

Karakteristik Bioplastik Berbahan Karagenan-Alginat-Glisерol dengan Penambahan BaCl₂ sebagai Crosslinker

Dinda Ayuniar Zanjabila*, Ali Ridlo, Endang Supriyantini

Departemen Ilmu Kelautan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Jacob Rais Tembalang, Semarang, Jawa Tengah 50275 Indonesia

*Corresponding author, e-mail: dinda.zanjabila@gmail.com

ABSTRAK: Bioplastik adalah plastik berbahan dasar polimer organik alami (biopolimer), dapat digunakan seperti plastik pada umumnya akan tetapi lebih mudah diuraikan. Penelitian mengenai bioplastik diperlukan untuk mendapatkan plastik yang ramah lingkungan. Karagenan dan alginat adalah polisakarida dari rumput laut yang berpotensi sebagai bahan bioplastik. Resistensi bioplastik karagenan-alginat-glisерol terhadap air dapat ditingkatkan dengan proses *crosslink* menggunakan logam divalen. Kation divalen akan bereaksi dengan asam guluronat alginat membentuk interaksi yang kuat (*egg-box*). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *crosslinker* BaCl₂ terhadap karakteristik (ketebalan, ketahanan air, dan biodegradabilitas) bioplastik karagenan-alginat-glisерol. Karagenan diperoleh dari ekstraksi *Kappaphycus alvarezii* dan alginat diperoleh dari ekstraksi *Sargassum* sp yang berasal dari Jepara, Jawa Tengah. Bioplastik dibuat dengan 1,5 g karagenan dan 0,5 g alginat yang dicampur dalam 146 mL akuades pada suhu 90°C selama 45 menit. Glisерol sebanyak 2 mL ditambahkan pada suhu 70°C selama 15 menit, kemudian dicetak dan dikeringkan dalam oven bersuhu 50°C selama 18 jam. Bioplastik direndam pada larutan BaCl₂ (1%; 2%; 3% dan 4%) selama 5 menit dan dikeringkan pada suhu ruang. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi *crosslinker* berpengaruh ($p < 0,05$) terhadap ketebalan, ketahanan air dan biodegradabilitas bioplastik. Peningkatan konsentrasi *crosslinker* meningkatkan ketahanan air dan biodegradabilitas, namun menurunkan ketebalan. Bioplastik terbaik pada penelitian ini adalah bioplastik dengan perendaman BaCl₂ 4% karena memenuhi standar ketebalan (0,008 cm), mendekati standar ketahanan air (52,25%) dan biodegradabilitas (25,68%).

Kata kunci: Bioplastik; Karagenan; Alginat; Crosslink; BaCl₂

Characteristics of Bioplastic Made from Carrageenan-Alginate-Glycerol with Addition of BaCl₂ as Crosslinker

ABSTRACT: Bioplastics are plastics based on natural organic polymers (biopolymers) and are easier to decompose. Research on bioplastics is needed to obtain environmentally friendly plastics. Carrageenan and alginate are polysaccharides from seaweed that have the potential to be bioplastic materials. The resistance of carrageenan-alginate-glycerol bioplastics to water can be improved by a crosslinking process using divalent metals. Divalent cations will react with alginic guluronic acid forming a strong interaction (*egg-box*). This study aims to determine the effect of the addition of BaCl₂ crosslinkers on the characteristics (thickness, water resistance, and biodegradability) of carrageenan-alginate-glycerol bioplastics. Carrageenan was obtained from the extraction of *K. alvarezii* and alginate was obtained from the extraction of *Sargassum* sp from Jepara, Central Java. Bioplastics were prepared with 1.5 g of carrageenan and 0.5 g of alginate mixed in 146 mL of aqueous at 90°C for 45 min. 2 mL of glycerol 2 mL is added at 70°C for 15 minutes, then molded and dried in a 50°C oven for 18 hours. Bioplastics were soaked in BaCl₂ solution (1%; 2%; 3% and 4%) for 5 minutes and dried at room temperature. The results showed that crosslinker concentrations had an effect ($p < 0.05$) on the thickness, water resistance, and biodegradability of bioplastics. Increased crosslinker concentration increases water resistance and biodegradability, but decreases thickness. The best bioplastics in this study were bioplastics with 4% BaCl₂ immersion because they met thickness standards (0.008 cm), close to water resistance standards (52.25%), and biodegradability standards (25.68%).

Keywords: Bioplastic; Carrageenan; Alginate; Crosslink; BaCl₂

PENDAHULUAN

Plastik merupakan jenis makromolekul yang terbentuk melalui proses penggabungan beberapa monomer dengan proses kimia. Plastik digunakan dalam kehidupan sehari-hari karena dinilai murah dan praktis. Sifatnya yang sulit didegradasi oleh mikroorganisme menyebabkan plastik bertahan hingga bertahun-tahun dan akhirnya menimbulkan penimbunan sampah plastik (Purwaningrum, 2016). Menurut Data Asosiasi Industri Plastik Indonesia (INAPLAS) dan Badan Pusat Statistik (BPS), Indonesia menghasilkan 64 juta ton sampah plastik tiap tahunnya, menduduki peringkat kedua penghasil sampah plastik terbanyak di dunia.

Penggunaan plastik menimbulkan banyak dampak negatif sehingga mendorong adanya penelitian mengenai bahan alternatif pengganti plastik. Bioplastik dapat menjadi alternatif pengganti karena mempunyai fungsi seperti plastik namun mudah terurai oleh mikroorganisme. Bioplastik tersusun dari tiga komponen utama yaitu matriks, pemlastis dan penguat. Bahan pembuatan bioplastik diantaranya adalah pati, lignin, pektin dan selulosa. Bahan tersebut berasal dari sumber daya alam yang dapat diperbarui dan mudah didapatkan (Maneking *et al.*, 2020).

Rumput laut merupakan sumber daya laut yang berpotensi besar untuk dikelola dan dimanfaatkan karena mengandung polisakarida dalam jumlah banyak. Polisakarida adalah karbohidrat yang tersusun dari banyak monosakarida dan dihubungkan dengan ikatan glikosida. Rumput laut merah *Kappaphycus alvarezii* dan rumput laut coklat *Sargassum* sp. dapat dimanfaatkan sebagai bahan bioplastik (Lim *et al.*, 2018; Nurhabibah & Kusumaningrum, 2021). Hasil ekstraksi *K. alvarezii* adalah κ -karagenan, sedangkan hasil ekstraksi *Sargassum* sp. adalah alginat. κ -karagenan tersusun dari $\alpha(1,3)$ -D-galaktosa-4-sulfat dan $\beta(1,4)$ -3,6-anhidro-D-galaktosa. Karagenan jika dilarutkan dalam air dapat membentuk gel dan bersifat mengentalkan (Peranginangin *et al.*, 2013). Alginat merupakan suatu kopolimer linier yang terdiri dari dua unit monomeric, asam D-manuronat dan asam L-guluronat. Alginat merupakan salah satu hidrokoloid yang banyak digunakan sebagai pengental dan pembentuk film. Karagenan dan alginat sudah pernah diteliti sebagai bahan pembuatan biofilm yang menggunakan alginat, κ -karagenan dan ι -karagenan sebagai bahan utamanya (Paula *et al.*, 2015).

Bioplastik berbahan karagenan-alginat digolongkan ke dalam kategori plastik *hydrocolloidal*. Kekurangan plastik jenis ini yaitu sedikit rapuh dan memiliki tingkat resistensi yang rendah terhadap air (Fransiska *et al.*, 2018). Resistansi bioplastik terhadap air dapat diperkuat dengan penambahan ion divalen seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} yang bereaksi *crosslink* dengan alginat sehingga ketahanan airnya meningkat (Rhim, 2004). *Crosslink* (metode tautan silang) merupakan ikatan-ikatan yang saling menghubungkan rantai polimer satu dan lainnya, dapat digunakan untuk meningkatkan ketahanan air bioplastik yang bersifat hidrofilik (Wahyuningtyas *et al.*, 2019).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan logam divalen BaCl_2 terhadap karakteristik (ketebalan, ketahanan air, dan biodegradabilitas) bioplastik karagenan-alginat-gliserol. Bioplastik karagenan-alginat-gliserol dengan penambahan BaCl_2 sebagai *crosslinker* diharapkan dapat memperbaiki karakteristik bioplastik.

MATERI DAN METODE

Metode penelitian ini terbagi menjadi dua, yaitu ekstraksi karagenan dan alginat yang dilakukan secara eksploratif, sedangkan pembuatan bioplastik menggunakan metode eksperimental laboratorium. Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya neraca analitik, termometer, *hot plate stirrer*, oven, furnace, jangka sorong, desikator, spektroskopi FT-IR, *Brookfield viscometer*, gelas ukur, gelas beaker, erlenmeyer, cetakan kaca, kain belacu, *blender*, cawan porselen, cawan petri dan kertas pH. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Kappaphycus alvarezii*, *Sargassum* sp., KOH 5%, HCl 1%, HCl 5%, Na_2CO_3 3%, NaOCl 4%, NaOH 1%, IPA, Gliserol, BaCl_2 , akuades dan tanah. Preparasi bahan baku karagenan dan alginat mengacu pada Langit *et al.* (2019). *K. alvarezii* dan *Sargassum* sp. direndam dengan air tawar selama 24 jam, selanjutnya dicuci 3-4 kali menggunakan air mengalir lalu dikeringkan di bawah sinar matahari selama ± 4 hari.

Ekstraksi karagenan mengacu pada Distantina *et al.* (2012) dengan modifikasi waktu ekstraksi dan volume pelarut. *K. alvarezii* kering sebanyak 100 g direndam akuades selama 30 menit, kemudian direndam dalam KOH 5% sebanyak 2 L selama 24 jam. *K. alvarezii* dicuci menggunakan air tawar hingga pH netral, kemudian dihaluskan dengan blender. *K. alvarezii* yang telah dihaluskan dimasukkan kedalam akuades sebanyak 3 L yang telah dipanaskan pada suhu 85-90°C, kemudian diaduk selama 3 jam. Setelah itu, filtrat disaring menggunakan kain belacu. Filtrat karagenan diendapkan menggunakan larutan isopropil alkohol sebanyak 3 L, kemudian diaduk sampai terbentuk serat karagenan. Serat karagenan disaring, dicetak dengan cetakan silikon dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama 3-4 hari. Karagenan yang sudah kering diblender dan diayak menggunakan saringan hingga menjadi bubuk halus.

Ekstraksi alginat mengacu pada Husni *et al.* (2012) dengan modifikasi waktu ekstraksi dan konsentrasi larutan. *Sargassum* sp. kering sebanyak 100 g direndam dalam 1 L HCl 1% selama 1 jam, kemudian dicuci dengan air tawar hingga pH netral. *Sargassum* sp. ditambahkan Na₂CO₃ 3% sebanyak 3 L dan dipanaskan pada suhu 60-70°C. Setelah 2 jam, filtrat disaring dengan kain belacu. Filtrat ditambahkan NaOCl 4% dengan perbandingan 1:2, didiamkan 30 menit hingga warnanya berubah menjadi kuning gading. Asam alginat diendapkan dengan HCl 5% sebanyak 1,5 L hingga didapatkan gel alginat, kemudian ditambahkan NaOH 1% hingga pH nya netral, selanjutnya ditambahkan 3 L larutan isopropil alkohol hingga membentuk serat. Serat alginat disaring, dicetak dengan cetakan silikon dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama 3-4 hari. Alginat yang sudah kering diblender dan diayak menggunakan saringan hingga menjadi bubuk halus.

Pembuatan bioplastik mengacu pada Langit *et al.* (2019) dengan modifikasi waktu penghomogenan dan campuran bioplastik yang digunakan. 1,5 g karagenan dan 0,5 g alginat ditambahkan kedalam akuades sebanyak 146 mL, dipanaskan menggunakan *hot plate stirrer* pada suhu 90°C selama 45 menit. Gliserol sebanyak 2 mL ditambahkan pada suhu 50°C selama 15 menit. Campuran disaring dengan kain belacu, filtrat dituang ke plat kaca lalu dikeringkan menggunakan oven suhu 50°C selama 18 jam. Setelah itu, bioplastik didinginkan dan diangkat dari cetakan kaca, kemudian dilakukan proses *crosslink*. Bioplastik direndam (metode *soaking*) dalam larutan *crosslinker* BaCl₂ (1%, 2%, 3% dan 4%) selama 5 menit, kemudian dikeringkan pada suhu ruang selama 6 jam. Penghitungan rendemen berdasarkan metode *Food Marine Colloids Corp.* (1977):

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{W_t}{W_0} \times 100\%$$

Keterangan: W_t = Bobot hasil akhir ekstraksi (g); W_0 = Bobot awal rumput laut kering (g)

Analisis kadar air mengacu pada metode SNI 01-2354.2-2006, cawan porselen dikeringkan dalam oven selama 2 jam kemudian diletakkan dalam desikator selama 30 menit. Berat kosong cawan porselen ditimbang, kemudian karagenan/alginat ditimbang seberat 1,5 g. Cawan porselen berisi karagenan/alginat dikeringkan dalam oven suhu 105°C selama 3 jam, setelah itu didinginkan dalam desikator selama 30 menit.

Analisis kadar abu mengacu pada metode SNI 01-2354.1-2006, cawan porselen dikeringkan dalam oven selama 2 jam kemudian diletakkan dalam desikator selama 30 menit. Cawan porselen ditimbang, kemudian karagenan/alginat ditimbang seberat 1,5 g. Cawan porselen yang berisi karagenan/alginat dimasukkan ke dalam oven bersuhu 105°C selama ±3 jam, kemudian dipindahkan ke dalam *furnace* dan disetting pada suhu 550°C selama 5 jam. Setelah 5 jam, *furnace* dimatikan dan ditunggu 18 jam hingga suhunya turun. Cawan porselen dimasukkan kedalam desikator selama 30 menit, kemudian ditimbang beratnya.

Analisis viskositas pada karagenan/alginat menurut metode *Food Marine Colloids Corp.* (1977), sebanyak 1,5% karagenan/alginat dipanaskan dalam *waterbath* sambil diaduk hingga suhunya mencapai 80°C, kemudian didinginkan hingga suhunya 55°C. Pengukuran viskositas menggunakan *viscometer brookfield* dengan cara larutan sampel diaduk pada kecepatan 60 rpm menggunakan jarum spindle no. 2. Pengujian dilakukan hingga angka viskositas yang tertera stabil. Viskositas dinyatakan dalam satuan cP (*centipoises*).

Tabel 1. Formulasi Bioplastik Karagenan-Alginat-Gliserol

Formula	BKA	BBA1	BBA2	BBA3	BBA4
Karagenan (g)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Alginat (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Gliserol (mL)	2	2	2	2	2
Akuades (mL)	146	146	146	146	146
Crosslink BaCl ₂ (%)	0	1	2	3	4

Keterangan: BKA = Bioplastik tanpa perlakuan *crosslink*; BBA1= Bioplastik dengan *crosslinker* BaCl₂ 1%; BBA2 = Bioplastik dengan *crosslinker* BaCl₂ 2%; BBA3 = Bioplastik dengan *crosslinker* BaCl₂ 3%; BBA4 = Bioplastik dengan *crosslinker* BaCl₂ 4%

Analisis gugus fungsi dilakukan dengan *Fourier Transform InfraRed* (FTIR), mengacu pada metode Wei dan McDonald (2016). Pengujian ketebalan mengacu pada metode Norhayati *et al.* (2021), menggunakan jangka sorong. Pengukuran dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan pada titik berbeda. Pengujian ketahanan air bioplastik mengacu pada metode Anggarini *et al.* (2013), bioplastik dipotong ukuran 2 cm x 3 cm sebanyak 3 pengulangan masing-masing sampel, kemudian diletakkan dalam desikator selama 24 jam. Bioplastik dimasukkan ke dalam cawan petri yang berisi akuades selama 1 menit, kemudian diangkat dan dikeringkan dengan tissue hingga air yang berada di permukaan bioplastik terserap.

Uji biodegradabilitas (*soil burial test*) mengacu pada metode Anggarini *et al.* (2013), bioplastik dipotong ukuran 2 cm x 3 cm sebanyak 3 pengulangan masing-masing sampel, kemudian diletakkan dalam desikator selama 24 jam. Bioplastik ditanam dalam media tanah di gelas plastik dengan kedalaman ±5 cm. Uji biodegradabilitas dilakukan selama 6 hari, setelah itu bioplastik diambil, dibersihkan dengan akuades, dikeringkan dengan tissue dan disimpan dalam desikator selama 24 jam. Seluruh data uji ketebalan, ketahanan air dan biodegradabilitas selanjutnya dilakukan analisis statistik dengan uji normalitas, uji homogenitas, dan uji *Analysis of Varian* (ANOVA) menggunakan *software* IBM SPSS 25.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karagenan yang digunakan untuk pembuatan bioplastik diperoleh dari ekstraksi rumput laut *Kappaphycus alvarezii*, kualitas karagenan disajikan dalam Tabel 2. Karagenan hasil ekstraksi berwarna putih kecoklatan. Rendemen yang didapatkan sudah memenuhi baku mutu rendemen karagenan menurut SNI. Jenis pelarut ekstraksi berpengaruh terhadap kadar rendemen yang dihasilkan. Ekstraksi dengan pelarut akuades menghasilkan rendemen yang lebih tinggi dibanding pelarut alkali. Rendemen yang rendah pada ekstraksi dengan pelarut alkali disebabkan oleh pemecahan polimer oleh alkali, sehingga produk dengan berat molekul yang rendah tidak dapat diendapkan oleh alkohol (Distantina *et al.*, 2010).

Kadar air karagenan pada penelitian ini belum memenuhi standar mutu kadar air yang ditetapkan oleh *Food and Agricultural Organization* (FAO 2007). Kadar air yang tinggi disebabkan oleh proses pengeringan yang kurang tepat, pada penelitian ini pengeringan hanya mengandalkan panas matahari. Proses pengeringan karagenan yang tepat yaitu menggunakan oven suhu 80°C selama 4 jam. Pengeringan karagenan dengan oven menghasilkan kadar air <4% (Lukman, 2017). Lama waktu ekstraksi juga berpengaruh terhadap kadar air karagenan, penelitian Gerung *et al.* (2019) menyebutkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi, menyebabkan jumlah air yang menguap semakin banyak sehingga kadar air yang dihasilkan semakin rendah. Kadar air dengan waktu ekstraksi 10 jam (1,90%) lebih rendah dibanding waktu ekstraksi 7 jam (3,06%).

Kadar abu karagenan pada penelitian ini telah memenuhi standar mutu *Food and Agricultural Organization* (FAO 2007). Kadar abu karagenan terbentuk dari garam dan mineral rumput laut. Kadar abu yang tinggi dipengaruhi oleh garam dan mineral yang masih menempel pada rumput laut.

Pencucian berulang rumput laut yang dilakukan sebelum diekstraksi sangat penting untuk menghilangkan garam dan mineral tersebut. Pada penelitian ini proses pencucian rumput laut dilakukan sebanyak 4 kali pengulangan untuk mendapatkan kadar abu karagenan yang rendah.

Viskositas pada penelitian ini juga telah memenuhi standar mutu viskositas *Food and Agricultural Organization* (FAO 2007). Viskositas yang tinggi disebabkan oleh suhu ekstraksi yang tepat yaitu pada suhu 85-90°C. Semakin tinggi suhu ekstraksi maka nilai viskositas yang dihasilkan akan semakin tinggi, tetapi pada suhu tertentu nilai viskositas akan mengalami penurunan. Semakin suhu bertambah maka interaksi molekul akan terputus. Suhu yang digunakan pada penelitian Harumarani *et al.* (2016) adalah 65 dan 85°C, hasil menunjukkan suhu ekstraksi 85°C mendapatkan viskositas yang lebih tinggi.

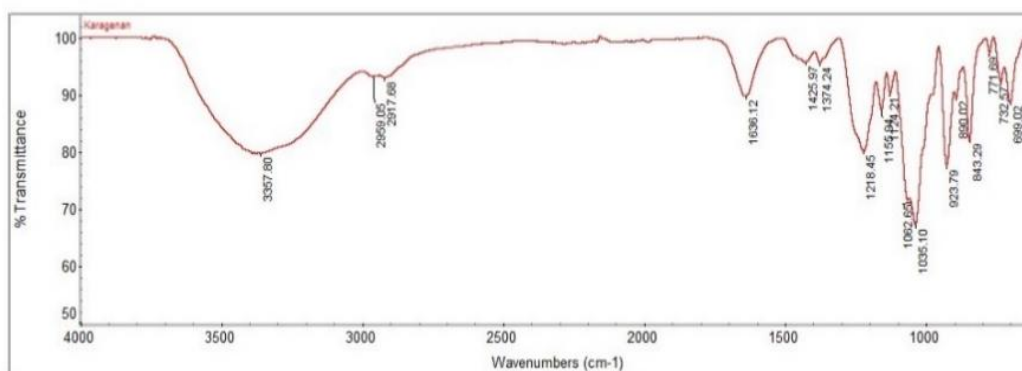
Analisis gugus fungsi karagenan dilakukan dengan spektra FTIR (Gambar 1). Puncak pada bilangan gelombang 3357,80 cm⁻¹ menunjukkan adanya regangan ikatan hidrosil (-OH). Vibrasi regangan ikatan C-H ditunjukkan pada bilangan gelombang 2959,05 cm⁻¹ dan ikatan glikosidik ditunjukkan pada puncak 1035,10 cm⁻¹ (Nasution *et al.*, 2019). Bilangan gelombang 1218,45 cm⁻¹ menunjukkan ikatan ester sulfat (O-SO₃⁻) dan bilangan gelombang 843,29 cm⁻¹ mengindikasikan galaktosa-4-sulfat sebagai penanda κ -karagenan. Puncak bilangan gelombang 1636,12 cm⁻¹ mengindikasikan vibrasi regangan C=O dan pada puncak 923,79 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-O dari 3,6-anhidrogalaktosa (Gómez-Ordóñez dan Rupérez, 2011).

Alginat yang digunakan sebagai bahan pembuatan bioplastik berasal dari ekstraksi rumput laut *Sargassum sp.*, kualitas alginat hasil ekstraksi disajikan dalam Tabel 2. Alginat berwarna putih gading karena penambahan NaOCl untuk pemucatan alginat. Rendemen yang dihasilkan telah memenuhi standar rendemen alginat dalam *Food Chemical Codex* (FCC 2004). Nilai rendemen dipengaruhi oleh suhu ekstraksi, adapun suhu yang optimal untuk ekstraksi alginat adalah 60°C. Suhu yang terlalu tinggi dapat menyebabkan struktur alginat terdegradasi (Jayanudin *et al.*, 2014).

Kadar air alginat belum memenuhi standar mutu kadar air *Food Chemical Codex* (FCC 2004). Kadar air yang belum memenuhi standar diduga karena proses pengeringan alginat yang belum optimal. Pada penelitian Sukma *et al.* (2017), pengeringan alginat menggunakan oven pada suhu 65°C selama 24 jam dapat menurunkan kadar air menjadi 10-13%.

Kadar abu alginat pada penelitian ini belum memenuhi standar mutu *Food Chemical Codex* (FCC 2004). Tingginya kadar abu menunjukkan tingginya kandungan mineral dalam suatu bahan. Penambahan Na₂CO₃ pada proses ekstraksi meningkatkan kadar abu karena natrium karbonat dalam konsentrasi tinggi dapat menyumbang mineral Na dalam alginat (Tamaheang *et al.*, 2017).

Viskositas alginat yang dihasilkan masih di bawah standar mutu *Food Chemical Codex* (FCC 2004). Besarnya viskositas dipengaruhi oleh kemurnian dan panjang rantai polimer alginat. Semakin panjang rantai polimer maka semakin besar berat molekul dan nilai viskositasnya (Laksanawati *et al.*, 2017). Suhu ekstraksi yang terlalu tinggi dapat mendegradasi rantai panjang alginat menjadi rantai pendek. Viskositas yang rendah pada penelitian ini diduga karena suhu yang kurang stabil pada saat proses ekstraksi.



Gambar 1. Spektra FTIR karagenan hasil ekstraksi *K. Alvarezii*

Analisis gugus fungsi alginat dilakukan dengan spektra FTIR (Gambar 2). Bilangan gelombang 3356,22 cm⁻¹ menunjukkan rengangan ikatan hidroksil (-OH), puncak 1299,76 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=O (Daemi dan Barikani, 2012). Puncak bilangan gelombang 1026,31 cm⁻¹ mengindikasikan adanya gugus karboksil (-COOH). Puncak 1412,13 cm⁻¹ mengindikasikan gugus COO- simetris, kemudian puncak bilangan gelombang 813,84 cm⁻¹ dan 903,60 cm⁻¹ menunjukkan sidik jari manuronat dan guluronat (Maharani *et al.*, 2018).

Kualitas Bioplastik

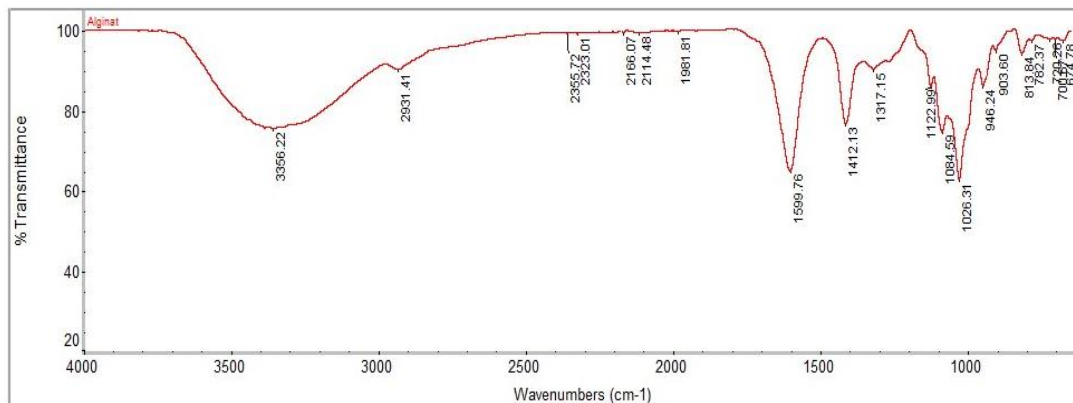
Crosslinker yang digunakan dalam penelitian ini adalah BaCl₂ (barium klorida) dengan 4 konsentrasi (1%,2%, 3%, 4%). BaCl₂ telah digunakan dalam penelitian Lawrie *et al.* (2007) sebagai *crosslinker* bioplastik alginat-kitosan, selain itu pada penelitian Pinpru dan Woramongkolchai (2020), BaCl₂ digunakan sebagai agen *crosslink* bioplastik alginat-CMC. Bioplastik karagenan-alginat-gliserol dalam penelitian ini berwarna putih bening, secara kasat mata terlihat bahwa bioplastik kontrol (BKA) lebih transparan dibanding bioplastik dengan perlakuan *crosslink* (Gambar 3). Bioplastik dengan perlakuan *crosslink* memiliki permukaan yang sedikit kasar dan tidak sehalus bioplastik kontrol, kejadian serupa juga diamati oleh Rhim (2004).

Ketebalan bioplastik pada penelitian ini adalah 0,008-0,013 cm (Tabel 3). Analisis sidik ragam menunjukkan bahwa perbedaan konsentrasi BaCl₂ sebagai *crosslinker* berpengaruh terhadap ketebalan bioplastik (p<0,05). Bioplastik dengan ketebalan tertinggi adalah bioplastik kontrol (BKA), sedangkan bioplastik dengan ketebalan terendah adalah bioplastik dengan perendaman BaCl₂ 4% (BBA4). Nilai ketebalan menunjukkan penurunan yang stabil seiring dengan penambahan konsentrasi *crosslinker*. Penurunan ketebalan setelah penambahan *crosslinker* terjadi karena pelarutan permukaan film, semakin tinggi konsentrasi *crosslinker* maka nilai ketebalan semakin menurun (Choi *et al.*, 2022). Kelima sampel bioplastik telah memenuhi standar ketebalan bioplastik oleh *Japanese Industrial Standard* (JIS) yaitu sebesar ≤0,025.

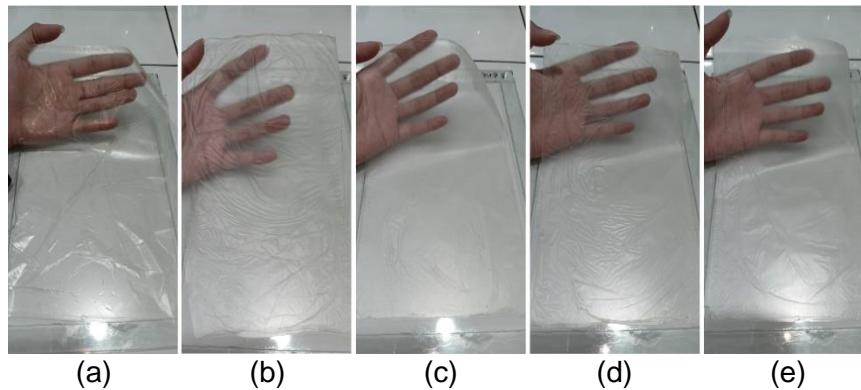
Tabel 2. Kualitas Karagenan dan Alginat Hasil Ekstraksi

Parameter	Hasil Karagenan	Standar Mutu Karagenan	Hasil Alginat	Standar Mutu Alginat
Rendemen (%)	30,33±4,72	>25*	21,53±1,36	>18***
Kadar air (%)	15,55±0,39	<12**	16,00±0,67	<15***
Kadar abu (%)	21,84±1,58	15-40**	35,32±1,34	18-27***
Viskositas (cP)	27,53±2,36	>5**	2,10±0,55	>27***

Keterangan: *Standar Nasional Indonesia (SNI); ***Food Agriculture Organization* (FAO); ****Food Chemical Codex* (FCC)



Gambar 2. Spektra FTIR alginat hasil ekstraksi *Sargassum* sp.



Gambar 3. Hasil bioplastik karagenan-alginat-gliserol.

(a) Bioplastik kontrol; (b) Bioplastik+BaCl₂ 1%; (c) Bioplastik+BaCl₂ 2%; (d) Bioplastik+BaCl₂ 3%; (e) Bioplastik+BaCl₂ 4%.

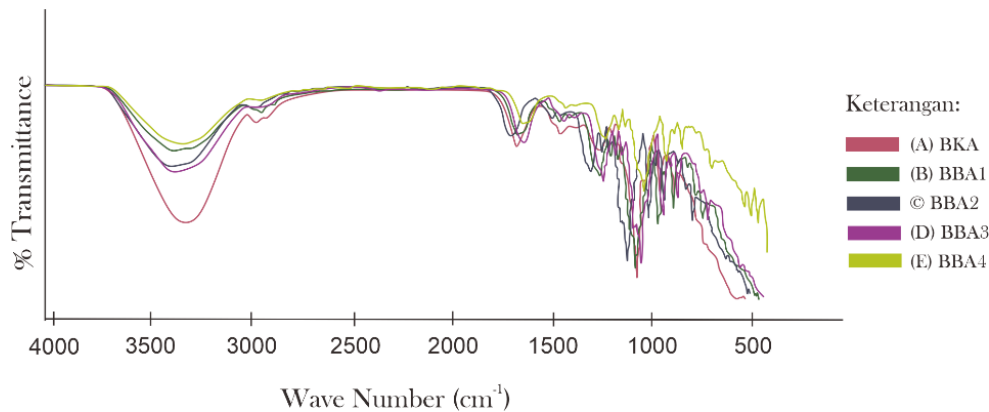
Tabel 3. Kualitas Bioplastik Karagenan-Alginat-Gliserol

Kode Sampel	Ketebalan (cm)	Ketahanan Air (%)	Biodegradasi (%)
BKA (Kontrol)	0,013±0,001 ^b	34,07±0,029 ^a	71,45±0,009
BBA1 (BaCl ₂ 1%)	0,012±0,002 ^{ab}	34,53±0,017 ^a	10,22±0,005 ^a
BBA2 (BaCl ₂ 2%)	0,011±0,001 ^{ab}	42,86±0,018 ^b	15,24±0,003 ^b
BBA3 (BaCl ₂ 3%)	0,009±0,001 ^{ab}	48,18±0,008 ^c	20,99±0,007 ^c
BBA4 (BaCl ₂ 4%)	0,008±0,002 ^a	52,25±0,012 ^c	25,68±0,013 ^d
Standar Bioplastik	≤0,025 [*]	99 ^{**}	>60 ^{**}

Keterangan: Data merupakan rerata dari tiga pengulangan ± standar deviasi; Data pada kolom yang sama dan diikuti huruf superscript yang berbeda menunjukkan perbedaan nyata ($p < 0,05$); *Japanese Industrial Standard (JIS); **SNI 7188:7:2016

Ketahanan air bioplastik pada penelitian ini berkisar antara 34-52% (Tabel 3). Perbedaan konsentrasi *crosslinker* berpengaruh terhadap nilai ketahanan air bioplastik ($p < 0,05$). Bioplastik dengan ketahanan air terendah adalah bioplastik kontrol (BKA), sedangkan ketahanan air tertinggi adalah bioplastik dengan perendaman BaCl₂ 4% (BBA4). Hal ini menunjukkan bahwa nilai ketahanan air meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi *crosslinker*. Kation divalen pada *crosslinker* (Ba²⁺) mengikat blok guluronat alginat dan membentuk struktur *egg-box*. Gugus karboksil (COOH⁻) pada alginat mengikat kation divalen sehingga menurunkan kemampuan rantai polimer alginat untuk mengikat molekul H₂O (Costa *et al.*, 2018). Karagenan juga mengalami *crosslink* dengan kation divalen melalui proses gelasi ionik. Interaksi karagenan dengan Ba²⁺ terjadi melalui tarikan elektrostatis yang membentuk jembatan intramolekular antara oksigen dari endoeter dan gugus OSO₃⁻ dari karagenan (Annisa *et al.*, 2021). Nilai ketahanan air bioplastik dapat ditingkatkan dengan alginat yang memiliki viskositas tinggi karena memiliki rantai polimer yang panjang. Semakin panjang rantai polimer, maka semakin banyak kation divalen yang berikatan dengan guluronat dan ketahanan air meningkat (Rhim, 2004). Sampel bioplastik pada penelitian ini belum memenuhi standar ketahanan air plastik oleh Standar Nasional Indonesia yaitu sebesar 99%.

Nilai biodegradabilitas bioplastik (persen berat hilang) pada penelitian ini berkisar 10-71% (Tabel 3). Perbedaan *crosslinker* berpengaruh terhadap nilai biodegradabilitas bioplastik ($p < 0,05$). Bioplastik kontrol (BKA) menunjukkan perbedaan persen berat hilang yang signifikan dibanding bioplastik dengan perlakuan *crosslink*. Semakin tinggi konsentrasi *crosslinker*, bioplastik semakin mudah terdegradasi. Proses biodegradasi plastik terjadi karena aktivitas mikroorganisme, beberapa mikroorganisme tersebut memproduksi enzim. Garam seperti Co²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Fe²⁺ dapat meningkatkan aktifitas enzim sehingga plastik lebih mudah terdegradasi (Asiandu *et al.*, 2020; Sari *et al.*, 2020). Kedua pernyataan tersebut membuktikan bahwa semakin tinggi konsentrasi *crosslinker*, maka semakin tinggi konsentrasi garam sehingga proses biodegradasi lebih cepat.



Gambar 4. Perbandingan FTIR Bioplastik. (A) Bioplastik kontrol; (B) Bioplastik+BaCl₂ 1%; (C) Bioplastik+BaCl₂ 2%; (D) Bioplastik+BaCl₂ 3%; (E) Bioplastik+BaCl₂ 4%.

sampel bioplastik pada penelitian ini belum memenuhi SNI biodegradabilitas bioplastik (>60%) kecuali bioplastik kontrol. Bioplastik kontrol mudah didegradasi karena materi penyusun bioplastik bersifat hidrofilik.

Perbandingan spektra FTIR karagenan, alginat dan bioplastik yang ditunjukkan pada Gambar 4 menunjukkan *range* bilangan gelombang yang hampir sama, akan tetapi terdapat beberapa perbedaan pada puncak gelombang. Puncak gugus karboksil (3281-3353 cm⁻¹) bioplastik kontrol lebih tajam daripada bioplastik dengan perlakuan *crosslink*, semakin tinggi konsentrasi *crosslinker* puncaknya semakin landai. Hal ini menandakan intensitas gugus hidroksil semakin berkurang dengan bertambahnya konsentrasi BaCl₂. Pada bilangan gelombang 1260-1210 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan ester sulfat (O-SO₃⁻) hanya terdeteksi pada FTIR bioplastik dan karagenan. Puncak bilangan gelombang 903,6 cm⁻¹ yang menunjukkan sidik jari guluronat hanya ditemukan pada FTIR alginat. *Range* bilangan gelombang 850-810 cm⁻¹ yang mengindikasikan sidik jari manuronat dan galaktosa-4-sulfat (850-840 cm⁻¹) terdeteksi pada semua spektrum FTIR yaitu pada 846-843 cm⁻¹, sedangkan pada FTIR alginat ditemukan pada 813,84 cm⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa bioplastik cenderung menunjukkan keberadaan galaktosa-4-sulfat. Hasil spektra FTIR bioplastik cenderung mirip dengan karagenan karena perbandingan karagenan dalam formulasi bioplastik lebih besar dibanding alginat (3:1). Alginat-karagenan cenderung bekerja independen, dibuktikan dengan tidak adanya interaksi struktural yang nyata pada FTIR (Paula *et al.*, 2015).

KESIMPULAN

Peningkatan konsentrasi *crosslinker* BaCl₂ berpengaruh ($p < 0,05$) terhadap nilai ketebalan, ketahanan air dan biodegradabilitas bioplastik karagenan-alginat-gliseryl. Peningkatan konsentrasi *crosslinker* meningkatkan ketahanan air dan biodegradabilitas, namun menurunkan ketebalan. Bioplastik memenuhi JIS untuk parameter ketebalan, sedangkan ketahanan air dan biodegradabilitas belum memenuhi SNI. Bioplastik terbaik pada penelitian ini adalah bioplastik dengan perendaman BaCl₂ 4% (BBA4) karena memenuhi standar ketebalan (0,008 cm), paling mendekati standar ketahanan air (52,25%) dan biodegradabilitas (25,68%). Perlu dilakukan metode ekstraksi yang lebih tepat untuk mendapatkan alginat dengan viskositas tinggi agar membentuk formasi "egg-box" yang lebih sempurna sehingga dapat meningkatkan karakteristik bioplastik. Penelitian lanjutan masih diperlukan untuk mendapatkan bioplastik yang lebih baik dari segi kualitas dan biaya produksi sebelum diproduksi secara massal dan menjadi pengganti plastik konvensional.

DAFTAR PUSTAKA

Anggarini, F., Latifah., & Miswadi, S.S. 2013. Aplikasi Plasticizer Gliserol pada Pembuatan Plastik Biodegradable dari Biji Nangka. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 2(3):173–178. DOI: 10.1007/978-3-642-41714-6_21579

- Annisa, V., Sulaiman, T.N.S., Nugroho, A.K., & Nugroho, A.E. 2021. Review Sinergisitas Kombinasi Polimer Alami Serta Pemanfaatan dalam Formulasi Obat. *Majalah Farmasetika*, 6(5):436-461. DOI: 10.24198/mfarmasetika.v6i5.35935
- Asiandu, A.P., Wahyudi, A., & Sari, S.W. 2020. A Review: Plastics Waste Biodegradation Using Plastics-Degrading Bacteria. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 9(1):148–157. DOI: 10.47277/jett/9(1)157
- Choi, I., Lee, Y., Lyu, J.S., Lee, J.S., & Han, J. 2022. Characterization of Ionically Crosslinked Alginate Films: Effect of Different Anion-Based Metal Cations on the Improvement of Water-Resistant Properties. *Food Hydrocolloids*, 131:1-9. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107785
- Costa, M.J., Marques, A.M., Pastrana, L.M., Sillankorva, S.M., & Cerqueira, M.A. 2018. Physicochemical Properties of Alginate-Based Films: Effect of Ionic Crosslinking and Mannuronic and Guluronic Acid Ratio. *Food Hydrocolloids*, 81:442–448. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.03.014
- Daemi, H., & Barikani, M. 2012. Synthesis and Characterization of Calcium Alginate Nanoparticles, Sodium Homopolymannuronate Salt and its Calcium Nanoparticles. *Scientia Iranica*, 19(6): 2023–2028. DOI: 10.1016/j.scient.2012.10.005
- Distantina, S., Fadilah., Rochmadi., Fahrurrozi, M., & Wiratni. 2010. Proses Ekstraksi Karagenan dari *Eucheuma cottonii*. *Seminar Rekayasa Kimia Dan Proses*, Semarang, 4-5 Agustus.
- Distantina, S., Rochmadi., Wiratni., & Fahrurrozi, M. 2012. Mekanisme Proses Tahap Ekstraksi Karagenan dari *Eucheuma cottonii* Menggunakan Pelarut Alkali. *Agritech*, 32(4):397–402.
- Fransiska, D., Giyatmi., Irianto, H.E., Darmawan, M., & Melanie, S. 2018. Karakteristik Film karagenan dengan Penambahan Plasticizer Polietilen Glikol. *Jurnal Pascapanen Dan Bioteknologi Kelautan Dan Perikanan*, 13(1):13-20. DOI: 10.15578/jpbkp.v13i1.504
- Gerung, M.S., Montolalu, R.I., Lohoo, H.J., Dotulong, V., Taher, N., Mentang, F., & Sanger, G. 2019. Pengaruh Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi pada Produksi Karagenan. *Media Teknologi Hasil Perikanan*, 7(1):25-31. DOI:10.35800/mthp.7.1.2019.23908
- Gómez-Ordóñez, E., & Rupérez, P. 2011. FTIR-ATR Spectroscopy as a Tool for Polysaccharide Identification in Edible Brown and Red Seaweeds. *Food Hydrocolloids*, 25(6):1514–1520. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.02.009
- Harumarani, S., Ruf, W., & Romadhon, R. 2016. Pengaruh Perbedaan Konsentrasi Gliserol pada Karakteristik Edible Film Komposit Semirefined Karagenan *Eucheuma cottoni* dan Beeswax. *Jurnal Pengolahan Dan Bioteknologi Hasil Perikanan*, 5(1):101–105.
- Husni, A., Subaryono, Pranoto, Y., Tazwir., & Ustadi. 2012. Pengembangan Metode Ekstraksi Alginat dari Rumput Laut *Sargassum* sp. sebagai Bahan Pengental. *Agritech*, 32(1):1–8. DOI: 10.22146/agritech.9649
- Jayanudin., Lestari, A.Z., & Nurbayanti, F. 2014. Pengaruh Suhu dan Rasio Pelarut Ekstraksi Terhadap Rendemen dan Viskositas Natrium Alginat dari Rumput Laut Cokelat (*Sargassum* sp). *Jurnal Integrasi Proses*, 5(1):51-55.
- Laksanawati, R., Ustadi, U., & Husni, A. 2017, Development of Alginate Extraction Method from Seaweed *Turbinaria ornata*. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 20(2):362-369. DOI: 10.17844/jphpi.v20i2.18104
- Langit, N.T.P., Ridlo, A., & Subagiyo, S. 2019. Pengaruh Konsentrasi Alginat dengan Gliserol Sebagai Plasticizer Terhadap Sifat Fisik dan Mekanik Bioplastik. *Journal of Marine Research*, 8(3):314–321. DOI:10.14710/jmr.v8i3.25256
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-Temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., & Grøndahl, L. 2007. Interactions Between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8(8):2533–2541. DOI:10.1021/bm070014y
- Lim, J. Y., Hii, S.L., Chee, S.Y., & Wong, C.L. 2018. *Sargassum siliquosum* J. Agardh Extract as Potential Material for Synthesis of Bioplastic Film. *Journal of Applied Phycology*, 30(6):3285–3297. DOI: 10.1007/s10811-018-1603-2
- Lukman, L.H. 2017. Karakteristik Karagenan Dari Berbagai Jenis Rumput Laut yang Diproses Dengan Berbagai Bahan Ekstraksi. *Jurnal Teknologi Pangan*, 11(1).
- Maharani, A.A., Husni, A., & Ekantari, N. 2018. Effect of Extraction Methods on Characteristic of

- Sodium Alginate from Brown Seaweed *Sargassum fluitans*. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, 20(3):478-487. DOI:10.17844/jphpi.v20i3.19768
- Maneking, E., Sangian, H.F., & Tongkukut, S.H.J. 2020. Pembuatan dan Karakterisasi Bioplastik Berbahan Dasar Biomassa dengan Plasticizer Gliserol. *JURNAL MIPA*, 9(1):23–27. DOI: 10.35799/jmuo.9.1.2020.27420
- Nasution, R.S., Yahya, H., & Harahap, M.R. 2019. Pengaruh Karaginan dari Rumput Laut Merah (*Eucheuma cottonii*) Asal Provinsi Aceh sebagai Edible Coating terhadap Ketahanan Buah. *Al-Kimia*, 7(2):101-112. DOI:10.24252/al-kimia.v7i2.6385
- Norhayati, S., Melati, M., & Jumsurizal, J. 2021. Pengaruh Penambahan Tanaman Beruas Laut (*Scaevola taccada*) dalam Pembuatan Bioplastik dari *Kappaphycus alvarezii*. *Marinade*, 4(1):24–31. DOI:10.31629/marinade.v4i01.3414
- Nurhabibah, S.A., & Kusumaningrum, W.B. 2021. Karakterisasi Bioplastik dari K-Karaginan *Eucheuma cottonii* Terplastisasi Berpenguat Nanoselulosa. *Jurnal Kimia Dan Kemasan*, 43(2):82–94. DOI:10.24817/jkk.v42i2.6808
- Paula, G.A., Benevides, N.M.B., Cunha, A.P., de Oliveira, A.V., Pinto, A.M.B., Morais, J.P.S., & Azeredo, H.M.C. 2015. Development and Characterization of Edible Films from Mixtures of κ -Carrageenan, I-Carrageenan, and Alginate. *Food Hydrocolloids*, 47:140–145. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.004
- Peranginangin, R., Sinurat, E., & Darmawan, M. 2013. Memproduksi Karaginan dari Rumput Laut. Penebar Swadaya Grup, Yogyakarta. Retrieved from
- Pinpru, N., & Woramongkolchai, S. 2020, Crosslinking Effects on Alginate/Carboxymethyl Cellulose Packaging Film Properties. *Chiang Mai Journal of Science*, 47(2):712–722.
- Purwaningrum, P. 2016. Upaya Mengurangi Timbulan Sampah Plastik di Lingkungan. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 8(2):141–147. DOI: 10.25105/urbanenvirotech.v8i2.1421
- Rhim, J.W. 2004. Physical and Mechanical Properties of Water Resistant Sodium Alginate Films. *LWT - Food Science and Technology*, 37(3):323–330. DOI: 10.1016/j.lwt.2003.09.008
- Sari, D.P., Amir, H., & Elvia, R. 2020. Isolasi Bakteri dari Tanah Tempat Pembangan Akhir (TPA) Air Sebakul sebagai Agen Biodegradasi Limbah Plastik Polyethylene. *Alotrop*, 4(2):98–106. DOI: 10.33369/atp.v4i2.13833
- Sukma, I.W.A., Harsojuwono, B.A., & Arnata, I.W. 2017. Pengaruh Suhu dan Lama Pemanasan Ekstraksi Terhadap Rendemen dan Mutu Alginat dari Rumput Laut Hijau *Sargassum* sp. *Jurnal Rekayasa Dan Manajemen Agroindustri*, 5(1):71–80.
- Tamaheang, T., Makapedua, D.M., & Berhimon, S. 2017. Kualitas Rumput Laut Merah (*Kappaphycus alvarezii*) dengan Metode Pengeringan Sinar Matahari dan Cabinet Dryer, serta Rendemen Semi-Refined Carrageenan (SRC). *Media Teknologi Hasil Perikanan*, 5(2):58-63. DOI:10.35800/mthp.5.2.2017.14925
- Wahyuningtyas, D., Sukmawati, P.D., & Al, M. 2019, Optimasi Pembuatan Plastik Biodegradable dari Pati Kulit Singkong dengan Penambahan Asam Sitrat Sebagai *Crosslinking Agent*. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia “Kejuangan” Pengembangan Teknologi Kimia Untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia*, Yogyakarta, 25 April.
- Wei, L., & McDonald, A.G. 2016. Accelerated Weathering Studies on The Bioplastic, Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 126:93–100. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.023