



PENGARUH KONSENTRASI SERTA PENAMBAHAN GLISEROL TERHADAP KARAKTERISTIK FILM ALGINAT DAN KITOSAN

Giovanni Anward, Yusuf Hidayat dan Nur Rokhati *)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Bioetanol yang digunakan sebagai bahan bakar harus memiliki kemurnian diatas 99,5%, namun metode distilasi konvensional hanya menghasilkan kemurnian 95%. Salah satu metode untuk meningkatkan kemurnian bioetanol yaitu metode pervaporasi dengan menggunakan membran selektif (tidak berpori). Tujuan penelitian ini adalah membuat dan mengkarakterisasi film alginat dan kitosan. Untuk mengetahui konsentrasi optimum film alginat dan kitosan, dilakukan karakterisasi pada masing-masing film tersebut. Hasil penelitian menunjukkan bahwa film alginat optimum diperoleh pada konsentrasi 3% dengan penambahan gliserol 20%, sedangkan film kitosan optimum diperoleh pada konsentrasi 3% tanpa penambahan gliserol. Film alginat mempunyai permeabilitas dan swelling degree tertinggi dan film kitosan memiliki nilai yang paling rendah. Baik film alginat maupun kitosan, mempunyai swelling degree tertinggi terhadap air, kemudian alkohol 95% dan yang terendah adalah alkohol PA.

Kata kunci: film alginat; film kitosan; gliserol; karakterisasi

Abstract

Bioethanol used as fuel should have purity greater than 99.5%, but the conventional distillation produces only 95% purity. One way to increase the purity of ethanol is pervaporation method using selective membrane. The aim of this research is to prepare and characterize alginate and chitosan films. To determine the optimum concentration of alginate and chitosan films, both of these films were characterized. The results showed that the optimum alginate film obtained at 3% of concentration with the addition of 20% glycerol, while the optimum chitosan film obtained at 3% of concentration without the addition of glycerol. Alginate film has the highest permeability and swelling degree, while chitosan film has the lowest value. Alginate and chitosan films have the highest swelling degree in water, then 95% alcohol and the lowest is in PA alcohol.

Keywords: alginate film; chitosan film; glycerol; characterization

1. Pendahuluan

Bioetanol merupakan energi alternatif yang dapat digunakan untuk mengatasi masalah kelangkaan bahan bakar fosil. Jika etanol ingin digunakan sebagai bahan bakar, maka sebagian besar kandungan airnya harus dihilangkan hingga kemurnian produk > 99,5%. Metode pemurnian yang sering dilakukan yaitu distilasi. Namun distilasi hanya mampu menghasilkan kemurnian 95%, karena larutan etanol-air memiliki titik azeotrop. Salah satu metode untuk meningkatkan kemurnian bioetanol yaitu metode pervaporasi. Metode ini membutuhkan membran yang hidrofilik atau hidrofobik dan tak berpori. Selektivitas dan laju pemisahannya sangat bergantung pada karakteristik membran, konfigurasi modul dan desain proses (Wenten, 2004). Membran hidrofilik atau hidrofobik dapat diperoleh dari polimer sintesis maupun alam.

Kitosan merupakan polimer alam, hasil derivatif deasetilasi dari kitin. Material ini dapat diperoleh dari isolasi limbah kulit udang dan kepiting. Kulit udang dan kepiting merupakan limbah pengolahan yang jumlahnya mencapai 50-60% berat utuh dengan kandungan kitin sebesar 20-30%. Berdasarkan penelitian sebelumnya, film yang dihasilkan dari kitosan memiliki kekuatan mekanis yang baik karena kitosan memiliki gugus hidroksil (OH) yang bermuatan negatif dan gugus amin (NH₂) yang bermuatan positif sehingga kitosan mampu berikatan secara ionik dengan sangat kuat (Sahidi dan Abuzaytoun, 2005). Namun keberadaan gugus karboksil pada

*) Penulis Penanggung Jawab (Email: nur.rokhati@gmail.com)

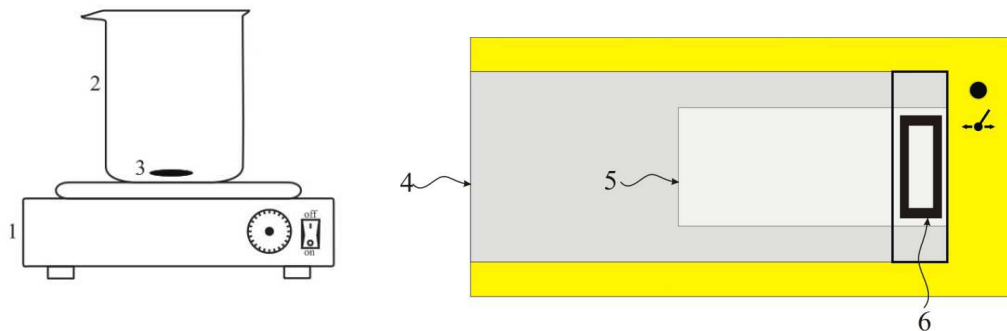
kitosan menyebabkan sifat hidrofiliknya menjadi lemah. Alginat juga merupakan polimer alam, hasil dari ekstraksi alga coklat. Film yang terbuat dari alginat memiliki kekuatan mekanis yang lemah, karena alginat hanya memiliki gugus hidroksil yang bermuatan negatif sehingga ikatan antar molekulnya lemah. Sementara itu, film dari alginat memiliki sifat hidrofilik yang tinggi. Sifat hidrofilik dari alginat menyebabkan film yang terbuat dari alginat dapat menyerap molekul air (Kalyani, dkk, 2008). Berdasarkan sifat hidrofilik ini, film alginat dipakai dalam dehidrasi berbagai solven salah satunya adalah etanol dengan metode pervaaporasi (Kanti, et al., 2004). Alginat dan kitosan diharapkan dapat menghasilkan film yang memiliki sifat hidrofilik tinggi sehingga permeabilitas terhadap air tinggi dan derajat *swelling* yang rendah. Penelitian mengenai karakterisasi film berbahan dasar alginat-kitosan telah banyak dilakukan (Vazquez, dkk, 2011; Shi, dkk, 2008; dan Moon, dkk, 1998). Yudi (2007) melakukan karakterisasi kekuatan mekanis film kitosan dan alginat dengan penambahan gliserol. Dalam hal ini, penambahan gliserol pada masing-masing film menurunkan kekuatan regang putus film namun meningkatkan perpanjangan putus film. Oleh karena itu, penelitian yang kami lakukan bertujuan untuk mengkarakterisasi film alginat dan kitosan serta pengaruh karakteristik film dengan adanya penambahan gliserol.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Bahan dan Peralatan Penelitian:

Kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 80,4% dan viskositas 118,4 cp yang berasal dari Biotech Surindo, Cirebon. Sedangkan natrium alginat, gliserol diperoleh dari Multi Kimia Raya, Semarang.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah (1) *magnetic stirrer*, (2) *beaker glass*, (3) *stirrer*, (4) *casting machine*, (4) kaca, dan (5) *casting knife*. Rangkaian alat dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat penelitian

Metode Penelitian:

Pembuatan film

Film alginat dibuat dengan cara melarutkan natrium alginat dalam *aquadest* dengan variasi konsentrasi alginat adalah 2%, 3% w/v, 4% w/v, 5% w/v, 6% w/v dengan basis volume larutan 100 mL. Kemudian larutan diaduk hingga homogen pada suhu kamar. Gliserol sesuai variabel (10% v/v, 20% v/v, dan 30% v/v) ditambahkan kedalam larutan alginat. Selanjutnya, CaCl_2 0,003% w/w ditambahkan kedalam larutan alginat. Larutan diaduk hingga homogen. Lalu larutan alginat dicetak pada permukaan kaca berukuran 15cm x 20 cm dengan ketebalan 0,3 mm. Hasil cetakan dikeringkan selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah kering, direndam dalam larutan CaCl_2 4% w/v selama 3 jam. Kemudian direndam dalam *aquadest* selama 30 menit. Film dikeringkan selama 24 jam pada suhu kamar. Film yang terbentuk dipindahkan ke media penyimpanan.

Untuk membuat film kitosan, kitosan dilarutkan kedalam larutan asam asetat 2%v/v. Variasi konsentrasi kitosan adalah 1% w/v, 2%, 3% w/v, 4% w/v, 5% w/v dengan basis volume larutan 100 mL. Lalu larutan diaduk hingga homogen. Gliserol sesuai variabel (0% v/v dan 10% v/v) ditambahkan kedalam larutan alginat. Selanjutnya Kemudian larutan diaduk hingga homogen. Setelah itu, larutan kitosan dicetak pada permukaan kaca berukuran 15cm x 20 cm dengan ketebalan 0,3 mm. Hasil cetakan dikeringkan selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah kering, direndam dalam larutan NaOH 4% w/v selama 24 jam. Kemudian direndam dalam *aquadest* selama 1 jam. Film dikeringkan selama 24 jam pada suhu kamar. Film yang terbentuk dipindahkan ke media penyimpanan.

Karakterisasi film

a. Permeabilitas

Permeabilitas merupakan indikator dasar yang digunakan untuk produktifitas dari sebuah film. Besarnya permeabilitas film dapat dinyatakan dalam $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar})$. Permeabilitas terhadap air diukur dengan mengalirkan *aquades* ke dalam modul membran dengan tekanan tertentu. Volume *permeate* yang dihasilkan akan diukur secara gravimetri untuk jangka waktu tertentu. Permeabilitas *aquades* merupakan gradien dari grafik hubungan antara fluks dengan tekanan.

b. Swelling Degree

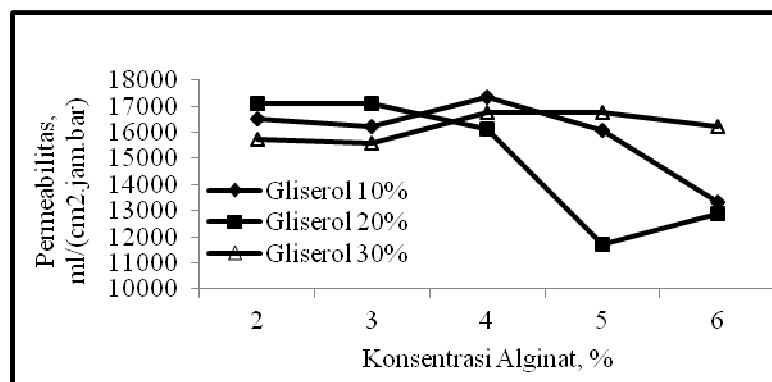
Uji *swelling degree* dilakukan dalam air, etanol 95% dan etanol Pro Analisis. Film yang telah kering ditimbang, kemudian direndam dalam air selama 2 jam. Setelah itu permukaan membran yang dalam keadaan *swollen* diusap dengan tisu dan kemudian ditimbang. Prosedur yang sama dilakukan untuk uji *swelling* dalam etanol 95% serta Pro Analisis. *Swelling degree* dihitung dengan mengitung selisih antara berat film setelah perendaman dengan berat film sebelum perendaman, lalu dibagi dengan berat film sebelum perendaman.

3. Hasil dan Pembahasan

Permeabilitas Film Alginat

Menurut penelitian (Kanti dkk, 2004), film alginat memiliki kekuatan mekanis yang lemah. Kekurangan ini dapat diatasi dengan penambahan *plasticizer*. Dalam penelitian ini, digunakan gliserol sebagai *plasticizer*. Selain dapat memperbaiki properti film, penambahan gliserol ini juga dapat mempengaruhi permeabilitas film alginat (Chillo dkk, 2008), sehingga penting untuk diperhatikan persentase gliserol dalam larutan alginat.

Gambar 2 menunjukkan pengaruh konsentrasi gliserol terhadap permeabilitas film alginat. Pada penambahan 10% gliserol, tampak ketidakteraturan nilai permeabilitas. Hal ini memperlihatkan bahwa persentase gliserol yang ditambahkan masih terlalu sedikit sehingga belum mampu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap nilai permeabilitas film. Penambahan gliserol sebanyak 30% volume juga menyebabkan ketidakteraturan nilai permeabilitas film. Ketidakteraturan ini menunjukkan bahwa gliserol yang ditambahkan (30%) terlalu banyak. Disamping memperbaiki struktur, penambahan gliserol mengakibatkan film sangat hidrofilik (Chillo dkk, 2008). Penambahan gliserol 20% menghasilkan nilai permeabilitas film yang cenderung menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi larutan alginat sehingga dapat dikatakan bahwa penambahan gliserol sebanyak 20% merupakan kuantitas yang optimum.

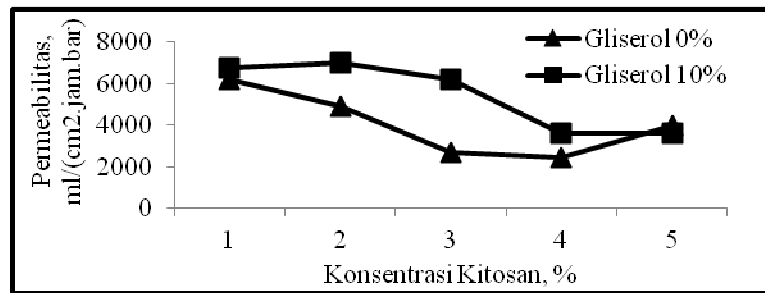


Gambar 2. Grafik pengaruh konsentrasi alginat terhadap permeabilitas film

Gambar 2 memperlihatkan adanya kecenderungan penurunan permeabilitas akibat meningkatnya konsentrasi larutan alginat. Kenaikan konsentrasi alginat menyebabkan kenaikan viskositas larutan. Hal ini menjadikan pori film alginat menjadi kecil sehingga secara langsung akan menyebabkan laju alir permeat menurun.

Permeabilitas Film Kitosan

Bila dibandingkan dengan film alginat (Gambar 2), permeabilitas film kitosan memiliki nilai yang lebih rendah (Gambar 3). Struktur molekul kitosan memiliki gugus kation NH^+ dan gugus anion OH^- . Adanya gugus kation ini menyebabkan terbentuknya ikatan ionik dalam pembentukan film kitosan. Dengan ikatan ionik ini, setiap molekul penyusun film kitosan terikat dengan relatif kuat sehingga menyebabkan pengecilan ukuran pori film yang menghambat laju permeat (Vazquez dkk, 2011). Hal lain yang mempengaruhi nilai permeabilitas kitosan yang lebih rendah adalah keberadaan gugus asetil pada kitosan yang bersifat hidrofobik.



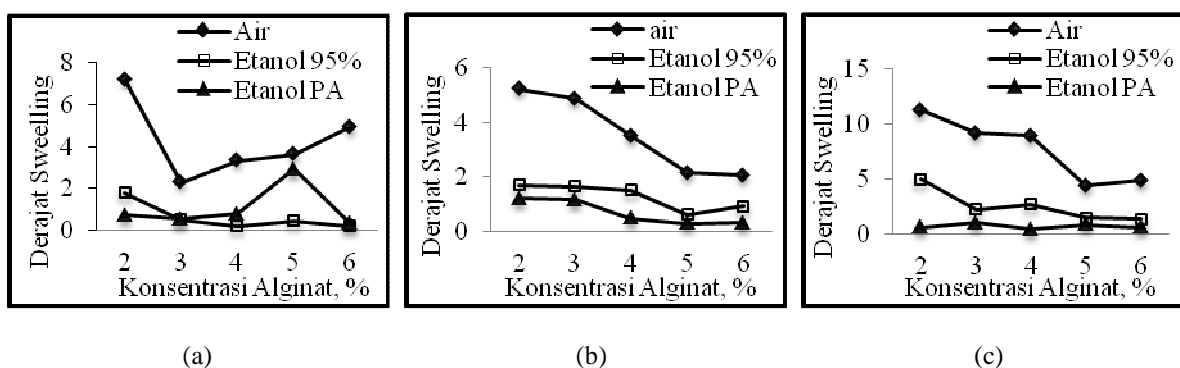
Gambar 3. Grafik pengaruh konsentrasi kitosan terhadap permeabilitas film

Penambahan konsentrasi kitosan menyebabkan penurunan permeabilitas. Hal ini dikarenakan semakin tinggi konsentrasi larutan kitosan menyebabkan kenaikan viskositas larutan. Dengan demikian, pori pada film kitosan akan menjadi kecil sehingga secara langsung akan menyebabkan laju alir permeal menurun.

Sama seperti film alginat, tujuan penambahan gliserol pada kitosan agar dapat memperbaiki kualitas produk film. Pengaruh penambahan gliserol terhadap permeabilitas film kitosan dapat dilihat pada Gambar 3. Pengaruh penambahan gliserol ini ditunjukkan dengan penambahan gliserol 10% yang memiliki nilai permeabilitas yang lebih tinggi daripada film tanpa gliserol, serta terjadi ketidakteraturan nilai permeabilitas film pada penambahan 10% gliserol. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penambahan gliserol tidak diperlukan dalam pembuatan film kitosan,

Swelling degree Film Alginat dan Kitosan Swelling degree film alginat

Pengaruh konsentrasi alginat terhadap *swelling degree* dapat dilihat pada Gambar 4. Pada Gambar 4a, penambahan 10% gliserol mengakibatkan kenaikan dan penurunan *swelling degree* dengan semakin bertambahnya konsentrasi larutan alginat. Hal ini menunjukkan penambahan 10% gliserol masih terlalu sedikit, sehingga tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap *swelling degree* film alginat. Pengaruh konsentrasi larutan pada penambahan 30% gliserol menyebabkan terjadinya kenaikan dan penurunan nilai *swelling degree* (Gambar 4c). Ketidakteraturan ini menunjukkan penambahan 30% gliserol terlalu banyak karena gliserol bersifat sangat hidrofilik (Chillo dkk, 2008). Pengaruh konsentrasi alginat terhadap *swelling degree* film dengan penambahan 20% gliserol dapat dilihat pada Gambar 4b. Tampak bahwa terdapat pengaruh yang baik terhadap nilai *swelling degree* film yang ditunjukkan dengan semakin besar konsentrasi larutan alginat maka semakin kecil nilai *swelling degree*-nya. Hasil ini sesuai dengan data permeabilitas film alginat dengan penambahan 20% gliserol sehingga dapat dikatakan bahwa penambahan 20% gliserol pada film alginat merupakan kuantitas yang optimum.



Gambar 4. Grafik pengaruh konsentrasi alginat terhadap *swelling degree* film dengan penambahan (a) 10% gliserol (b) 20% gliserol, dan (c) 30% gliserol

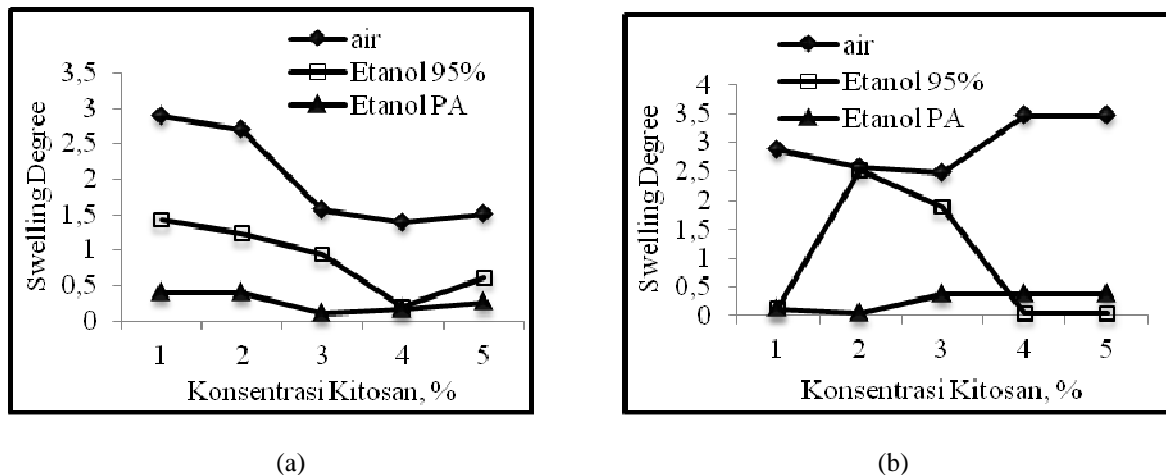
Gambar 4 menunjukkan pengaruh konsentrasi film alginat terhadap nilai *swelling degree* dimana kenaikan konsentrasi film alginat menyebabkan semakin mengecilnya nilai *swelling degree* film. Pengaruh ini terjadi karena semakin kecilnya ukuran pori pada film alginat yang kemudian menyebabkan kapasitas akumulasi larutan yang akan terkandung didalam film menjadi semakin sedikit. Adapun pengecilan pori ini disebabkan oleh semakin meningkatnya viskositas larutan seiring dengan penambahan konsentrasi larutan alginat.

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, film alginat memiliki sifat yang hidrofilik. Hal ini menyebabkan film akan dengan mudah menyerap air sehingga akan memberikan nilai *swelling degree* semakin

tinggi. Pada Gambar 4 terlihat bahwa *swelling degree* film terhadap air memiliki nilai yang tertinggi. Sedangkan pada etanol 95%, nilai *swelling degree*-nya cenderung rendah karena kandungan air di dalam etanol sedikit. Begitu pula yang terjadi pada etanol PA, karena sangat sedikitnya kandungan air di dalam etanol PA, maka nilai *swelling degree* yang dihasilkan sangat rendah.

Swelling degree film kitosan

Pengaruh konsentrasi kitosan terhadap *swelling degree* film tanpa penambahan gliserol dapat dilihat pada Gambar 5a. Nilai *swelling degree* semakin kecil dengan meningkatnya konsentrasi larutan kitosan. Sama seperti pada film alginat, ukuran pori film kitosan akan semakin kecil dengan meningkatnya viskositas larutan akibat dari peningkatan konsentrasi larutan. Dengan ukuran pori yang kecil maka akumulasi larutan pada film pun semakin sedikit sehingga *swelling degree*-nya menjadi kecil.



Gambar 5. Grafik pengaruh konsentrasi kitosan terhadap *swelling degree* film (a) tanpa penambahan gliserol dan (b) dengan penambahan 10% gliserol

Gambar 5b menunjukkan pengaruh konsentrasi kitosan terhadap *swelling degree* dengan penambahan 10% gliserol. Mirip dengan permeabilitas, pengaruh penambahan gliserol menyebabkan nilai *swelling degree* naik turun bersamaan dengan konsentrasi kitosan. Oleh karena itu, penambahan gliserol pada film kitosan tidak diperlukan.

Pada Gambar 5a dapat dilihat bahwa ada kecenderungan penurunan nilai *swelling degree* dengan semakin meningkatnya konsentrasi kitosan. Konsentrasi yang semakin tinggi menandakan pori film berkurang, sehingga cairan yang dapat terakumulasi di dalam film semakin sedikit. Inilah yang menyebabkan nilai *swelling degree*-nya semakin rendah.

Kitosan memiliki sifat hidrofilik karena keberadaan gugus hidroksil di dalamnya sehingga *swelling degree* film kitosan terhadap air memiliki nilai yang paling tinggi, diikuti oleh etanol 95% dan terkecil etanol PA (Gambar 5a).

4. Kesimpulan

Dari penelitian ini, dapat disimpulkan :

- Film alginat optimum diperoleh pada konsentrasi 3% dengan penambahan gliserol 20%, sedangkan film kitosan optimum diperoleh pada konsentrasi 3% tanpa penambahan gliserol.
- Film alginat mempunyai permeabilitas dan *swelling degree* tertinggi dan film kitosan memiliki nilai yang paling rendah, sedangkan permeabilitas dan *swelling degree* film komposit berada diantara keduanya.
- Baik film alginat, kitosan maupun komposit alginat-kitosan, mempunyai *swelling degree* tertinggi terhadap air, kemudian alkohol 95% dan yang terendah diperoleh pada alkohol PA.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada penanggungjawab Laboratorium Separasi Universitas Diponegoro yang telah memberikan fasilitas penelitian, serta Program Strategi Nasional Dirjen Dikti Republik Indonesia yang telah membiayai penelitian ini.



Daftar Pustaka

- Chillo, S., Flores S., Mastromatteo M., Conte A., Gerschenson L., dan Del Nobile M. A., 2008. *Influence of Glycerol and Chitosan on Tapioca Starch-Based Edible Film Properties*. Journal of Food Engineering, Vol. 88, hal. 159-168.
- Dodov, M.G., Calis, S., Crcarevska, M.S., Geskovski, N., Petrovska, V., dan Goracinova, K., 2009. *Wheat Germ Agglutinin-Conjugated Chitosan-Ca-Alginate Microparticles for Local Colon Delivery of 5-FU : Development and In Vitro Characterization*, Journal of Pharmaceutics, Vol. 381, hal. 166-175.
- Kanti, P., Srigowri K., Madhuri J., Smitha B., Sridhar S., 2004. *Dehydration of Etanol through Blend Membranes of Chitosan and Sodium Alginate by Pervaporation*, Journal of Separation and Purification Technology, Vol. 40, hal. 259-266.
- Moon, G.Y., Pal, R., dan Huang, R.Y.M., 1999. *Novel Two-Ply Composite Membranes of Chitosan and Sodium Alginate for The Pervaporation Dehydration of Isopropanol and Ethanol*, Journal of Membrane Science, Vol. 156, hal. 17-27.
- Shi, G., Chen, Y., Wan, C., Yu, X., Feng, T., dan Ding, Y., 2008. *Study on The Perparation of Chitosan-Alginate Complex Membrane and The Effects on Adhesion and Activation of Endothelial Cells*, Applied Surface Science, Vol. 277, hal. 422-425.
- Vasquez, I.A., Perez, J.J.C., Dominguez, G.C., Rojas E.T., Febles, V.G., Rivas, A.M., dan Lopez, G.V.G., 2011. *Microstructural Characterization of Chitosan and Alginate Films by Microscopy Techniques and Texture Image Analysis*, Journal of Carbohydrates Polimer, Vol. 87, hal. 289-299.
- Yudi, P., (2007), *Kajian Sifat Fisik-Mekanik dan Mikrostruktur Edible Film Alginat dan Kitosan dengan Penambahan Gliserol*, ISBN : 978-979-16456-0-7.