelitian ini didapatkan informasi hubungan antara *isotherm* adsorpsi uap air dan komposisi dari sampel.

Nilai aktivitas air dapat dipengaruhi oleh temperatur, komposisi senyawa, dan kondisi fisik suatu larutan. Besaran tersebut didefinisikan sebagai rasio tekanan parsial uap air dan tekanan parsial uap air murni [9]. Variasi kondisi aktivitas air diperoleh dengan mengatur kelembaban relatif dengan menggunakan larutan jenuh garam pada suhu 30°C. Besar kelembaban relatif dan aktivitas air pada beberapa garam dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai aktivitas air berdasarkan beberapa jenis larutan garam jenuh pada suhu 30°C.

ERH (%)	Aktivitas air, a_w	Garam jenuh
6,1	0,061	KOH
33	0,33	MgCl ₂
52	0,52	Mg(NO ₃) ₂
75	0,75	NaCl
84	0,84	KCl
90	0,9	BaCl ₂
97	0,97	K ₂ SO ₄

Kandungan air kesetimbangan (M_e) pada berbagai komposisi grafit dapat diamati pada Tabel 3. Kurva hubungan aktivitas air dengan kandungan air kesetimbangan dapat dilihat pada Gambar 2. Seperti terlihat pada Gambar 2 nilai kandungan air kesetimbangan naik dengan bertambahnya aktivitas air, di mana peningkatan yang tajam terjadi pada aktivitas air di atas 0,75. Kurva mengikuti tipe II menurut kasifikasi Brunauer, yaitu kurva berbentuk *sigmoidal*. Hal yang sama dilaporkan oleh Moghaddam [10] yang mempelajari pencampuran antara poli asam laktat dengan TPS (*Thermoplastic Starch*). Kurva *isotherm* adsorpsi uap air oleh poli asam laktat murni dilaporkan oleh Pantani [11] dimana *isotherm* adsorpsi uap air merupakan garis lurus pada kondisi RH rendah dan menyimpang dari linier pada RH yang lebih tinggi serta mengikuti mode penyerapan *Flory-Huggins*. Hubungan linier pada *isotherm* adsorpsi uap air juga dilaporkan oleh Pannico [12].

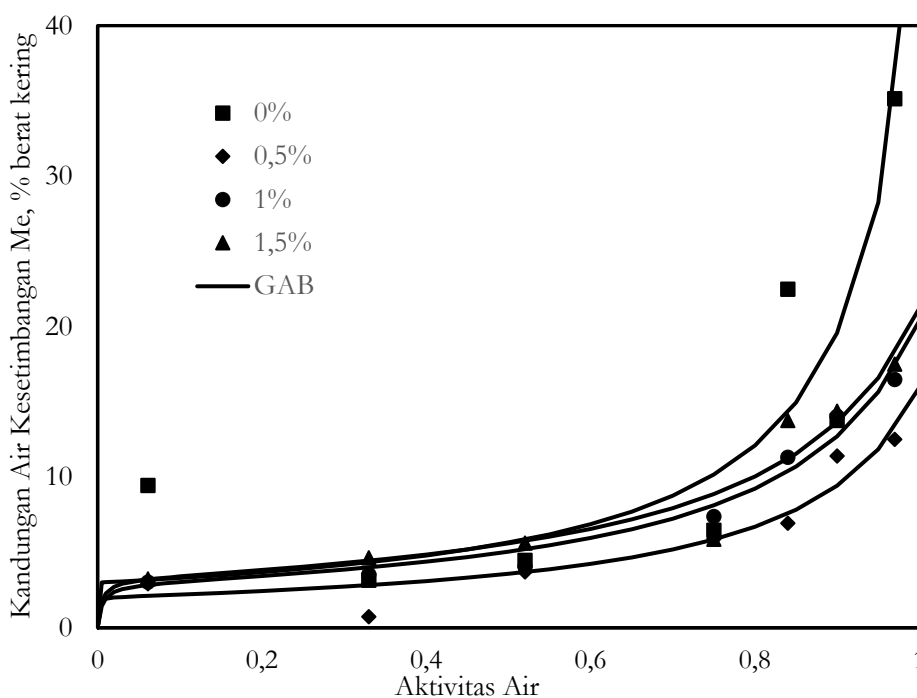
Perbedaan jumlah grafit yang ditambahkan pada poli asam laktat dapat mempengaruhi sifat fisika dan kimia pada sampel. Dari Gambar 2 terlihat bahwa pada komposisi grafit yang lebih besar, kandungan uap air kesetimbangan lebih tinggi. Namun demikian kandungan uap air kesetimbangan komposit lebih rendah

dibandingkan dengan kandungan uap air poli asam laktat murni. Hal ini dapat dipahami karena grafit bersifat hidrofobik [13] sehingga penambahan grafit di dalam komposit mengakibatkan penurunan kandungan uap air kesetimbangan.

Menurut Menurut Rocca-Smith [5], poli asam laktat yang terekspos dalam lingkungan mengandung uap air akan menyerap uap air tersebut dan mengalami hidrolisis. Ketika poli asam laktat terkena uap air dalam kisaran 50 sampai 100% RH, produk degradasi terakumulasi dalam matriks, meningkatkan penyerapan air dan reaktivitas. Sesuai dengan Gambar 2, kandungan uap air kesetimbangan akan meningkat tajam pada RH di atas 0,75. Untuk meminimasi terjadinya hidrolisis poli asam laktat sebaiknya peralatan dengan bahan komposit poli asam laktat/grafit ditempatkan pada ruangan dengan RH rendah.

Tabel 3. Nilai prosentase kandungan air (% berat kering) pada beberapa sampel poli asam laktat

Aktivitas air	Grafit, %			
	0%	0,5	1	1,5
0,061	9,46	2,93	3,04	3,24
0,33	3,17	0,74	3,53	4,66
0,52	4,48	3,72	4,06	5,63
0,75	6,48	5,90	7,39	5,88
0,84	22,50	6,94	11,33	13,77
0,9	13,76	11,42	14,04	14,38
0,97	35,14	12,52	16,49	17,52



Gambar 2. Isotherm adsorpsi uap air oleh komposit poli asam laktat/grafit.

Model *GAB*, *Peleg* dan *Oswin* digunakan untuk mendeskripsikan adsorpsi uap air pada bahan. Nilai parameter pada tiap persamaan yang diperoleh diperlihatkan pada Tabel 4.

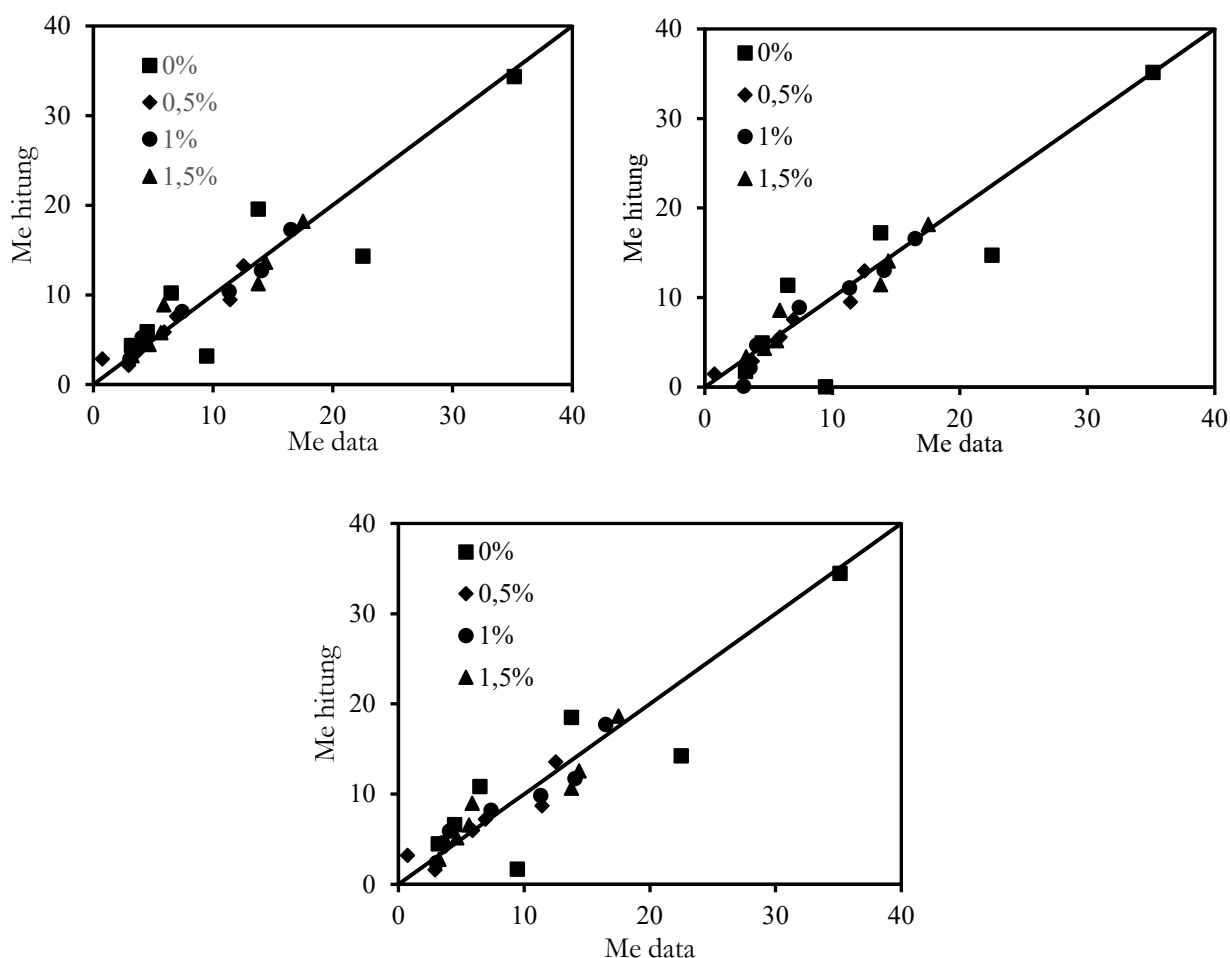
Tabel 4. Nilai parameter pada model persamaan *GAB*, *Peleg*, dan *Oswin*

Model	<i>GAB</i>			<i>Peleg</i>			<i>Oswin</i>		
	M_0	C	K'	K_1	K_2	n_1	n_2	K_0	n_0
grafit (%)									
0,5	2,02	2153,61	0,87	7,6	7,39	1,49	8,55	3,93	0,26
1	2,90	228,14	0,857	14,61	4,36	1,740	15,33	5,73	0,32
1,5	3,24	272,42	0,84	4,9	15,3	0,13	4,8	3,93	0,26

Kesesuaian kondisi kesetimbangan sorpsi uap air pada komposit dilihat dari besarnya ralat rerata yang dihitung dengan persamaan

$$\text{Ralat rerata (\%)} = \frac{100}{N} \sum_1^N \left| \frac{M_{e,data} - M_{e,hitung}}{M_{e,data}} \right| \tag{4}$$

Kesesuaian data percobaan dengan model *isotherm* adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 2. Nilai ralat rerata dapat dilihat pada Tabel 5. Dari Tabel 5 terlihat bahwa model *GAB* mempunyai ralat rerata yang paling kecil dibandingkan dengan model *Peleg* dan model *Oswin*. Model *GAB* dipergunakan oleh Moghaddam untuk mengevaluasi *isotherm* adsorpsi uap air oleh komposit poli asam laktat/TPS. Nilai M_0 pada persamaan *GAB* merupakan *monolayer moisture content*. Parameter tersebut menunjukkan jumlah minimum kandungan air pada bagian yang memiliki sifat hidrofilik pada permukaan [6]. *Monolayer moisture content* meningkat saat kandungan grafit meningkat. Mengetahui nilai *monolayer moisture content* digunakan untuk memprediksi faktor kerusakan pada sampel, kerusakan dapat terjadi ketika kandungan air dalam sampel di bawah *monolayer content* [8]. Menurut Lewicki [14], analisis matematis persamaan *GAB* menunjukkan bahwa untuk memiliki deskripsi *isotherm* tipe *sigmoidal* yang relatif baik dan untuk memenuhi persyaratan model BET, parameter C dan K' harus berada dalam kisaran $5,67 < C < \infty$ dan $0,24 < K' \leq 1$. Seperti ditunjukkan pada Tabel 4, baik parameter C dan K' untuk sampel berada dalam kisaran yang disebutkan. Hal ini memastikan bahwa nilai monolayer yang dihitung mempunyai nilai yang berbeda yang tidak lebih dari $\pm 15,5\%$ dari kapasitas monolayer yang sebenarnya.



Gambar 2. Hubungan antara Me data dengan Me hitung pada a). model *GAB* b). model *Peleg* dan c). model *Oswin*.

Tabel 5. Hasil perhitungan ralat rerata

Grafit (%)	<i>GAB</i>	<i>Peleg</i>	<i>Oswin</i>
0,5	45,62	35,73	61,19
1	11,57	26,00	20,65
1,5	12,32	12,65	19,41

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kandungan air kesetimbangan meningkat dengan meningkatnya aktivitas air, dan peningkatan nyata terjadi pada aktivitas air lebih dari 0,75. Kenaikan jumlah grafit dalam komposit mengakibatkan kenaikan kandungan air kesetimbangannya namun komposit memiliki nilai kesetimbangan uap air yang lebih kecil dibanding poli asam laktat murni. Untuk mengurangi jumlah penyerapan air oleh komposit direkomendasikan untuk menempatkan barang berbahan komposit pada kelembaban relatif rendah. Dari ketiga model yang diujikan, model *GAB* memberikan ralat rerata yang paling kecil dari tiga model yang diujikan dengan nilai parameter *C* dan *K'* berada dalam kisaran yang dipersyaratkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kemdikbud yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Grup Riset UNS tahun 2020

PUSTAKA

- [1]. M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, "Polylactic acid: synthesis and biomedical applications," *J. Appl. Microbiol.*, vol. 127, pp. 1612–1626, 2019. DOI: 10.1111/jam.14290.
- [2]. R. Hagen, "Polylactic Acid," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier B.V., 2012, vol. 10, pp. 231–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00269-7>.
- [3]. M. Kaavessina, S. Distantina, E. N. Shohih, H. A. S. Lomi, B. P. Pratiwi, and A. Chafid, "Viscoelastic Behavior and Thermal Stability of Poly(Lactic Acid) Bio-Composite Filled with Micro-Graphite", *M Macromol. Symp.*, 391, 1900140, 2020. DOI: 10.1002/masy.201900140.
- [4]. M. S. Lopesa, A. L. Jardini, R. M. Filhoa, "Poly(lactic acid) production for tissue engineering applications", *Procedia Engineering*, 42, 1402 – 1413 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>.
- [5]. J. R. Rocca-Smith, J. R., Whyte, O., Brachais, C.-H., Champion, D., Piasente, F., Marcuzzo, E., et al., "Beyond biodegradability of poly(lactic acid): physical and chemical stability in humid environments. *ACS Sustain. Chem. Eng.* Vol. 5, pp. 2751–2762, 2017. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b03088.
- [6]. B. Saberi, Q. V. Vuong, S. Chockchaisawasdee, J. B. Golding, C. J. Scarlett, and C. E. Stathopoulos, "Water sorption isotherm of pea starch edible films and prediction models," *Foods*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2016, doi:10.3390/foods5010001
- [7]. C. Caballero-Cerón, J. A. Guerrero-Beltrán, H. Mújica-Paz, J. A. Torres, and J. Welte-Chanes, "Moisture sorption isotherms of foods: experimental methodology, mathematical analysis, and practical applications," in *Food Engineering Series*, pp. 187–214, 2015. DOI 10.1007/978-1-4939-2578-0_15.
- [8]. Z. Gu, J. Yang, L. Tao, F. Liu, and Y. Zhang, "Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of wastewater sewage sludge," *Int. J. Low-Carbon Technol.*, pp. 1–14, 2021. doi:10.1093/ijlct/ctab029.
- [9]. R. Fakhfakh, D. Mihoubi, and N. Kechaou, "Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of bovine leather," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 54, no. 4, pp. 1163–1176, 2018. 10.1007/s00231-017-2223-0.
- [10]. M. R. A. Moghaddam, S. M. A. Razavi, Y. Jahani, Effects of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Polylactic Acid/TPS Blends", *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1206-7>.
- [11]. Pantani, F. De Santis, F. Auriemma, C. De Rosa, R. Di Girolamo, "Effects of water sorption on poly(lactic acid)", *Polymer*, vol. 99, pp. 130-139, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.008>.
- [12]. M. Pannico and P. La Manna, "Sorption of Water Vapor in Poly(L-Lactic Acid): A Time-Resolved FTIR Spectroscopy Investigation", *Front. Chem.*, vol., art.275, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00275>.
- [13]. A. Kozbial et al., "Understanding the intrinsic water wettability of graphite", *Carbon*, 74, 218-225, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.03.025>
- [14]. P. P. Lewicki, "The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms", *Int J Food Sci Tech.*, vol. 32, pp. 553–55, 1997