

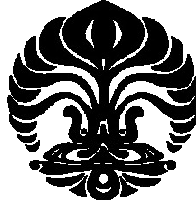
UNIVERSITAS INDONESIA

**Preparasi Nanokomposit *Biodegradable Masterbatch* Pati
(Tapioka)/*Organoclay* : Studi Pengaruh Gum Rosin, Gliserol
Monostearat, dan Konsentrasi Pati terhadap Morfologi dan Struktur**

SKRIPSI

**ADITYO FUAD IBRAHIM
0706262962**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**Preparasi Nanokomposit *Biodegradable Masterbatch* Pati
(Tapioka)/*Organoclay* : Studi Pengaruh Gum Rosin, Gliserol
Monostearat, dan Konsentrasi Pati terhadap Morfologi dan Struktur**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

ADITYO FUAD IBRAHIM

0706262962

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Adityo Fuad Ibrahim

NPM : 0706262962

Tanda Tangan : 



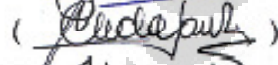
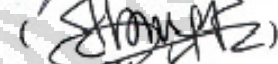

Tanggal : 06 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Adityo Fuad Ibrahim
NPM : 0706262962
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Preparasi Nanokomposit *Biodegradable Masterbatch*
Pati (Tapioka)/*Organoclay* : Studi Pengaruh Gum
Rosin, Gliserol Monostearat, dan Konsentrasi Pati
terhadap Morfologi dan Struktur

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing 1 : Dr. Emil Budianto ()
Pembimbing 2 : Chandra Liza, M.Sc ()
Penguji : Dr. rer.nat. Widayanti Wibowo ()
Penguji : Dr. Yuni K Krisnandi ()
Penguji : Drs. Riswiyanto Siswoyo, M.Si ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 06 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirahim

Alhamdulillah robbil'alamin, puji syukur hanya milik Allah SWT yang senantiasa memberikan nikmat dan karunia-Nya sehingga dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi sesuai dengan waktu yang di targetkan. Semoga dalam menjalaninya selalu mendapatkan keberkahan. Sholawat serta salam semoga senantiasa tercurah kepada rosululloh Muhammad SAW yang menjadi suri tauladan bagi semesta alam dalam beribadah dan bermuamalah di setiap langkah dan pekerjaan agar selalu berada di jalan yang lurus.

Skripsi ini adalah tugas akhir yang disusun sebagai salah satu persyaratan untuk menyelesaikan program Sarjana (S1) di Departemen Kimia, Universitas Indonesia. Penulis menyadari bahwa tanpa dukungan dan bimbingan dari berbagai pihak, akan sangat sulit untuk menyelesaikan seluruh rangkaian program sarjana mulai dari masa perkuliahan sampai penelitian. Maka dari itu, penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

- Ayah dan Ibu penulis yang telah memberikan dukungan dan pengorbanan dalam segala bentuk ikhtiar dan doa selama menjalani perkuliahan.
- Bpk. Dr. Emil Budianto selaku pembimbing I yang memberi kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian di luar departemen kimia
- Ibu Chandra Liza, M.Sc selaku pembimbing II yang telah sabar dalam membimbing dan memberi banyak masukan serta kesempatan untuk melakukan penelitian di STP
- Ibu Ir. Widyastuti Samadi M.Si. selaku pembimbing akademis yang telah memberikan banyak masukan selama perkuliahan.
- Bpk. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA UI
- Ibu Dra. Tresye Utari, M.Si. selaku koordinator penelitian yang telah memberikan bantuan dalam pelaksanaan penelitian.
- Seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan ilmu ilmu pengetahuan serta pengalaman yang bermanfaat.
- Bpk. Wawas Swathatafrijiah selaku Kepala Balai STP serta para staf STP yang telah banyak membantu dalam hal teknis atau pun non teknis selama penelitian di STP-BPPT.
- Mbak alisa dan Fajar yang membantu penelitian dalam hal teknis selama di STP
- Ibu Dede yang telah mengajari penggunaan alat Rheomix mixer lab di ITI
- Para staf Departemen Kimia yang telah banyak membantu baik teknis atau pun non teknis selama penelitian ini.

- Kedua adik ku Tika dan Hilda yang tidak pernah bosan mensupport.
- Keluarga asgard Umi, mas Nyoto, Dipta, Lugi, Arief, Udin, Emil, Oka, Abi, Yoffan, Ilham atas dukungannya
- Best Friends, Atur, Widi, Ari, Yomi dan Bang nur atas kebersamaannya membangun ukuwah dan persaudaraan.
- Teman-teman Kimia UI 2007 dan para pejuang 45 atas kerjasamanya sebagai mahasiswa kimia 07.
- Adik-adik BTA 8 depok yang selalu memberikan semangat saat mengajar kalian
- Pihak lain yang telah banyak membantu penulis dari awal penelitian hingga skripsi ini terselesaikan yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Akhir kata, penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.

Penulis

Januari 2012

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Adityo Fuad Ibrahim
NPM : 0706262962
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Preparasi Nanokomposit *Biodegradable Masterbatch* Pati (Tapioka)/*Organoclay* : Studi Pengaruh Gum Rosin, Gliserol Monostaerat, dan Konsentrasi Pati terhadap Morfologi dan Struktur

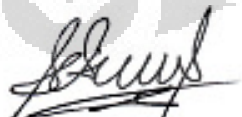
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 06 Januari 2012

Yang menyatakan


(Adityo Fuad Ibrahim)

ABSTRAK

Nama : Adityo Fuad Ibrahim
Program Studi : Kimia
Judul : Preparasi Nanokomposit *Biodegradable Masterbatch* Pati (Tapioka)/*Organoclay* : Studi Pengaruh Gum Rosin, Gliserol Monostearat, dan Konsentrasi Pati terhadap Morfologi dan Struktur

Preparasi nanokomposit *masterbatch* pati/*organoclay* digunakan sebagai bahan pencampur pembuatan plastik kemasan yang bersifat *biodegradable*. *Masterbatch* tersusun atas pati singkong (tapioka), *organoclay* (*montmorillonite*), dan bahan aditif (*plasticizer* dan *compatibilizer*). Proses sintesis dengan metode *melt compounding* (pencampuran lelehan) yang dilakukan menggunakan alat Rheomix mixer. Untuk mendapatkan *masterbatch* optimum, struktur dan morfologi dari *masterbatch* diamati menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) dan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Bahan aditif gliserol monostearat (GMS) dan gum rosin (GR) dapat mempengaruhi perbedaan pembentukan *thermoplastic starch* (TPS) yang menjadi matriks dari *masterbatch*. Penggunaan GMS sebagai aditif dengan konsentrasi pati sebesar 36% (wt) menunjukkan morfologi permukaan yang paling homogen, pati mengalami destrukturasi menjadi TPS secara merata, menghasilkan penurunan *basal spacing* menjadi 2,04 nm dan terbentuk struktur interkalasi. Penggunaan GR sebagai aditif dengan konsentrasi pati yang sama, menunjukkan morfologi permukaan yang kurang homogen, tidak semua pati mengalami destrukturasi dan peningkatan *basal spacing organoclay* sebesar 3,89 nm serta terbentuk struktur eksfoliasi. Selain itu, peningkatan konsentrasi pati juga memberikan pengaruh terhadap morfologi *masterbatch*. Semakin banyak konsentrasi pati, morfologi dari *masterbatch* semakin tidak homogen.

Kata Kunci :

Masterbatch, Gum Rosin, Gliserol Monostearat, *Organoclay*, Nanokomposit, Pati, *Thermoplastic Starch*

ABSTRACT

Name : Adityo Fuad Ibrahim
Study Program : Chemistry
Title : Preparation of Nanocomposite *Biodegradable Masterbatch* Starch (Tapioca)/*Organoclay*: Study Effect of Gum Rosin, Glycerol Monostearate, and Concentration of Starch to Morphology and Structure

Preparation of nanocomposite masterbatch starch / organoclay were used as biodegradable mixed materials on the manufacturing of plastic packaging. Masterbatch consist of cassava starch, organoclay (montmorillonite), and additives (plasticizer and compatibilizer). The synthesis process by melt compounding using a Rheomix mixer. To obtain optimum structure and morphology of the masterbatch were observed using Scanning Electron Microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The Additives glycerol monostearate (GMS) and gum rosin (GR) can influenced the differences in the homogeneous of thermoplastic starch (TPS) as a matrix of the masterbatch. The using of GMS as an additive with a 36% (wt) concentration of starch showed the most homogeneous surface morphology, destructuring of starch into TPS homogeneously, the basal spacing of organoclay was decreased into 2.04 nm and obtain intercalated structure. The using of GR as an additive with the same concentration of starch, showed a less homogeneous surface morphology, destructuring of starch into TPS is not homogeneous, increased basal spacing to 3.89 nm and obtain exfoliated structure. Furthermore, the increased starch concentrations was also influence on the morphology of masterbatch. Increased of starch concentration caused the non homogeneous morphology of the masterbatch.

Key word :
Masterbatch, Gum Rosin, Glycerol Monostearate, Organoclay, Nanocomposite, Starch, Thermoplastic Starch

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
1. PENDAHULUAN.....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Perumusan Masalah.....	3
1.3. Ruang Lingkup Penelitian.....	3
1.4. Tujuan.....	3
1.5. Hipotesis.....	4
2. TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. <i>Masterbatch</i>	5
2.2. Polimer-Clay Nanokomposit.....	5
2.2.1. Umum.....	5
2.2.2. Sintesa Polimer – Clay Nanokomposit.....	7
2.2.2.1. Metode In Situ polimerisasi.....	7
2.2.2.2. Metode Pelarut.....	7
2.2.2.3. Melt Compounding (Pencampuran Lelehan).....	8
2.3. Polimer <i>Biodegradable</i>	8
2.3.1. Pati.....	9
2.3.2. <i>Thermoplastik Starch</i> (termoplastik pati).....	11
2.4. <i>Organoclay</i>	12
2.4.1. Struktur Montmorillonite.....	13
2.5. Bahan Aditif.....	14
2.5.1. Umum.....	14
2.5.2. <i>Plasticizer</i>	14
2.5.2.1. Gliserol Monostearat.....	15
2.5.3. Gum Rosin.....	15
2.6. Alat Uji dan Karakterisasi.....	18
2.6.1. Difraksi Sinar-X (XRD).....	18
2.6.2. <i>SEM</i> (<i>Scanning Electron Microscope</i>).....	19
2.6.3. <i>DSC</i> (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	20
3. METODOLOGI PENELITIAN.....	21
3.1. Lokasi Penelitian.....	21
3.2. Bahan Percobaan.....	21

3.3. Peralatan Percobaan	21
3.4. Prosedur Percobaan	22
3.4.1. Penentuan komposisi <i>masterbatch</i>	22
3.4.2. Pre-treatment <i>Organoclay</i> /aditif	23
3.4.3. Pre-treatment Pati Singkong (Tapioka).....	24
3.4.4. Mixing <i>masterbatch</i> Pati tapioka/ <i>Organoclay</i>	24
3.4.5. Karakterisasi <i>Masterbatch</i>	25
3.4.5.1. Karakterisasi Mastermatch dengan XRD.....	25
3.4.5.2. Karakterisasi <i>Masterbatch</i> dengan SEM.....	25
3.4.5.3. Karakterisasi <i>masterbatch</i> dengan DSC.....	25
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	28
4.1. Pre-treatment <i>Organoclay</i> dengan (GR dan GMS)	28
4.2. Pre-treatment Pati dengan (GR dan GMS).....	29
4.3. Analisa Hasil <i>Masterbatch</i> Pati- <i>Organoclay</i> Nanokomposit	30
4.4. Analisa Morfologi dengan SEM	32
4.5. Karakterisasi XRD terhadap Lapisan <i>Organoclay</i>	35
4.5.1. Data XRD Pre-treatment <i>Organoclay</i> dengan <i>plasticizer</i> ...	36
4.5.2. Data XRD <i>Masterbatch</i>	37
4.6. Analisa DSC	40
5. KESIMPULAN DAN SARAN	42
5.1. Kesimpulan.....	42
5.2. Saran.....	42
DAFTAR REFERENSI.....	43
LAMPIRAN	47

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Polimer- <i>clay</i> nanokomposit	6
Gambar 2.2 Struktur amilosa dan amilopektin dari pati	9
Gambar 2.3 Granula pati singkong	10
Gambar 2.4 Gambaran produk yang dihasilkan dari proses destrukturasi pati	11
Gambar 2.5 Proses terbentuknya TPS dari granula pati.....	12
Gambar 2.6 Struktur kristal <i>montmorillonite</i>	13
Gambar 2.7 Struktur umum dari Gliserol Monostearat.....	15
Gambar 2.8 Asam resin tipe abietan	16
Gambar 2.9 Asam resin tipe pimarane.....	16
Gambar 2.10 Contoh asam resin tipe isopimarane	17
Gambar 2.11 Contoh asam resin tipe labdane	17
Gambar 2.12 Difraksi Sinar X	18
Gambar 2.13 Skema <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM)	19
Gambar 2.14 Skema <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC)	20
Gambar 3.1 Diagram alir pre-treatment <i>organoclay</i> dengan <i>plasticizer</i>	26
Gambar 3.2 Diagram alir pre-treatment pati dengan <i>plasticizer</i> gum rosin dan gliserol monostearat	27
Gambar 3.3 Diagram alir <i>mixing</i> dan karakterisasi <i>masterbatch</i>	27
Gambar 4.1 Hasil pre-treatment <i>organoclay</i> /aditif	28
Gambar 4.2 Hasil pre-treatment pati/aditif.....	29
Gambar 4.3 Hasil <i>masterbatch</i> pati/ <i>organoclay</i> ,	31
Gambar 4.4 SEM <i>masterbatch</i> pati/ <i>organoclay</i>	32
Gambar 4.5 Interaksi antara <i>plasticizer</i> dan polimer pati (amilosa dan amilopektin) di dalam granula	33
Gambar 4.6 SEM <i>masterbatch</i> pati/ <i>organoclay</i> dengan	35
Gambar 4.7 Grafik perbandingan hasil pengujian XRD <i>organoclay</i> dan nanokomposit <i>masterbatch</i> dengan aditif GMS	37
Gambar 4.8 Grafik perbandingan analisa XRD <i>organoclay</i> dan nanokomposit <i>masterbatch</i> dengan aditif GR	39

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Komposisi kompon nanokomposit <i>biodegradable</i>	22
Tabel 3.2 Komposisi <i>Masterbatch</i>	23
Tabel 3.3 Komposisi berat dari masing-masing bahan yang akan di blend	25
Tabel 4.1 d-spacing <i>organoclay</i> pasil pre-treatment.....	36
Tabel 4.2 <i>d-spacing Masterbatch</i> pati/ <i>organoclay</i> dengan GMS.....	38
Tabel 4.3 <i>d-spacing Masterbatch</i> pati/ <i>organoclay</i> dengan GR.....	39

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Data XRD untuk karakterisasi <i>masterbatch</i> menggunakan GMS.	47
Lampiran 2 Data XRD untuk karakterisasi <i>masterbatch</i> menggunakan GR ...	48
Lampiran 3 Data spesifikasi <i>Organoclay</i>	49
Lampiran 4 Termogram DSC untuk karakterisasi <i>masterbatch</i> /GMS (MB1- MB3)	51
Lampiran 5 Termogram DSC untuk karakterisasi <i>masterbatch</i> /GR (MB4-MB6)	54

BAB I

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Pemakaian plastik jenis polimer sintetik yang terus meningkat menciptakan masalah serius terhadap lingkungan. Di dunia, 254 juta ton per tahun plastik diproduksi. Nilai ini terus meningkat sebesar 10% tiap tahunnya (Plastics Europe, 2008). Salah satu alternatif yang mungkin dalam menangani limbah plastik adalah proses daur ulang. Namun usaha ini masih belum optimal dan masih menimbulkan banyak kontroversi dan diskusi antara para ilmuwan dan masyarakat penggunaannya menyangkut tingkat keamanan pemakaian polimer hasil daur ulang dan mahal biaya yang dibutuhkan. Sejak tahun 1990-an para ilmuwan telah berusaha mengembangkan bahan plastik tertentu yang kinerjanya sebanding dengan bahan polimer konvensional dan dapat didegradasi oleh mikroba. Bahan polimer ini yang disebut polimer *biodegradable* dan ramah lingkungan (Muller RJ, 2002).

Saat ini telah banyak perhatian terhadap bahan plastik kemasan sekali pakai. Penelitian diarahkan pada pengembangan plastik yang dapat terdegradasi sebagian dengan merekayasa material bahan plastik sintetik. Salah satu tekniknya dengan cara mengkompositkan bahan plastik sintetik dengan bahan yang dapat mengalami *biodegradable*. Hasil komposit diharapkan dapat mengurangi limbah plastik sintetik karena sebagian dari plastik tersebut akan terurai secara enzimatik melalui daur ulang biologis oleh mikroorganisme seperti bakteri, ragi, dan jamur (Avella *et al*, 2005).

Polimer alami seperti pati, selulosa, wol, protein dan karet memiliki kelebihan sifat yaitu cepat terdegradasi di lingkungan, dapat diperbaharui, tersebar luas dan tidak mahal. Diantara biopolimer yang ada, pati adalah salah satu yang ketersediaannya melimpah dan murah. Pati yang memiliki potensi besar di Indonesia adalah pati singkong (*cassava*) (Artiani 2006). Namun pati memiliki beberapa kelemahan yang perlu dipertimbangkan ketika dijadikan plastik. Pati memiliki sifat hidrofilik, tidak tahan terhadap perlakuan dengan

asam, menghasilkan warna yang kurang transparan dan sifat mekanik yang rendah jika dibandingkan dengan polimer sintetik. Sehingga akan menurunkan kekuatan dari kemasan plastik. Untuk menyasiasi kelemahan itu perlu dilakukan modifikasi terhadap pati seperti asetilasi pati dengan penambahan *plasticizer* dan penambahan material lain yang dapat memperbaiki sifat mekanisnya.

Penambahan sedikit *clay* dapat menjadi cara menangani kelemahan pati. Perkembangan polimer layer silicate (PLS) yang menjadi fokus para peneliti saat ini, untuk meningkatkan sifat mekanik, termal dan *barrier* dari matriks polimer telah banyak diterapkan (Giannelis, 1996). Lapisan *clay* yang memiliki ketebalan berukuran nano dapat terdistribusi secara merata di dalam matriks polimer, sifat mekanik dari polimer tersebut akan berubah secara signifikan karena terjadi interaksi yang maksimum antara polimer dan *clay* (Manias *et. al.*, 2001; Wang *et. al.*, 2004). Selain itu di bawah temperatur dan tekanan yang tinggi, pati dapat diproses menjadi termoplastik sehingga mudah dibentuk. Selama prosesnya, kandungan air dalam pati dan penambahan *plasticizer* memainkan peranan penting karena dapat membentuk ikatan hidrogen dengan pati menggantikan kekuatan interaksi antara gugus hidroksil dari molekul pati. (Hulleman, Janssen, & Feil, 1998; Ma & Yu, 2004; Ma, Yu, & Feng, 2004).

Dalam penelitian ini akan dibuat nanokomposit *masterbatch* pati/*organoclay* bersifat *biodegradable* yang berfungsi menjadi campuran plastik kemasan untuk penelitian selanjutnya. Penggunaan bahan aditif sebagai *plasticizer* dan pengaruh konsentrasi pati terhadap struktur dan morfologi dari *masterbatch* akan diamati melalui instrumentasi SEM, XRD, dan DSC.

1.2. Perumusan Masalah

Pembuatan *biodegradable masterbatch* berbasis nanokomposit akan dilakukan dengan teknik *melt compounding* (pencampuran lelehan) menggunakan alat Rheomix mixer. Penyisipan polimer dan aditif diantara *gallery organoclay* akan meningkatkan jarak lapisan *clay* dan menghasilkan interaksi nanokomposit. Sebelum terjadi interaksi nanokomposit, terlebih dahulu lapisan *clay* mengalami eksfoliasi. Struktur dari nanokomposit tersebut yang telah mengalami interkalasi atau eksfoliasi dapat teridentifikasi dengan mengamati intensitas refleksi *basal spacing*, posisi, dan bentuk dari distribusi lapisan silikat menggunakan instrumentasi XRD. Selain itu kehomogenan dari permukaan *masterbatch* juga ditinjau dengan mengamati morfologi menggunakan SEM dan DSC. Jenis aditif dan konsentrasi pati menjadi faktor penting dalam mempengaruhi kehomogenan dari bahan material yang digunakan.

1.3. Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini adalah pembuatan nanokomposit *biodegradable masterbatch* yang merupakan bagian dari tahap pembuatan kompon plastik nanokomposit *biodegradable* (penelitian selanjutnya). Pati yang digunakan adalah pati singkong (tapioka) yang dijual dipasaran. Sedangkan *organoclay* yang dipakai merupakan jenis montmorillonite yang telah dimodifikasi dengan merk Coisite® 20A. Proses pembuatan *masterbatch* pati/*organoclay* dengan metoda *melt compounding*. *Masterbatch* yang dibuat terdiri dari enam variasi sampel, dengan tiga variasi konsentrasi pati yakni 36%, 44%, dan 50% (wt) dan dua variasi jenis aditif yang terdiri dari gum rosin (GR) dan gliserol monostearat (GMS).

1.4. Tujuan

- Penelitian ini bertujuan mensintesis nanokomposit *masterbatch biodegradable* pati/*organoclay*
- Mempelajari pengaruh konsentrasi pati dan jenis aditif (gum rosin dan gliserol monostearat) terhadap morfologi permukaan dan struktur *masterbatch*.

1.5. Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah bahwa akan ada perbedaan morfologi permukaan dari *masterbatch* dengan perbedaan sifat aditif yang digunakan. *Masterbatch* dengan GMS akan menghasilkan morfologi permukaan yang lebih homogen dibandingkan GR. Sedangkan kenaikan konsentrasi pati akan mempengaruhi tingkat eksfoliasi dari *organoclay*. Semakin banyak pati yang ditambahkan, eksfoliasi dari *organoclay* akan semakin berkurang.



BAB II

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. *Masterbatch*

Masterbatch adalah suatu konsentrasi bahan kimia tambahan, umumnya berisi pigmen, dispersan dan aditif yang terdispersi di dalam suatu carrier. *Masterbatch* berperan sebagai *filler* pada polimer saat proses *molding/forming*. Kegunaan di dalam polimer biasanya sebagai pewarna, aditif, dan bahan tambahan lain yang memberikan sifat tertentu sesuai dengan yang diinginkan, misalnya *biodegradable*.

Masterbatch terdiri dari dua macam yaitu *Solid Masterbatch* dan *Liquid Masterbatch*. *Solid masterbatch* merupakan jenis dari *masterbatch* yang *carrier*-nya adalah plastik atau *wax*. Bahan yang perlu diperhatikan dari *carrier* adalah yang cocok dengan bahan tambahan lainnya. Bentuk dari *masterbatch* ini seperti pellet dan lembaran. Sedangkan *masterbatch* dikatakan sebagai *Liquid Masterbatch* jika *carrier*-nya adalah minyak, surfaktan atau cairan polimer. Biasanya konsentrasi *filler* di bawah 20%. Hal ini dimaksud untuk menjaga kekentalan dari *masterbatch*. (Merck-Chemical, 2011).

Dalam penelitian ini, jenis *masterbatch* yang akan di sintesis adalah *solid masterbatch*. *Carrier*-nya merupakan pati, sedangkan *fillernya* adalah *organoclay montmorillonite* (Cloisite® 20A).

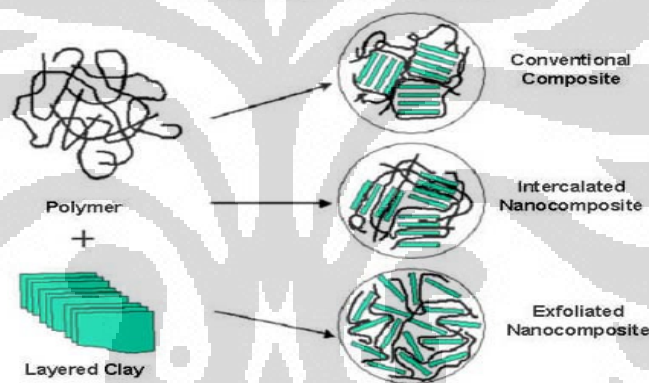
2.2. Polimer-Clay Nanokomposit

2.2.1. Umum

Polimer-*clay* nanokomposit merupakan material komposit dengan polimer sebagai matriks dan nanofiller seperti silikat, zeolit, sebagai *reinforce*. Interaksi fisik yang terjadi antara *reinforce* dengan matriks dalam skala nano dapat dikatakan material tersebut adalah nanokomposit. Teknologi polimer nanokomposit telah lama dikembangkan. Polimer-*clay* nanokomposit pertama kali ditemukan oleh S.Fujiwara dan Sakamoto (Wang, 2004). Nanokomposit yang

diteliti ketika itu ialah material nilon 6/ *montmorillonite* nanokomposit. Penelitian mengenai polimer-*clay* nanokomposit semakin meluas karena penambahan *clay* dapat meningkatkan sifat mekanik dan termal dari polimer.

Berdasarkan sifat dasar konstituen penyusun komposit dan metoda preparasinya, struktur yang dihasilkan pada pembuatan polimer-*clay* nanokomposit terbagi menjadi tiga struktur. Pertama apabila polimer yang dihasilkan tidak dapat terinterkalasi diantara lembaran silikat dimana kedua fasa saling terpisah, maka sifat yang dihasilkan menyamai sifat dari komposit konvensional. Kedua, apabila struktur interkalasi dihasilkan jika satu atau beberapa polimer dapat masuk diantara lembaran-lembaran silikat menjadi penyangga antar layer. Nanokomposit yang dihasilkan mempunyai struktur multilayer, yaitu selang-seling antara polimer dan lapisan silikat (alterasi).



Gambar 2.1 Struktur Polimer-*clay* nanokomposit

[Sumber : <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/>]

Ketiga, apabila terbentuk struktur eksfoliasi dimana struktur yang terbentuk jika lapisan silikat mengalami delaminasi seluruhnya dan terdispersi merata di dalam matriks polimer. Distribusi silikat yang merata di dalam matriks polimer akan menghasilkan kenaikan sifat mekanik seperti ketahanan panas, kekuatan tarik, dan *barrier* dari polimer tersebut (Wang, 2004; Manias, 2001; Wang, Y, 2004). Sintesis polimer-*clay* nanokomposit dengan metoda *melt compounding* dilakukan dengan alat *twin screw extrude* atau *laboratry mixer* pada temperatur proses dari polimer yang menjadi matriks tersebut (Wang, Y, 2004, Naoki, 2000).

Partikel-partikel yang berukuran nano mempunyai luas permukaan interaksi yang besar. Makin banyak partikel yang berinteraksi, kekuatan material akan semakin besar. Inilah yang membuat ikatan antarpartikel makin kuat, sehingga sifat mekanik materialnya bertambah. Namun penambahan partikel-partikel nano tidak selamanya akan meningkatkan sifat mekaniknya. Ada batas tertentu dimana saat dilakukan penambahan, kekuatan material menjadi makin berkurang.

2.2.2. Sintesa Polimer – Clay Nanokomposit

Metoda yang biasa digunakan untuk sintesa polimer-*clay* nanokomposit ada tiga (Utracki dan Kamal, 2002).

2.2.2.1. Metode In Situ polimerisasi

Metode ini merupakan metode pertama yang ditemukan oleh S.Fujiwara dan Sakamoto untuk sintesis polimer-*clay* nanokomposit menggunakan poliamid-6. Pada metoda ini, *organoclay* dilarutkan dalam pelarut monomer. kemudian monomer akan berpindah ke galeri silikat, sehingga polimerisasi terjadi diantara lapisan silikat. Reaksi ini akan terjadi dengan pemberian pemanasan, inisiator atau radiasi (Samaniuk, 2008).

2.2.2.2. Metode Pelarut

Metode pelarut pada prinsipnya hampir sama dengan in situ polimerisasi. *Organoclay* terlebih dahulu dilarutkan dalam pelarut yang bersifat polar. Selanjutnya polimer yang telah dilarutkan, ditambahkan ke dalam *organoclay* sehingga polimer dapat terinterkalasi diantara lapisan silikat. Tahap akhir dari metoda ini adalah menghilangkan pelarutnya dengan evaporasi sehingga diperoleh polimer-*clay* nanokomposit tanpa pelarut.

Keuntungan proses ini adalah interkalasi nanokomposit dapat dilakukan pada polimer nonpolar atau yang mempunyai polaritas rendah. Kekurangan dari metoda ini adalah penggunaan pelarut yang sukar diaplikasikan di dunia industri karena pelarut yang dibutuhkan jumlahnya cukup besar dan membutuhkan biaya tinggi (Samaniuk, 2008).

2.2.2.3. *Melt Compounding* (Pencampuran Lelehan)

Pada metoda ini, pencampuran *organoclay*, polimer dan aditif dilakukan dalam *Twin Screw Extruder* pada kondisi leleh dan diharapkan terjadi interkelasi yang maksimum antara polimer dan *organoclay*. Metode ini ditemukan oleh Giannelis, penemuannya ini merupakan penemuan yang penting untuk dunia industri dimana memungkinkan terjadinya pencampuran antara polimer dan *organoclay* tanpa menggunakan pelarut (Samaniuk, 2008).

Proses *melt compounding* mempunyai banyak keuntungan yaitu dapat menghasilkan produk yang murah dengan volume tinggi, ramah lingkungan karena tidak menyisakan produk samping seperti pelarut, dan dapat membuat berbagai macam produk. Pada penelitian ini metode yang digunakan adalah *melt compounding* dengan menggunakan alat Rheomix Haake.

2.3. Polimer *Biodegradable*

Polimer *biodegradable* merupakan polimer yang dapat mengalami perubahan struktur kimia secara signifikan di bawah kondisi lingkungan tertentu. Perubahan ini mengakibatkan hilangnya sifat fisik dan mekanik yang diukur dengan metode standar. Polimer *biodegradable* mengalami degradasi dengan adanya mikroorganisme seperti bakteri, jamur dan ganggang. (*The American Society for Testing of Materials and The International Standards Organization*)

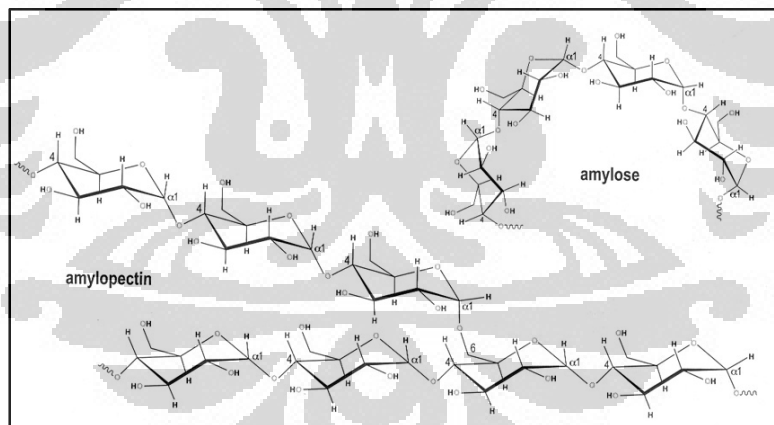
Polimer ini sebagian besar berasal dari biopolimer yang dibagi menjadi empat kelompok sumber daya alam (Thanranathan, 2003). Sumber yang pertama berasal dari hewan. Hewan dapat menyediakan biopolimer berupa kolagen dan gelatin. Kemudian yang kedua berasal dari laut yang dapat memberikan kitin yang dapat diolah menjadi kitosan. Sedangkan sumber alam yang banyak menarik perhatian banyak saintis dan dianggap paling menjanjikan untuk dikembangkan dan diekspansi dimasa depan adalah sumber biopolimer berasal dari aktivitas mikroba dan pertanian. Aktivitas mikroba dapat menghasilkan *polylactic acid* (PLA) dan *polyhydroxy alkanoates* (PHA).

Sedangkan sumber biopolimer yang berasal dari hasil pertanian terdiri dari polisakarida, protein dan lemak.

2.3.1. Pati

Salah satu jenis polimer alam yang tergolong biopolimer pertanian adalah pati (*starch*). Pati dapat ditemukan di berbagai tanaman, seperti singkong, gandum, jagung, beras, kacang dan kentang (Salmoral *et al*, 2000 ; Martin *et al*, 2001). Penggunaan pati sebagai bahan pembuatan plastik *biodegradable* sudah banyak dikembangkan. Pati biasanya dimasukan ke dalam matriks polimer sintetik, misalnya ke dalam polietilena, dimana pati tersebut akan meningkatkan laju degradasi dari bahan plastik (Verhooght *et al*, 1995).

Pati sebagian besar tersusun atas dua polisakarida berupa amilosa yang merupakan polimer rantai lurus dan amilopektin yang merupakan polimer rantai bercabang dan terdapat di dalam granula (**Gambar 2.3**). Sedangkan struktur amilosa dan amilopektin pada **Gambar 2.2**.



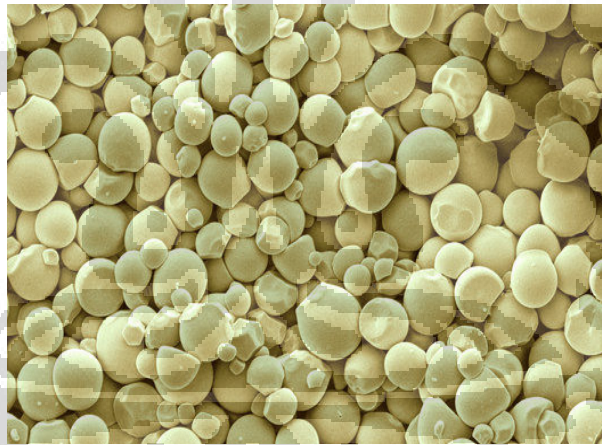
Gambar 2.2 Struktur amilosa dan amilopektin dari pati

[Sumber : <http://wiki.lamk.fi/>]

Amilosa memiliki struktur linier, dengan berat molekul kira-kira dari 30.000 sampai 1 juta, dan yang lebih banyak diatas 200.000 sampai 300.000. pemisahan dihubungkan oleh ikatan α dari glukosa (ikatan aksial C – O pada C1 dan C4), oleh karena itu amilosa mirip selulosa. Sedangkan amilopektin memiliki berat molekul lebih dari 1 juta. Amilopektin terdiri dari 20-25 unit

rantai glukosa, dihubungkan melalui C – 1 dan C – 4 seperti amilosa dan terdapat juga rantai penghubung sebagai cabang melalui C-1 dan C-6.

Pati memiliki Struktur yang bercabang dan permeabilitas tinggi, menyebabkan pati alami kurang cocok untuk aplikasi plastik dan fiber (Stevens, 2001). Hasil campuran pati alami dengan plastik sintetis akan mengakibatkan tidak terjadinya kopolimerisasi diantara keduanya, melainkan campuran pati yang terperangkap dalam matrik plastik sintetis (Yuliasih, 2007). Maka perlu dilakukan modifikasi terhadap pati, ketika akan dilakukan komposit dengan plastik sintetis seperti asetilasi atau penambahan *plasticizer*. Pati murni memiliki Tg yang relatif sama seperti temperatur dekomposisinya (Russell, 1988). Sehingga dalam pencapaian suhu proses ada kemungkinan terdegradasi. Untuk mengatasi masalah tersebut dilakukan pencampuran *plasticizer* terhadap pati, untuk menurunkan temperatur Tg (*transition glass*) dari pati (Poutanen, 1996; Mathew, 2000).

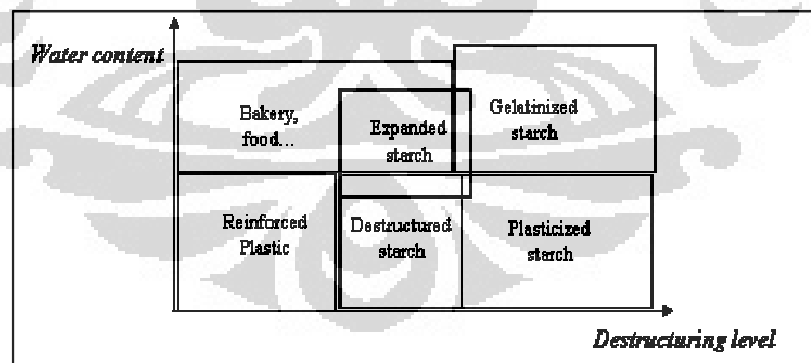


Gambar 2.3 Granula pati singkong

[Sumber : <http://www.sciencephoto.com>]

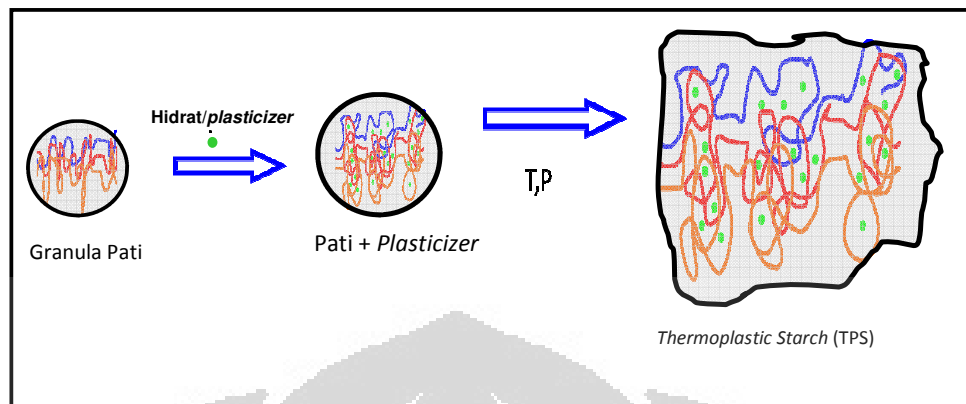
2.3.2. *Thermoplastik Starch* (termoplastik pati)

Thermoplastik starch (TPS) atau *plastized starch* merupakan modifikasi pati dengan menambahkan bahan non-volatil seperti *plasticizer* (pada temperatur proses) untuk menurunkan T_m atau T_g dari pati. Bahan tersebut seperti gliserol atau poliol lain (sorbitol, polietilen glikol, dsb) (Poutanen, 1996; Mathew, 2000). Selain poliol dapat juga menggunakan bahan yang mengandung nitrogen (urea, derivat ammonium, amina, dsb) (Dobler, 1988; Tomka, 1989). Proses yang terjadi dalam terbentuknya termoplastik pati dari pati alaminya yaitu diawali dengan terdifusinya *plasticizer* ke dalam granula pati yang mengakibatkan pati mengalami *swelling* namun tidak pecah. Dalam prosesnya disertai dengan panas dan tekanan berupa proses mekanik dari suatu alat seperti ekstruder atau mixer (**Gambar 2.5**). Di dalam granula, *plasticizer* akan membuat jembatan hidrogen dengan gugus hidroksil dari pati, sehingga interaksi antara gugus hidroksil jadi semakin merenggang. Inilah yang mengakibatkan pati berubah menjadi lebih plastis. Proses modifikasi ini merupakan salah satu bentuk destrukturisasi dari pati. Pada **Gambar 2.4** merupakan presentasi produk dari hasil destrukturisasi pati yang bergantung pada kandungan air dan level destrukturisasi (pemberian panas dan tekanan).



Gambar 2.4 Gambaran produk yang dihasilkan dari proses destrukturisasi pati

[Sumber : <http://www.biodeg.net/biomaterial.html>]



Gambar 2.5 Proses terbentuknya TPS dari granula pati

[Sumber : <http://renewablemat.bse.vt.edu/>]

2.4. Organoclay

Organoclay atau organo layer silica (OLS) merupakan modifikasi dari *clay* dengan senyawa organik, seperti amina kuarterner dari surfaktan yang mengandung atom nitrogen. Nitrogen pada amina kuarterner tersebut bersifat hidrofilik dengan muatan positif. Sehingga kation natrium ataupun kalsium yang ada pada interlayer tertukar dengan muatan positif surfaktan. Panjang rantai surfaktan yang biasa digunakan yaitu 12-18 atom karbon. Setelah sekitar 30% permukaan *clay* terlapis surfaktan, maka muatannya menjadi hidrofobik dan organofilik.

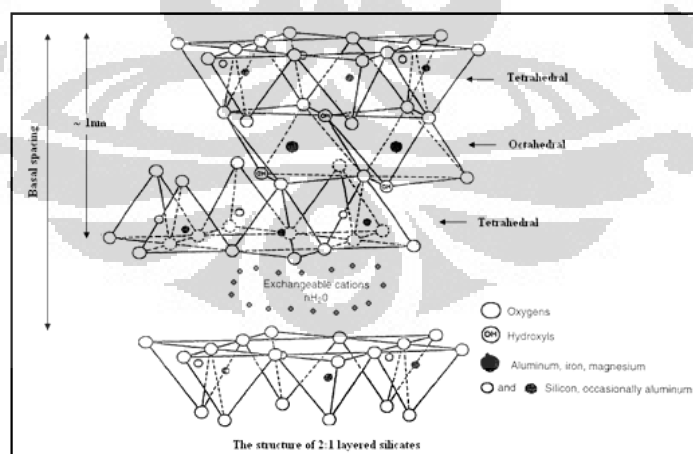
Organoclay digunakan secara luas sebagai *reinforce* nanokomposit, adsorbent polutan organik dan material elektrik. Pada saat interkalasi surfaktan, interlayer mineral lempung akan mengalami ekspansi yang dapat diuji dengan XRD. Sejumlah studi menunjukkan bahwa *d-spacing organoclay* tergantung pada panjang rantai alkil dan rapatannya pengemasan surfaktan dalam galeri mineral lempung. Hendrik Heinz dkk menyatakan bahwa gugus kepala (*head group*) molekul organik yang menginterkalasi *montmorillonite* turut mempengaruhi dinamika dan penyusunan rantai pada ruang antar lapisan. Pada proses tersebut terjadi interaksi organik-anorganik. Gugus $R-NH_3^+$ membentuk ikatan hidrogen dengan oksigen silikat dengan jarak rata-rata 150 pm, sementara gugus amina

kwartener, $R-N(CH_3)_3^+$ tidak membentuk ikatan hidrogen dan sebagai implikasinya $R-N(CH_3)_3^+$ memiliki mobilitas yang tinggi dibandingkan $R-NH_3^+$.

Pada penelitian ini *organoclay* yang dipakai adalah *montmorillonite* (MMT) murni yang telah dimodifikasi dengan garam ammonium kuartener dengan merek dagang Cloisite® 20A. Spesifikasi *organoclay* dapat dilihat pada Lampiran.3.

2.4.1. Struktur Montmorillonite

Montmorillonite terdiri dari tiga unit lapisan, yaitu dua unit lapisan tetrahedral (mengandung ion silika) mengapit satu lapisan oktahedral (mengandung ion aluminium dan magnesium) atau disebut dengan lapisan 2 : 1. Struktur utama *montmorillonite* selalu bermuatan negatif walaupun pada lapisan oktahedral ada kelebihan muatan positif yang akan dikompensasi oleh kekurangan muatan positif pada lapisan tetrahedral (Alexandre dan Dubois, 2000). Hal ini terjadi karena terjadinya substitusi isomorfik ion-ion, yaitu pada lapisan tetrahedral terjadi substitusi ion Si^{4+} oleh Al^{3+} , sedangkan pada lapisan oktahedral terjadi substitusi ion Al^{3+} oleh Mg^{2+} dan Fe^{2+} . Struktur kristal *montmorillonite* ditunjukkan pada **Gambar 2.6**



Gambar 2.6 Struktur kristal *montmorillonite*

[Sumber : <http://archimede.bibl.ulaval.ca/>]

Montmorillonite merupakan mineral aluminasilikat yang banyak digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan berbagai produk di berbagai industri, salah satunya sebagai katalis, penyangga katalis (*catalyst support*), dan juga sebagai *reinforcement*. Ketebalan setiap lapisan *montmorillonite* sekitar 0,96 nm, tiap dimensi permukaan pada umumnya 300-600 nm, sedangkan *basal spacing* 1,2 – 1,5 nm (Utracki dan Kamal, 2002).

2.5. Bahan Aditif

2.5.1. Umum

Zat aditif plastik merupakan molekul organik yang ditambahkan ke polimer dalam jumlah kecil. Penggunaan aditif dalam industri plastik sangat penting. Selain berguna menjaga kondisi plastik itu sendiri, aditif juga dapat mengubah sifat-sifat asli dari plastik dan zat yang akan di komposit dengan plastik tersebut untuk diproses lebih lanjut.

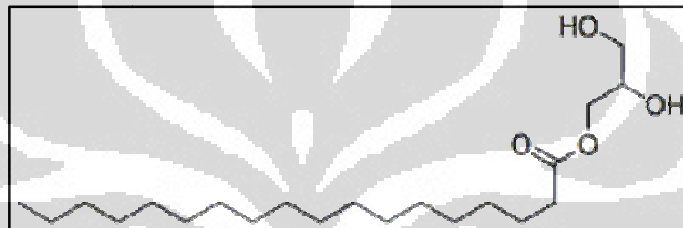
Secara fisik, aditif dapat berupa padatan, rubber, dan gas. Dalam pengolahan polimer, aditif yang biasa ditambahkan seperti antioksidan, penstabil panas, *antiblocking*, *compatibilizer*, *plasticizer*, pewarna, dan lain-lain. Aditif yang digunakan dalam penelitian ini adalah *plasticizer* dan *compatibilizer*.

2.5.2. Plasticizer

Plasticizer didefinisikan sebagai bahan non volatil yang memiliki titik leleh rendah dan ditambahkan pada material lain dapat merubah sifat material tersebut. Penambahan *plasticizer* dapat menurunkan kekuatan intermolekuler meningkatkan fleksibilitas film dan menurunkan sifat *barrier* film. Gliserol dan sorbitol merupakan *plasticizer* yang efektif karena memiliki kemampuan untuk mengurangi ikatan hidrogen internal pada ikatan intermolekular. Selain itu, gliserol bersifat ramah lingkungan karena dapat terurai. Dalam penelitian ini, *plasticizer* yang digunakan adalah gum rosin (GR) dan gliserol monostearat (GMS).

2.5.2.1. Gliserol Monostearat

Gliserol monostearat (GMS) merupakan surfaktan yang memiliki rumus molekul $C_{21}H_{42}O_4$. Dalam aplikasinya GMS sering digunakan sebagai *emulsifiers*. Struktur molekul dari GMS dapat dilihat pada **Gambar 2.7**. Sifat *emulsifiers* ini ditunjukkan oleh dua gugus hidroksil yang terdapat pada ujung rantai bersifat polar dan rantai karbon panjang yang bersifat nonpolar. Gugus hidroksil dari GMS ini yang nantinya dapat menjadi jembatan hidrogen di dalam granula pati dan dapat berperan sebagai *plasticizer* mengisi galeri OLS.



Gambar 2.7 Struktur umum dari Gliserol Monostearat

[Sumber : <http://www.chemicalbook.com/>]

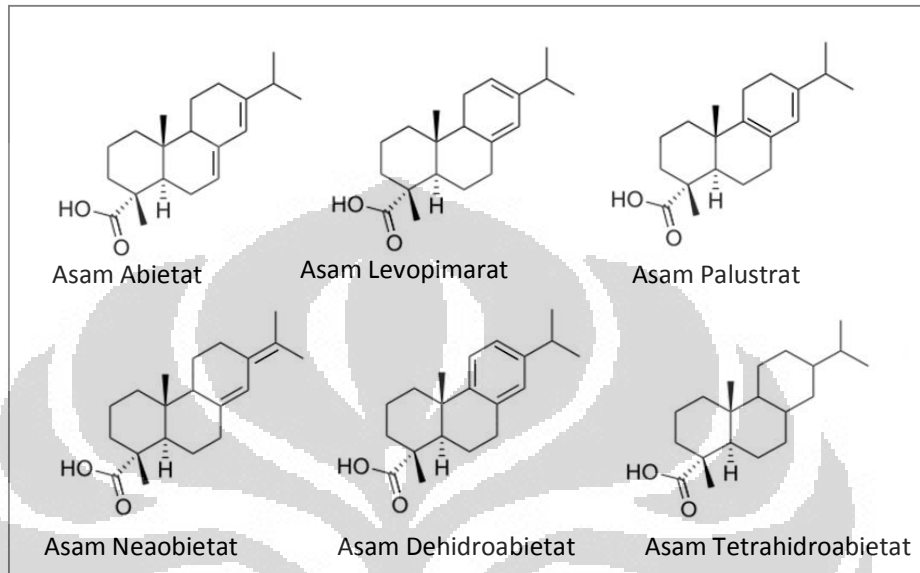
2.5.3. Gum Rosin

Rosin merupakan zat resin padat berwarna kuning, pada suhu kamar rapuh dan berbau khas. Rosin tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik seperti etanol, aseton, eter, benzena, dan lain-lain. Rosin diperoleh sebagai residu dari penyulingan getah pinus. Rosin yang diperoleh dengan cara ini disebut rosin getah atau “gum rosin”.

Kandungan gum rosin yang berasal dari Indonesia sebagian besar terdiri dari asam-asam resin sebagai komponen utama dan beberapa senyawa netral seperti fenolik, sterol, diterpen aldehyd, dan alkohol. Telah banyak dilakukan penelitian yang menyebutkan bahwa kandungan asam resin yang paling banyak dari gum rosin Indonesia adalah asam abietat. Asam resin yang terdapat dalam rosin merupakan diterpen monokarboksilat dengan rumus umum $C_{20}H_{30}O_2$, dan ada pengecualian pada beberapa asam resin. (Weismann, 1974 ; Zinkel, 1986)

Berdasarkan struktur kerangka, asam-asam resin dibedakan menjadi empat tipe yaitu

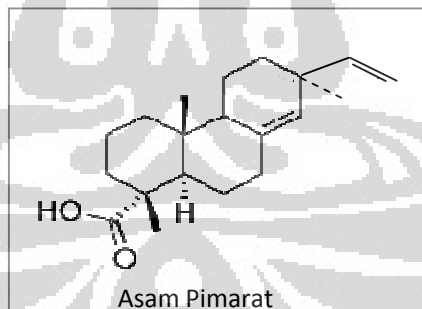
1. Tipe Kerangka Abietan



Gambar 2.8 Asam resin tipe abietan

[Sumber : Darwis, 1997]

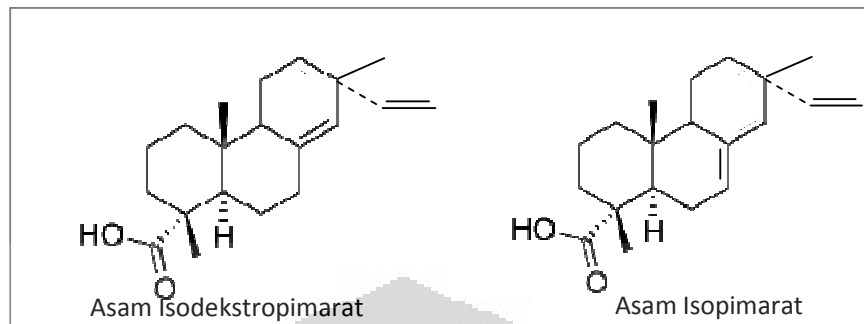
2. Tipe Kerangka Pimaran



Gambar 2.9 Asam resin tipe pimaran

[Sumber : Darwis, 1997]

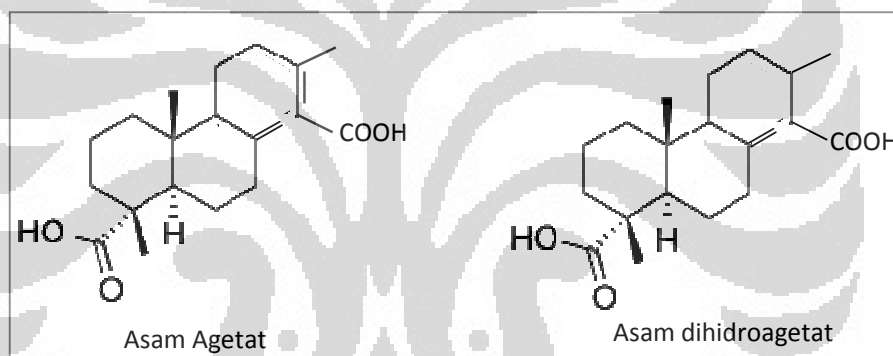
3. Tipe Kerangka Isopimaran



Gambar 2.10 Contoh asam resin tipe isopimaran

[Sumber : Darwis, 1997]

4. Tipe Kerangka Labdan



Gambar 2.11 Contoh asam resin tipe labdan

[Sumber : Darwis, 1997]

2.6. Alat Uji dan Karakterisasi

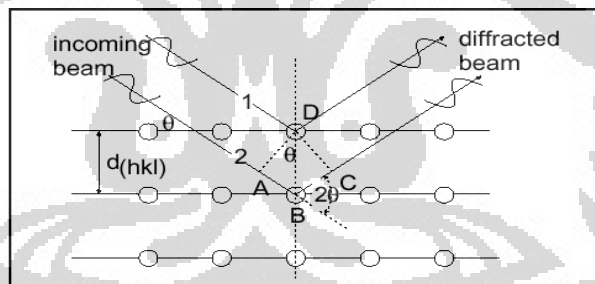
Instrumentasi yang digunakan untuk melakukan karakterisasi dan uji terhadap hasil yaitu XRD untuk melihat peningkatan *d-spacing*, SEM untuk melihat morfologi dan DSC untuk memastikan pembentukan TPS di dalam *masterbatch*.

2.6.1. Difraksi Sinar-X (XRD)

Ketika radiasi elektromagnetik melewati suatu kisi kristal dan mengenai suatu materi, akan terjadi interaksi dengan elektron dalam atom dan sebagian dihamburkan ke segala arah. Dalam beberapa arah, ada gelombang yang berada dalam satu fasa dan saling memperkuat satu sama lain sehingga terjadi interferensi konstruktif sedangkan sebagian tidak satu fase dan saling meniadakan sehingga terjadi interferensi destruktif.

Interferensi konstruktif tergantung pada jarak antar bidang (*d*), besar sudut difraksi (θ) dan berlangsung hanya apabila memenuhi hukum Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n= 1, 2, 3, \dots$$



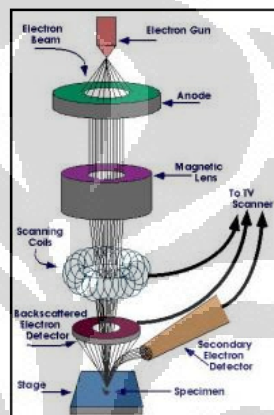
Gambar 2.12 Difraksi Sinar X

[Sumber : Jarnuzi, 2010]

Penurunan konvensional Hukum Bragg dengan menganggap setiap bidang kisi memantulkan radiasi. Dalam difraktometer sampel disebarkan pada bidang datar, dan pola difraksinya dimonitor secara elektronik (**Gambar 2.12**). Pada umumnya XRD digunakan untuk analisa kuantitatif dan kualitatif, karena pola difraksi itu merupakan sejenis sidik jari yang dapat dikenali. Pada penelitian kali ini XRD digunakan untuk menentukan jarak *d-spacing* dari *organoclay* yang telah mengalami intekelasi.

2.6.2. SEM (*Scanning Electron Microscope*)

SEM (*Scanning Electron Microscope*) merupakan jenis mikroskop electron dimana kenampakan dari permukaan sampel disalin dalam bentuk gambar dengan sinar electron berenergi tinggi. Elektron berinteraksi dengan atom yang membuat sampel menghasilkan sinyal yang terdiri dari informasi tentang permukaan topografi sampel, komposisi dan sifat-sifat lain seperti konduktivitas listrik.



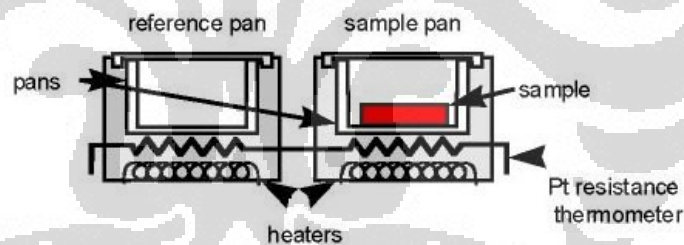
Gambar 2.13 Skema *Scanning Electron Microscope* (SEM)

[Sumber : <http://www.purdue.edu/>]

SEM mampu mengambil gambar suatu permukaan dengan perbesaran dari 20 sampai 100.000 kali. Prinsip kerja SEM adalah permukaan contoh ditembakkan oleh elektron berenergi tinggi dengan energi kinetik antara 1 – 25 kV. Elektron yang langsung menumbuk sampel ini dinamakan elektron primer, sedangkan elektron yang terpantul dari sampel dinamakan elektron sekunder. Elektron sekunder yang berenergi rendah dilepaskan dari atom – atom yang ada pada permukaan contoh dan akan menentukan bentuk rupa dari sampel tersebut. Penggunaan SEM dalam percobaan ini untuk melihat morfologi permukaan dari pati di dalam *masterbatch*. Skema SEM pada **Gambar 2.13**

2.6.3. DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

DSC merupakan suatu teknik analisa yang digunakan untuk mengukur energi yang diperlukan untuk mengamati perbedaan temperatur antara sampel dan pembanding. Perbedaan jumlah panas yang dibutuhkan untuk menaikkan temperatur sampel dapat dilihat dari perubahan entalpi sebagai fungsi temperatur. DSC meliputi penentuan temperatur transisi gelas (T_g), titik leleh, kristalisasi, panas reaksi dan panas fusi, kapasitas panas dan panas spesifik, kinetika reaksi dan kemurnian (*purity*). Pada metode ini, suatu sampel dan referensi inert dipanaskan, biasanya dalam atmosfer nitrogen dan kemudian transisi-transisi termal dalam sampel tersebut dideteksi dan diukur. Wadah sampel yang umum dipakai adalah cangkir aluminium yang berukuran sangat kecil (emas atau grafit dipakai untuk analisis-analisis di atas 800°C), dan referensinya berupa cangkir kosong atau cangkir yang mengandung bahan inert dalam daerah temperatur yang diinginkan, misalnya alumina bebas air.



Gambar 2.14 Skema *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

[Sumber : <http://www.materialssolutions.info>]

Dengan alat DSC, sampel dan referensi diberikan pemanasan sendiri-sendiri dan energi di suplai untuk menjaga suhu-suhu sampel dan referensi tetap konstan. Dalam hal ini, perbedaan daya listrik antara sampel dan referensi ($d\Delta Q/dt$). Keuntungan utama DSC adalah bahwa area-area peak termogram berkaitan langsung dengan perubahan entalpi dalam sampel, oleh karenanya bias dipakai untuk pengukuran-pengukuran kapasitas panas, panas fusi, entalpi reaksi, dan sejenisnya (Stevens, 2001)

BAB III

3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Lokasi Penelitian

Lokasi penelitian dan pembuatan nanokomposit *masterbatch biodegradable* dan Karakterisasi (SEM dan DSC) di Sentra Teknologi Polimer – BPPT, Karakterisasi XRD di UIN, dan Rheomix mixing di ITI.

3.2. Bahan Percobaan

- Gum Rosin (tipe w/w dari Paninggaran, Jawa tengah)
- Gliserol Monostearat
- *Montmorillonite* termodifikasi/*Organoclay* (Cloisite® 20A)
- Pati Singkong (Tapioka) komersil
- PE-g-MA
- Etanol absolut

3.3. Peralatan Percobaan

- Alat-alat gelas
- Pengaduk bar
- Oven
- Pompa vakum
- Rheomix Haake PolyDrive
- Ultrasonikasi
- Petri dish
- Timbangan digital
- *X-Ray Diffraction* (XRD)
- *Scanning Electron Microscope* (SEM)
- *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

3.4. Prosedur Percobaan

3.4.1. Penentuan komposisi *masterbatch*

Penelitian ini merupakan bagian dari tahapan awal suatu penelitian mengenai pembuatan plastik kemasan nanokomposit *biodegradable*. Tahapan yang dikerjakan dalam penelitian ini hanya sampai pembuatan *masterbatch*. Dalam pembuatan plastik kemasan nanokomposit *biodegradable* yang menjadi variasi yaitu persen berat dari pati dan jenis aditif (GMS atau GR). Sehingga *masterbatch* yang dibuat juga menggunakan variasi tersebut. **Tabel 3.1** merupakan komposisi keseluruhan dari penelitian mengenai kompon plastik kemasan nanokomposit *biodegradable*.

Tabel 3.1 Komposisi kompon nanokomposit *biodegradable*

Bahan Kompon	Kompon 1	Kompon 2	Kompon 3
Pati (wt%)	10	15	20
(Gum Rosin atau GMS) (wt%)	2	3	4
(Organoclay + Compatibilizer + Plasticizer) (wt%)	16	16	16
LLDPE (wt%)	72	66	60

Komposisi untuk penelitian ini mengacu pada **Tabel 3.1** dengan tidak melibatkan polimer LLDPE. Bahannya terdiri dari pati tapioka, aditif, *organoclay*, dan *compatibilizer*. Komposisi dalam persen massa *masterbatch* pada **Tabel 3.2** akan dikonversi menjadi ukuran massa tiap bahan yang dipakai (**Tabel 3.3**).

Tabel 3.2 Komposisi *Masterbatch*

Bahan <i>Masterbatch</i>	MB 1 & MB4	MB 2 & MB5	MB 3 & MB6
Pati (wt%)	36	44	50
(Gum Rosin atau GMS) (wt%)	7	9	10
<i>Organoclay</i> + Aditif + <i>Compatibilizer</i> (%wt)	57	47	40

3.4.2. Pre-treatment *Organoclay*/aditif

Organoclay (OLS) yang digunakan adalah OLS komersil dengan kandungan *montmorillonite* (MMT) murni yang telah dimodifikasi dengan garam ammonium kuartener (Cloisite® 20A). Sedangkan bahan aditif yang digunakan adalah Gum Rosin (GR) dan Gliserol Monostearat (GMS). OLS dicampur dengan GR atau GMS dengan perbandingan 1:1 dalam etanol.

- 21,6303 gr GMS dan GR, masing-masing dilarutkan dalam 155,15 ml etanol dengan suhu 50°C, dan putaran stirer 500 rpm.
- OLS sebanyak 21,6303 gr dicampur ke dalam tiap larutan GMS atau GR dengan suhu 50°C, putaran stirer 500 rpm, lama waktu 20 menit.
- Campuran OLS/aditif (OLS/GMS dan OLS/GR) selanjutnya di ultrasonikasi dengan suhu 30°C dan waktu 30 menit
- Endapan OLS/aditif dipisahkan dari pelarut etanol dengan alat sentrifugasi.
- OLS/aditif dikeringkan di dalam oven vakum sampai semua etanol menguap
- OLS/GR dan OLS/GMS dihaluskan dengan mortar

3.4.3. Pre-treatment Pati Singkong (Tapioka)

Pati yang digunakan adalah tepung singkong (tapioka) yang dijual dipasaran. Pati yang akan digunakan terlebih dahulu dicampur dengan aditif (GR dan GMS) dengan perbandingan pati : (GMS/GR) (5:1).

- Pati ditempatkan ke dalam 6 beker gelas 250 ml, dengan massa tiap variasi
 $P1 = P4 = 21,4268 \text{ gr}$
 $P2 = P5 = 26,4706 \text{ gr}$
 $P3 = P6 = 30,00 \text{ gr}$
- GMS dicampur kedalam masing-masing pati (P1, P2, dan P3) dalam bentuk padatan (*dry mixing*) dengan perbandingan pati : GMS (5:1)
- GR terlebih dilarutkan dalam 20% berat etanol absolut dan dicampur dengan pati (P4, P5, dan P6) secara manual dengan perbandingan pati : GR (5:1)
- Semua komposisi di masukan kedalam oven selama 24 jam dengan suhu 50°C dan disimpan dalam desikator

3.4.4. Mixing *masterbatch* Pati tapioka/*Organoclay*

Masterbatch (MB) dibuat dengan pencampuran lelehan pati/(GR/GMS), OLS/(GR/GMS) dan PEGMA di dalam mesin blender HAAKE PolyDrive dengan komposisi yang telah diformulasikan pada **Tabel 3.3**. Komposisi berat dari masing-masing bahan merupakan konversi dari persentase sesuai **Tabel 3.2**

- Sample terlebih dahulu dicampur secara manual (*dry mixing*), dengan total tiap sampel MB sebanyak 60 gram
- Pencampuran lelehan MB dilakukan dalam mesin Rheomix Mixer PolyDrive yang kondisi operasinya telah disiapkan dan diatur terlebih dahulu (termasuk pre-heating dan penyalahan rotor). $T = 100^{\circ}\text{C}$, $n = 60 \text{ rpm}$, dan $t = 5 \text{ menit}$
- Memulai waktu pencampuran setelah seluruh zat masuk kedalam mesin.
- Setelah selesai, alat HAAKE PolyDrive dibersihkan untuk mengambil *masterbatch* yang menempel di dinding dalam tempat mixing.

Tabel 3.3 Komposisi berat dari masing-masing bahan yang akan di blend

Sampel	Pati/Aditif (gram)	OLS/Aditif (gram)	PEgMA (gram)	Total	Aditif
MB 1	25,7143	17,1429	17,1429	60 gram	GMS
MB 2	31,7647	14,1176	14,1176		GMS
MB 3	36,00	12,00	12,00		GMS
MB 4	25,7143	17,1429	17,1429		GR
MB 5	31,7647	14,1176	14,1176		GR
MB 6	36	12,0	12,0		GR

3.4.5. Karakterisasi *Masterbatch*

Hasil *masterbatch* yang merupakan nanokomposit pati/organosilika akan dikarakterisasi menggunakan XRD untuk melihat peningkatan *d-spacing organoclay*, DSC untuk memastikan pembentukan TPS dan SEM untuk mengamati morfologi *masterbatch*.

3.4.5.1. Karakterisasi *Mastermatch dengan XRD*

Masterbatch dikarakterisasi menggunakan instrumentasi XRD pada temperatur kamar, dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA yang dilengkapi dengan radiasi CuK_α pada panjang gelombang 0,1542 nm. Karakterisasi dilakukan di derajat 2θ pada rentang $2 - 10^\circ\text{C}$ dengan kecepatan scan $0,5^\circ\text{C}/\text{menit}$. Sampel yang akan diuji dipilih yang memiliki permukaan datar.

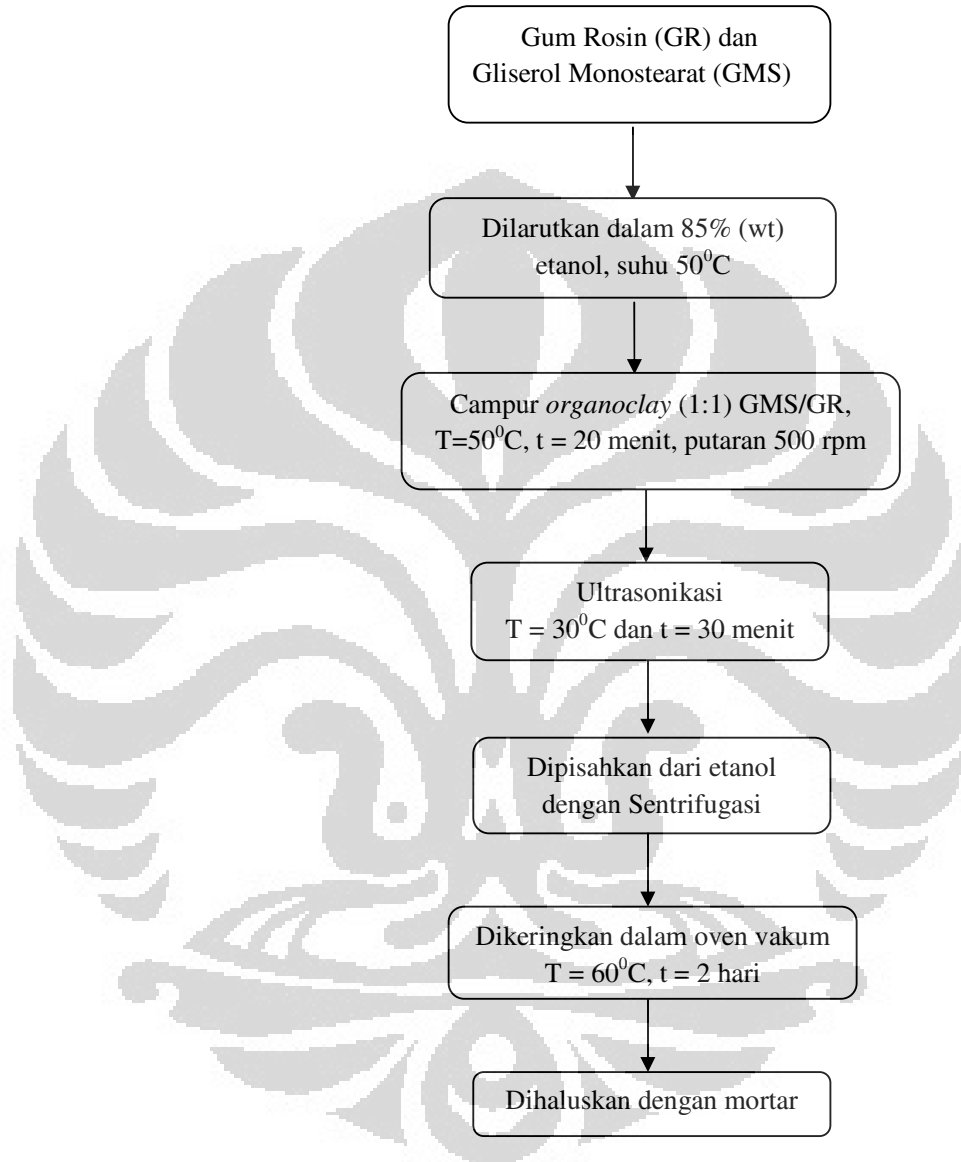
3.4.5.2. Karakterisasi *Masterbatch dengan SEM*

Untuk melihat morfologi dari *masterbatch* digunakan scanning electron microscopy (SEM). Sampel yang berukuran kecil dipilih dan dipatahkan pada bagian tengahnya, kemudian permukaan sampel dilapisi dengan platina (Pt). Gambar diambil menggunakan JEOL-SEM, JSM-6510LA, dengan tegangan 20 kV dan pembesaran 500 kali dari ukuran aslinya.

3.4.5.3. Karakterisasi *masterbatch dengan DSC*

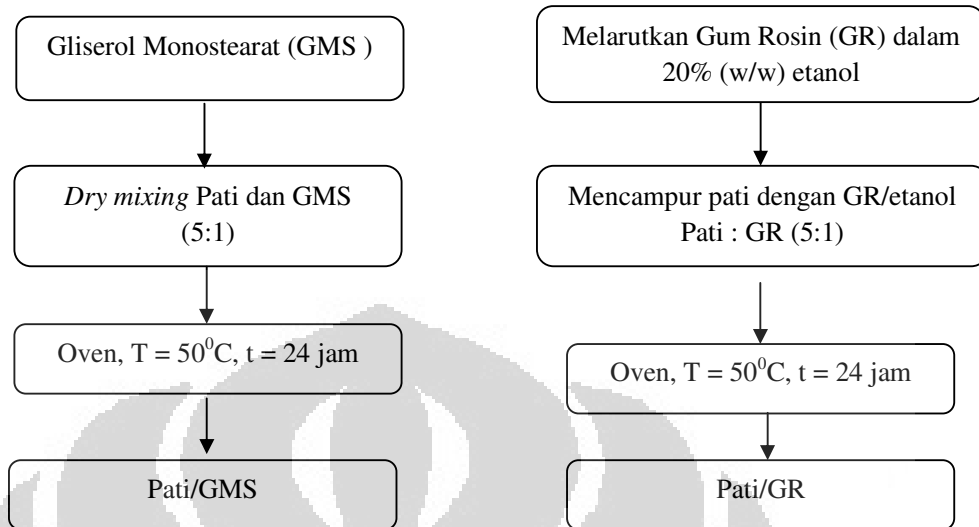
DSC digunakan untuk mengetahui apakah aditif (GMS dan GR) yang dipakai berperan sebagai *plasticizer* di dalam *masterbatch* sehingga dapat menurunkan T_g dari pati dalam pembentukan TPS. Temperatur pemanasan di *running* dari -100°C - 200°C dengan kecepatan pemanasan $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Skema Pembuatan *Masterbatch*
Pre-treatment *Organoclay*



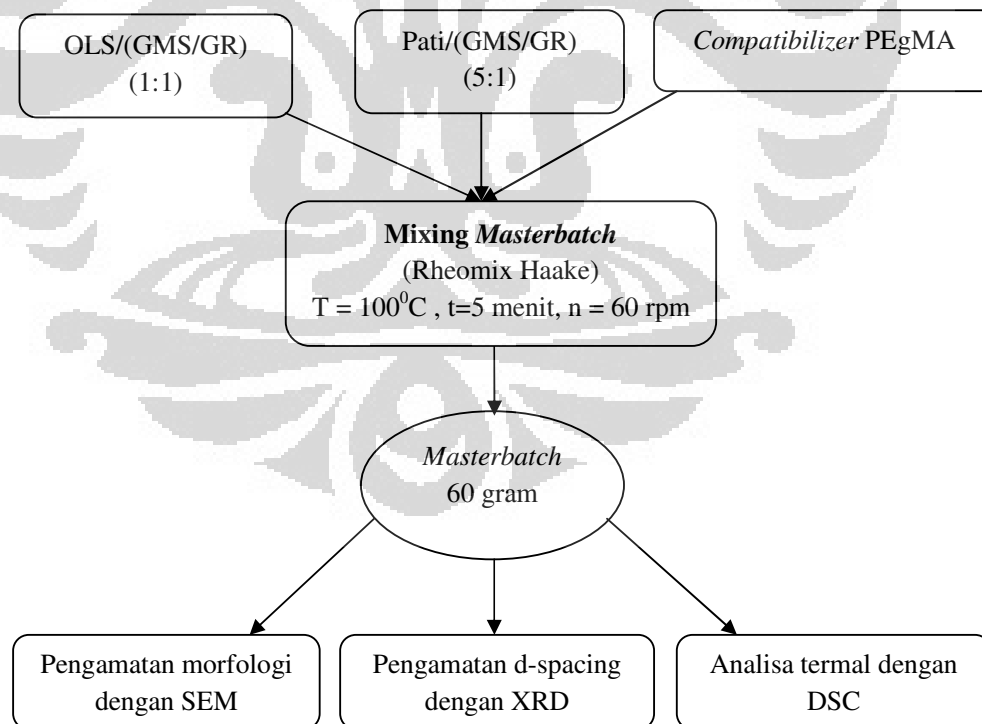
Gambar 3.1 Diagram alir pre-treatment *organoclay* dengan *plasticizer*

Pre-treatment Pati



Gambar 3.2 Diagram alir pre-treatment pati dengan *plasticizer* gum rosin dan gliserol monostearat

Sintesis dan Karakterisasi *Masterbatch*



Gambar 3.3 Diagram alir *mixing* dan karakterisasi *masterbatch*

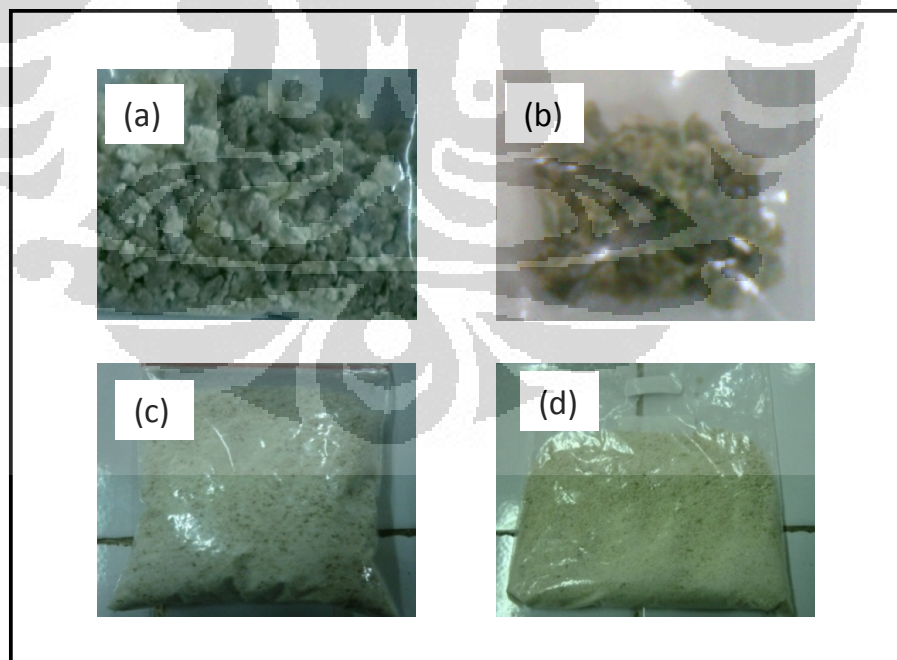
BAB IV

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Pre-treatment *Organoclay* dengan (GR dan GMS)

Pre-treatment *organoclay* merupakan proses pencampuran antara *organoclay* dan bahan aditif dimasing-masing beker gelas dengan etanol sebagai pelarut yang disertai perlakuan ultrasonikasi terhadap campuran. Tahap ini dilakukan untuk menginterkalasi gliserol monostearat (GMS) dan gum rosin (GR) ke galeri *organoclay* sehingga terjadi peningkatan jarak interlayer. Berdasarkan investigasi yang dilakukan (Liza, 2011) dengan menggunakan bahan dan perbandingan yang sama yaitu *organoclay* (Cloisite® 20A), jenis aditif (GR dan GMS), dan perbandingan 1:1.

Setelah dilakukan *mixing* dan ultrasonikasi, hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa terjadi peningkatan *d-spacing* (**Tabel 4.1**). Sehingga membuktikan telah terjadi interkalasi GMS dan GR ke galeri *organoclay*.



Gambar 4.1 Hasil pre-treatment *organoclay*/aditif
(a) *organoclay*/GMS, (b) *organoclay*/GR, (c) *organoclay*/GMS setelah dihaluskan, (d) *organoclay*/GR setelah dihaluskan

Interkalasi yang terjadi pada GMS dan GR ke dalam *organoclay* disebabkan adanya interaksi molekul berupa interaksi van der Waals antara gugus non-polar pada GMS dan GR dengan rantai alkil surfaktan pada *organoclay*.

4.2. Pre-treatment Pati dengan (GR dan GMS)

Pre-treatment pati merupakan pencampuran antara aditif dengan pati. Proses pencampurannya dengan cara *dry mixing* di dalam beker gelas dengan perbandingan pati : (GR atau GMS) 5:1. Cara pencampuran antara pati/GMS dan pati/GR sedikit berbeda. Sebelum dilakukan *mixing* dengan pati, GR terlebih dahulu dilarutkan dalam 20% (wt) etanol. GR memiliki sifat adhesif dan kepolaran yang rendah, sehingga kemampuan difusi ke dalam granular pati akan berkurang dan proses pembentukan TPS menjadi sulit. Dengan demikian, pelarutan GR dengan etanol diharapkan dapat membantu GR dalam berdifusi ke dalam granular pati.



Gambar 4.2 Hasil pre-treatment pati/aditif

a) Pati/GMS untuk MB1, MB2, dan MB3 (b) pati/GR untuk MB4, MB5, dan MB6

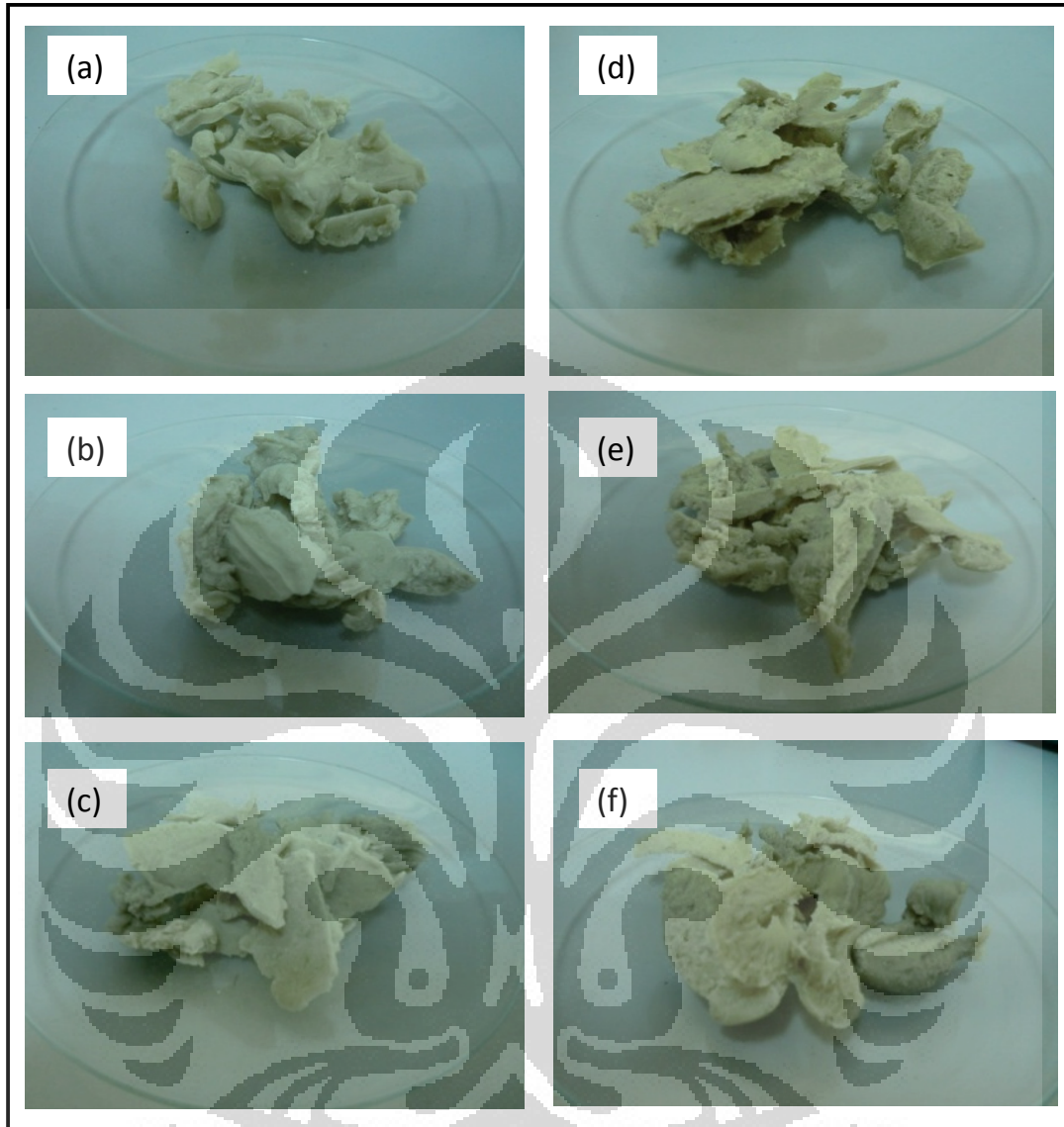
Sedangkan GMS memiliki kepolaran yang lebih baik dibandingkan GR. Hal ditunjukkan dengan adanya dua gugus hidroksil pada struktur molekulnya, sehingga tidak perlu dilarutkan dalam etanol karena ketika dalam keadaan lelehan, GMS dapat langsung berdifusi ke dalam granula pati. Setelah dilakukan pre-treatment, pati harus dimasukkan dalam oven dan disimpan di dalam desikator untuk menjaga kadar air tetap rendah. Pati/GMS digunakan

sebagai variasi komposisi *masterbatch* MB1, MB2, dan MB3. Pati/GR digunakan untuk variasi komposisi MB4, MB5, dan MB6. Pada Gambar 4.2 merupakan pati yang telah mengalami pre-treatment dengan *plasticizer*.

4.3. Analisa Hasil *Masterbatch* Pati-*Organoclay* Nanokomposit

Proses pembuatan nanokomposit *masterbatch* pati-*organoclay* dilakukan sesuai dengan prosedur pada Bab III. Pada Gambar 4.3 terlihat enam sampel *masterbatch* dengan perbedaan variasi konsentrasi pati dan jenis aditif (GMS atau GR). Terdapat sedikit perbedaan warna antara *masterbatch* yang menggunakan GR dan GMS. *Masterbatch* yang menggunakan GR sebagai *plasticizer* terlihat agak kecoklatan dibandingkan GMS. Hal ini karena dipengaruhi oleh GR yang memiliki warna kuning kecoklatan.

Pengamatan secara langsung terlihat permukaan *masterbatch* yang menggunakan GR (MB4, MB5, MB6) lebih terlihat kasar dan berlubang dibandingkan GMS (MB1, MB2, MB3). Sifat adhesif gum rosin pada temperatur ruangan lebih mendominasi dibandingkan sebagai *plasticizer*, sehingga kemungkinan besar pati ada di dalam *masterbatch* yang belum menjadi TPS (masih bentuk granula) dan mengakibatkan interaksi antara material yang ada berkurang dan menghasilkan MB yang terlihat lebih kasar.

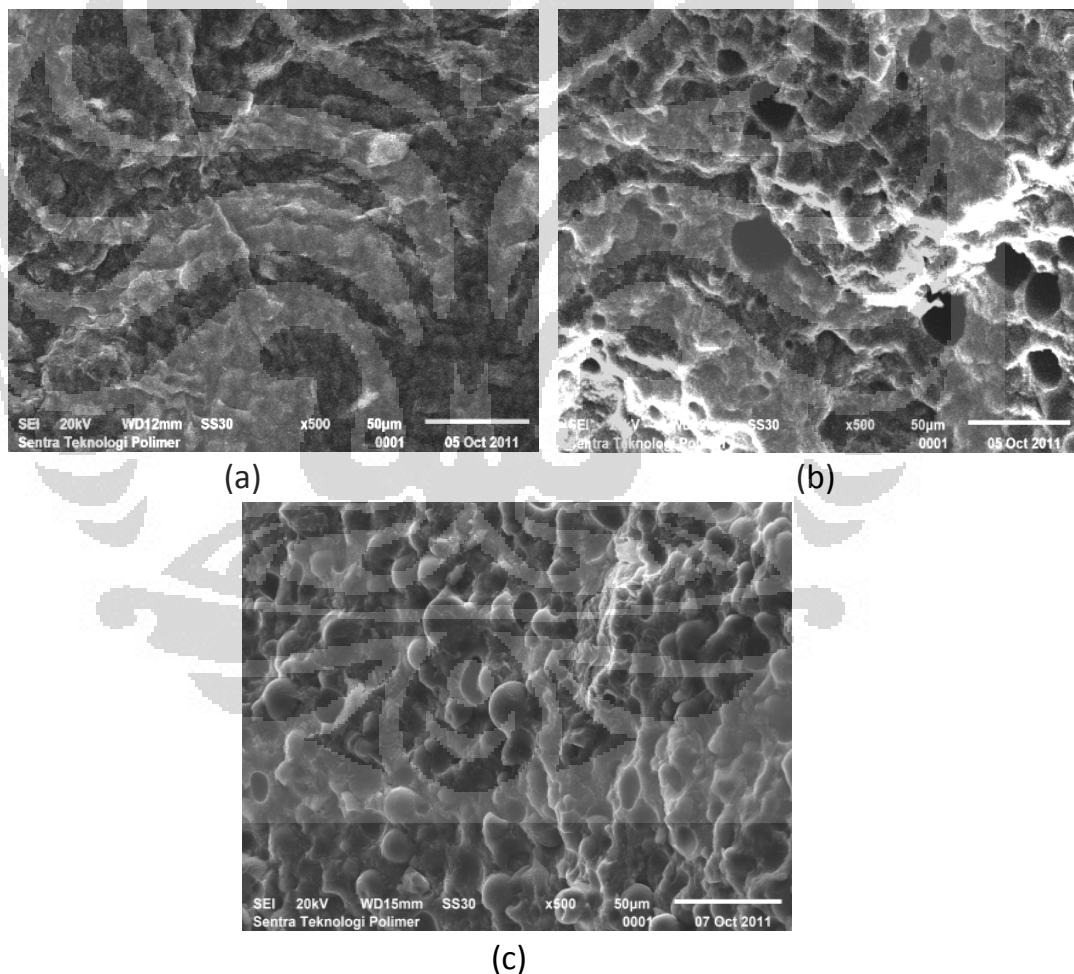


Gambar 4.3 Hasil *masterbatch* pati/*organoclay*,
GMS : (a) MB1, pati 36% ; (b) MB2, pati 44%, (c) MB3, pati 50% . GR : (d) MB4,
pati 44%; (e) MB1, pati 36%; (f) MB6, pati 50%,

4.4. Analisa Morfologi dengan SEM

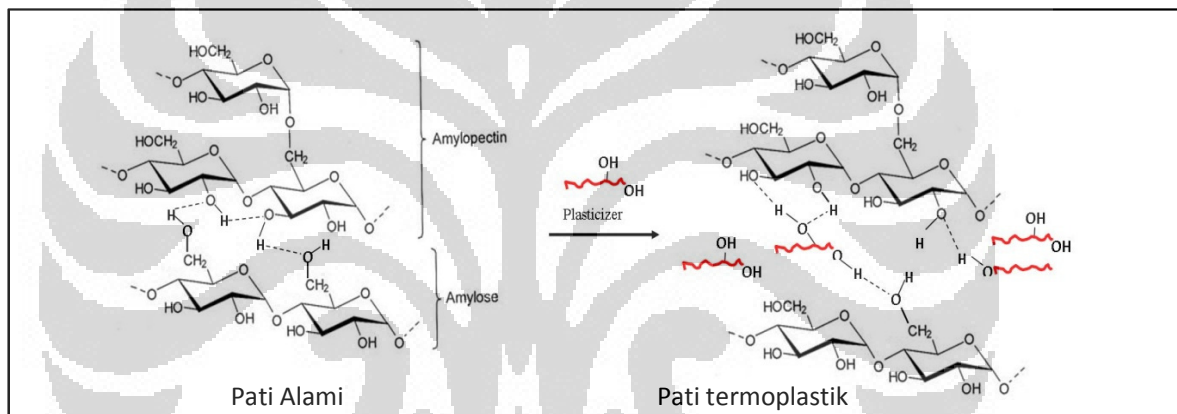
Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan dalam mengamati morfologi permukaan dari nanokomposit *masterbatch* pati/*organoclay*. Ukuran hasil pengamatan gambar menggunakan SEM hanya dapat mencapai skala mikrometer. Sehingga hasil *scanning* morfologi permukaan kemungkinan hanya dapat mengidentifikasi distribusi granula pati yang berukuran 0,5-175 mikro (French, 1984) dan mengkonfirmasi granula pati yang belum mengalami destrukturasi menjadi *thermoplastik starch* (TPS).

Gambar 4.4 merupakan hasil SEM pada *masterbatch* yang ditambahkan GMS. Hasil menunjukkan bahwa distribusi dari pati merata di dalam *masterbatch*.



Gambar 4.4 SEM *masterbatch* pati/*organoclay* GMS : (a) MB1, pati 36% ; (b) MB2, pati 44%, (c) MB3, pati 50% .

Pada MB1, permukaan *masterbatch* terlihat rata dan homogen. Hal ini menunjukkan bahwa pati telah mengalami destrukturisasi membentuk *thermoplastik starch* (TPS) dan bercampur secara merata. Sedangkan untuk MB2 terlihat sedikit lubang-lubang yang berukuran hampir seragam. Lubang merupakan tempat bekas bulatan granula pati seperti yang tampak pada MB3. Indikasi ini menunjukkan bahwa masih ada pati yang belum mengalami destrukturisasi menjadi TPS. Jika melihat MB3, ada banyak bulatan granula pada permukaan *masterbatch*. Seandainya diproyeksikan ke dalam bentuk lubang, MB3 akan terlihat memiliki banyak lubang dibandingkan MB2.

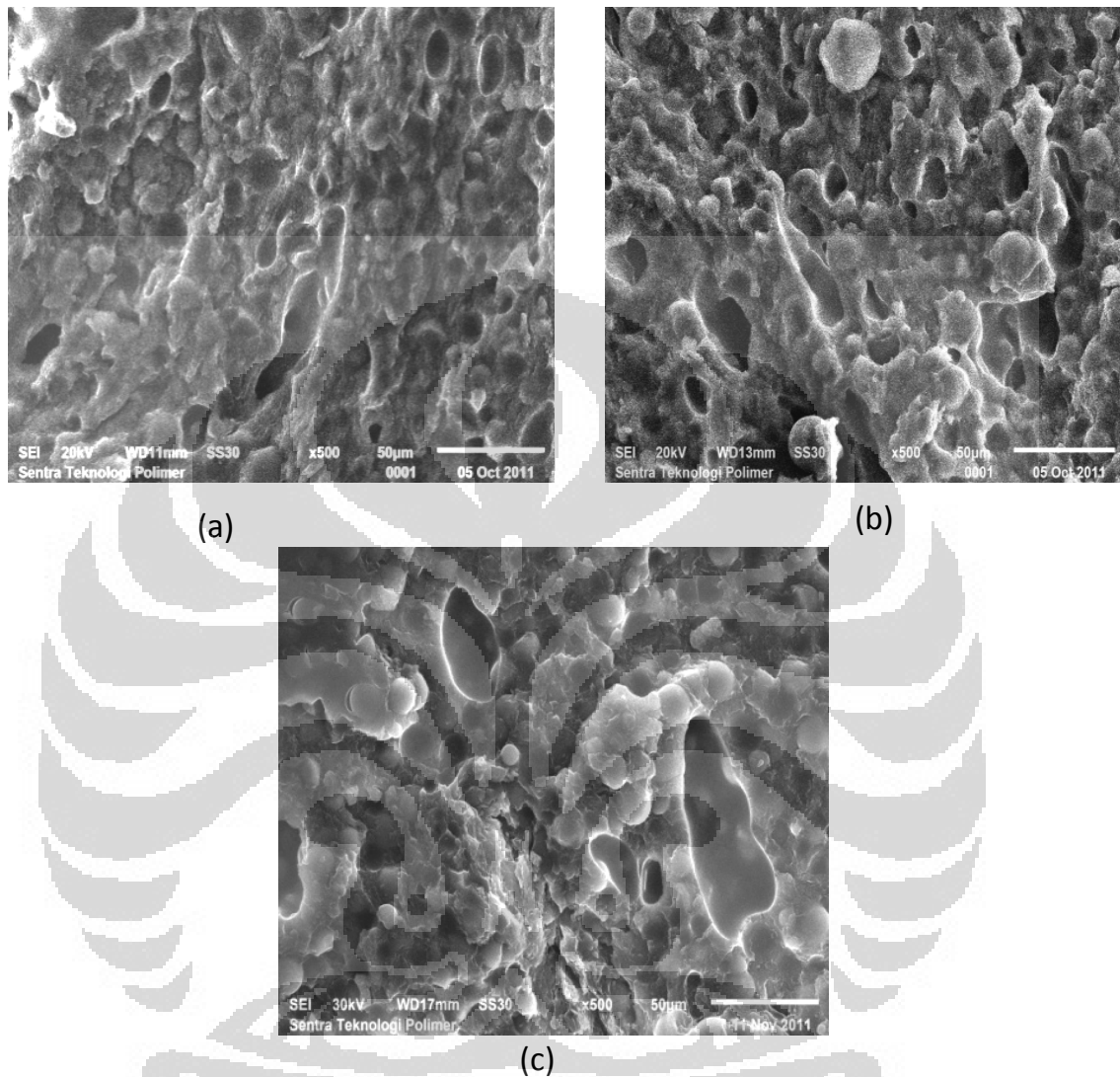


Gambar 4.5 Interaksi antara *plasticizer* dan polimer pati (amilosa dan amilopektin) di dalam granula

Interaksi di dalam granula antara amilosa, amilopektin, dan *plasticizer* digambarkan pada **Gambar 4.5**. Jembatan hidrogen yang terbentuk setelah *plasticizer* masuk ke dalam granula pati mengakibatkan sifat dari granula pati menjadi mudah dibentuk. Perbedaan ketiga *masterbatch* (MB1, MB2, dan MB3) dari hasil SEM yaitu semakin meningkatnya konsentrasi pati, semakin banyak lubang atau bulatan granula pati yang belum mengalami destrukturisasi. Pati akan mengalami destrukturisasi menjadi TPS seperti pada **Gambar 2.7** dan tidak lagi berbentuk bulat ketika granula pati dimasuki oleh *plasticizer* yang memadai, kandungan air kurang dari 10% dan mendapatkan panas serta

tekanan berupa proses gaya mekanik (Bastioli, 2005). Sehingga dapat disimpulkan bahwa pembentukan TPS semakin tidak homogen dengan meningkatnya konsentrasi pati karena jumlah *plasticizer* tidak dapat memenuhi semua granula pati di dalam *masterbatch*.

Hasil SEM untuk *masterbatch* dengan *plasticizer* gum rosin (GR) ditunjukkan pada **Gambar 4.7**. Morfologi permukaan dari *masterbatch* tampak kurang homogen yang terindikasi dari granula pati yang masih berbentuk bulat dan hanya sebagian granula yang telah mengalami destrukurasi menjadi TPS. Dari MB4 sampai MB6, bulatan granula pati semakin tampak jelas terlihat. Seperti halnya *masterbatch* yang menggunakan GMS, dengan meningkatkannya konsentrasi pati maka TPS semakin tidak terbentuk. Namun jika dibandingkan dengan GMS, *masterbatch* yang menggunakan GR lebih terlihat tidak homogen. Pada konsentrasi pati 36% (MB4) sudah terlihat granula yang belum mengalami destrukurasi menjadi TPS. Hal ini jika ditinjau dari sifat yang dimiliki GR, sebagian besar senyawa asam abietan yang terkandung di dalam GR memiliki kepolaran yang rendah (lebih banyak gugus alisiklik), sehingga difusi GR ke dalam granula pati lebih sulit dan tidak banyak GR yang berdifusi ke dalam granula pati yang menyebabkan pati tetap dalam keadaan bulat. Pati memiliki sifat polar yang ditunjukkan oleh molekul amilosa dan amilopektin. Dibutuhkan *plasticizer* yang molekulnya memiliki gugus polar banyak untuk berdifusi ke dalam granula (seperti gliserol, sorbitol, dll) (Mathew, 2002).



Gambar 4.6 SEM *masterbatch* pati/*organoclay* dengan GR : (a) MB4, pati 36% ; (b) MB5, pati 44%, (c) MB6, pati 50% .

4.5. Karakterisasi XRD terhadap Lapisan *Organoclay*

Untuk memberikan gambaran pengaruh dari gum rosin, gliserol monostearat dan pati terhadap struktur interkalasi atau eksfoliasi dari lapisan *organoclay*, perlu tinjauan analisis dari hasil XRD. Indikasi telah terjadinya eksfoliasi dari lapisan *clay* adalah tidak lagi terlihat puncak 2θ pada kisaran $2-10^{\circ}$. Tidak munculnya puncak 2θ menandakan bahwa lapisan *clay* telah

mengalami delimitasi dan tersebar secara acak di dalam *masterbatch*. Namun jika masih terlihat puncak pada kisaran tersebut, artinya lapisan *clay* baru mengalami interkalasi.

4.5.1. Data XRD Pre-treatment *Organoclay* dengan *plasticizer*

Tabel 4.1 d-spacing *organoclay* pasil pre-treatment

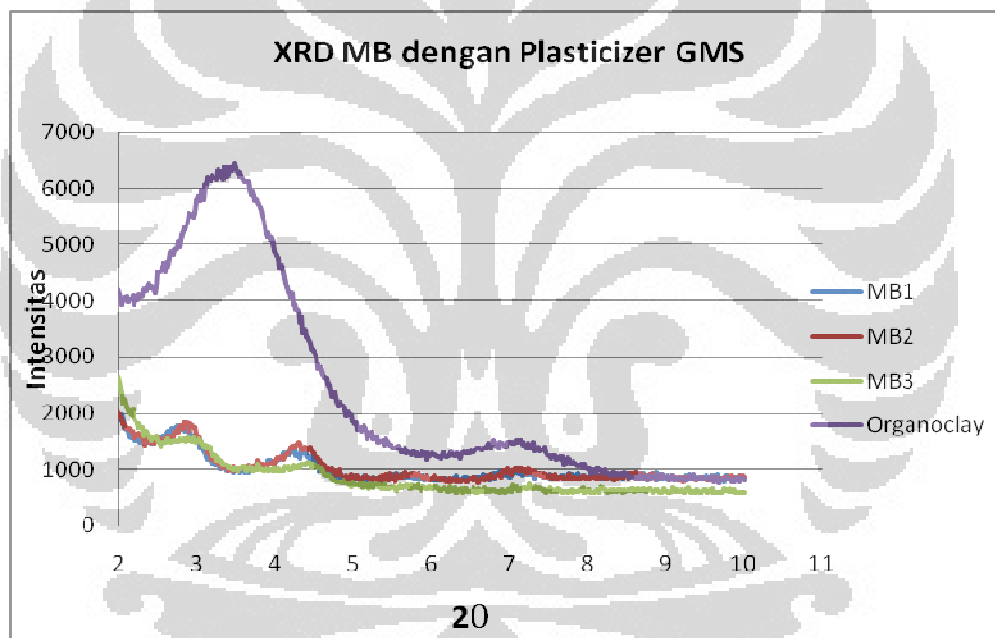
Name	2θ ($^{\circ}$)	d_{001} (nm)
Cloisite® 20A (<i>organoclay</i>)	3.502	2.52
GMS/ <i>Organoclay</i>	< 2	> 4.412
GR/ <i>Organoclay</i>	2.325	3.795

[Sumber : Liza, 2011]

Telah dilakukan pengamatan oleh Liza, 2011 terhadap *pre-treatment organoclay* dengan menggunakan GR dan GMS. Data hasil XRD untuk *organoclay* menunjukkan adanya peningkatan nilai *d-spacing* jika dibandingkan dengan *organoclay* sebelum *pre-treatment*. Hal ini membuktikan bahwa interkalasi GMS dan GR ke dalam galeri *organoclay* telah berlangsung sangat baik. Sehingga dapat membantu proses eksfoliasi dengan pati.

4.5.2. Data XRD *Masterbatch*

Berdasarkan hasil XRD untuk *masterbatch* yang menggunakan GMS pada **Gambar 4.7**, terlihat muncul puncak pada masing-masing *masterbatch*. Perbandingan ketiga *masterbatch* dapat terlihat dimana masih adanya puncak 2θ pada kisaran $2^{\circ} - 5^{\circ}$. Pada kurva terlihat nilai MB1 memiliki nilai 2θ yang paling kecil dan dari hasil perhitungan pada **Tabel 4.2** didapat nilai *d-spacing* sebesar 2,04 nm, lebih besar dari pada MB2 dan MB3. Namun jika dibandingkan dengan nilai *d-spacing* hasil pre-treatment *organoclay* (Cloisite 20[®]A) pada **Tabel 4.2**, terjadi penurunan jarak atau dikatakan *stacking*.



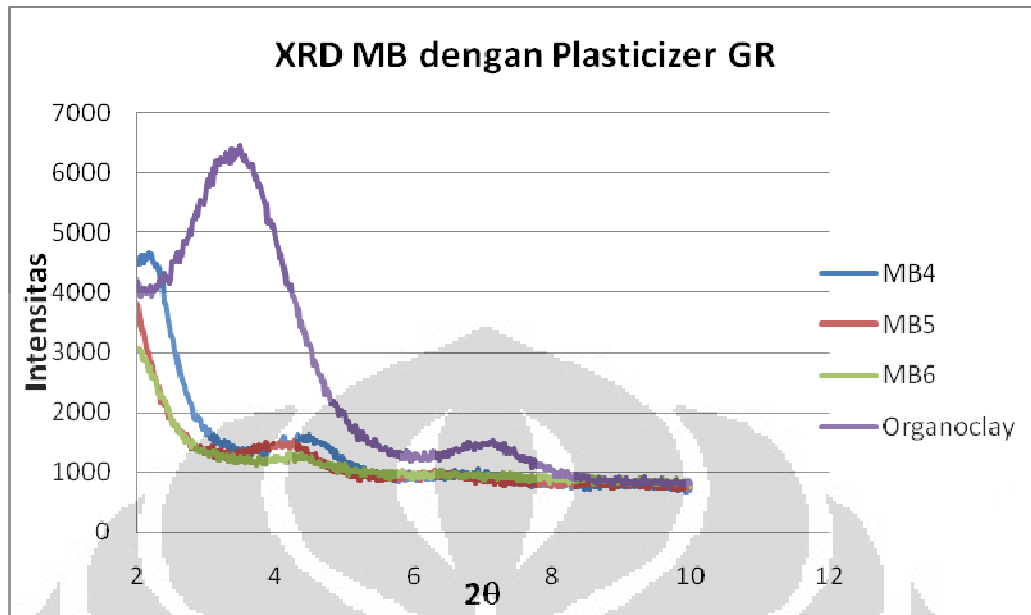
Gambar 4.7 Grafik perbandingan hasil pengujian XRD *organoclay* dan nanokomposit *masterbatch* dengan aditif GMS

Penurunan nilai *d-spacing* pada *masterbatch* yang menggunakan GMS disebabkan keluarnya kembali GMS dari dalam galeri *organoclay* karena pengaruh pati yang memiliki sifat hidrofilik. Hal ini menunjukkan bahwa ada suatu kompetisi interaksi antara pati dan *organoclay* terhadap *plasticizer* (Chiou et al, 2007).

Tabel 4.2 *d-spacing* Masterbatch pati/organoclay dengan GMS

Kode Sampel	2θ	λ (Å)	<i>d-spacing</i> (nm)
<i>Organoclay</i> (Cloisite 2A)	3,5	1,5242	2,52
MB1	4,32	1,5242	2,04
MB2	4,37	1,5242	2,02
MB3	4,43	1,5242	1,99

Sedangkan hasil XRD untuk *masterbatch* yang menggunakan *plasticizer* GR (**Gambar 4.8**), puncak *masterbatch* MB5 dan MB6 tidak lagi tampak pada 2θ dikisaran $2^{\circ} - 10^{\circ}$. Nilai *d-spacing* sesuai perhitungan dengan hukum Bragg jika 2θ kurang dari 2° diperkirakan lebih dari 4,412 nm. Hasil ini mengindikasikan bahwa telah terjadi eksfoliasi pada lapisan *clay*. Sedangkan untuk MB4 masih terlihat sedikit puncak $2\theta = 2,27$, dengan hukum bragg diperoleh nilai *d-spacing* sebesar 3,89 nm.



Gambar 4.8 Grafik perbandingan analisa XRD *organoclay* dan nanokomposit *masterbatch* dengan aditif GR

Tabel 4.3 *d-spacing* *Masterbatch* pati/*organoclay* dengan GR

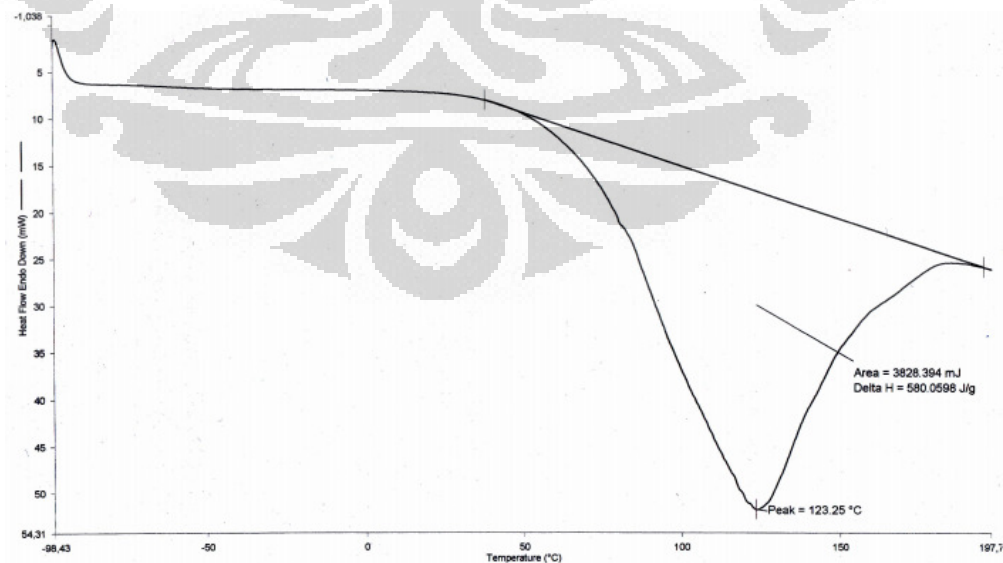
Kode Sampel	2θ	λ (Å)	<i>d-spacing</i> (nm)
<i>Organoclay</i> (Cloisite 2A)	3,5	1,5242	2,52
MB4	2,27	1,5242	3,89
MB5	< 2	1,5242	> 4,412
MB6	< 2	1,5242	> 4,412

Optimasi dari *masterbatch* dipilih berdasarkan kehomogenan morfologi permukaan dan jarak *basal spacing* yang masih diatas 2 nm. Hal ini diasumsikan karena masih adanya molekul yang terinterkalasi di dalam galeri interlayer *organoclay* sehingga jarak interlayer tetap meningkat. Molekul yang terinterkalasi ke dalam galeri dapat berupa molekul surfaktan yang berasal dari awal *organoclay*, atau dapat juga berupa *compatibilizer* PEGMA dan gum rosin.

4.6. Analisa DSC

Dalam memastikan pembentukan *Thermoplastic Starch* (TPS) perlu dilakukan pengujian melalui analisa termal DSC. Pati yang dicampur dengan gliserol akan mengalami penurunan nilai temperatur transisi gelas (T_g) ketika diamati dengan DSC. Semakin meningkat kandungan gliserol, nilai T_g akan semakin menurun (Bergo *et al*, 2008). Hasil analisa termal DSC terhadap pati alami dan *masterbatch* (MB1, MB2, dan MB3) yang menggunakan gliserol monostearat (GMS) sebagai *plasticizer*, dihasilkan termogram yang menunjukkan penurunan nilai T_g . Dari keadaan pati alami yang memiliki *melting point* (T_m) sebesar $123,25^{\circ}\text{C}$ yang ditunjukkan oleh puncak endoterm (**Gambar 4.9**) menjadi $54,20^{\circ}\text{C}$ untuk MB1, $52,75^{\circ}\text{C}$ untuk MB2 dan $51,87^{\circ}\text{C}$ untuk MB3 (kurva termogram dapat dilihat pada **Lampiran 4**). Hal ini membuktikan bahwa pati yang menggunakan GMS telah terjadi perubahan bentuk dari granula pati TPS (*thermoplastic starch*) karena ditandai dengan munculnya baseline T_g di temperatur lebih rendah dari T_m pati alami tanpa GMS.

Untuk *masterbatch* yang menggunakan gum rosin (MB4, MB5, MB6) sebagai *plasticizer*, juga tampak pada termogram terjadi penurunan nilai T_g . Dimana nilai T_g MB4 sebesar $47,7^{\circ}\text{C}$, MB5 sebesar $50,18^{\circ}\text{C}$, dan MB6 sebesar $50,28^{\circ}\text{C}$ (Lampiran 5).



Gambar 4.9. Kurva termogram DSC dari pati singkong alami

Kurva termogram *masterbatch* yang menggunakan GR sebagai *plasticizer* menunjukkan bentuk yang berbeda dengan *masterbatch* yang menggunakan GMS. Termogram *masterbatch* yang menggunakan GR, pada kisaran temperatur 110-140⁰C masih tampak adanya puncak T_m dari pati. Sehingga dapat diasumsikan bahwa pada MB4, MB5, dan MB6, masih terdapat pati yang belum mengalami pembentukan menjadi TPS. Sedangkan yang menggunakan GMS, tidak tampak pada kisaran temperatur 110-140⁰C, namun terjadi pergeseran ke arah temperatur yang lebih tinggi yang menunjukkan temperatur terdegradasi dari pati. Sesuai dengan pengamatan oleh Brego *et al* 2008, bahwa didapat temperatur degradasi pati alami tanpa gliserol sebesar 197⁰C. Namun dengan peningkatan kandungan gliserol sekitar 45% (wt) pada pati dapat menggeser temperatur degradasi pati menjadi 218⁰C.

Baseline T_g dari *masterbatch* yang menggunakan GMS terlihat lebih menjorok ke bawah dibandingkan yang menggunakan GR. Hal ini menggambarkan bahwa penggunaan GMS sebagai *plasticizer* akan lebih menghasilkan pembentukan TPS lebih banyak secara kuantitas dibandingkan menggunakan GR. Sesuai dengan pengamatan yang dilakukan oleh Avérous *et al* 2000, semakin banyak konsentrasi gliserol yang ditambahkan, maka kurva termogram dari T_g akan lebih turun ke bawah.

BAB V

5. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

- Telah dibuat nanokomposit *masterbatch* biodegradable dari bahan pati (tapioka) dan *organoclay* (*montmorillonite*)
- GMS memberikan pengaruh optimal dalam pembentukan TPS, sehingga morfologi yang dihasilkan pada MB1 36%(wt) pati tampak homogen, namun terbentuk struktur interkalasi nanokomposit
- GR memberikan pengaruh yang kurang optimal dalam pembentukan TPS, sehingga morfologi yang dihasilkan pada MB4 36% (wt) kurang homogen, dan MB5-MB6 tidak homogen, namun terbentuk struktur eksfoliasi.
- Meningkatnya konsentrasi pati, mengakibatkan morfologi *masterbatch* semakin tidak homogen
- MB1 dan MB 4 merupakan *masterbatch* yang optimum jika ditinjau dari morfologi dan struktur interkalasi dan eksfoliasi

5.2. Saran

- Perlu dilakukan studi mengenai kesetimbangan konsentrasi antara pati, GMS dan GR dalam mempengaruhi destrukturasi pati menjadi *thermoplastik starch*
- Perlu melakukan uji biodegradasi terhadap *masterbatch*
- Perlu dilakukan pengamatan TEM untuk mendukung data XRD dalam mengidentifikasi terbentuknya struktur nanokomposit

DAFTAR REFERENSI

- Artiani, Pungky Ayu, Yohanita Ratna Avrelina. (2006) *Modifikasi Cassava Starch Dengan Proses Acetylasasi Asam Asetat Untuk Produk Pangan*. Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
- Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P. and Volpe, M.G. (2005). *Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications*. *Food Chem.* 93(3) : 467-474.
- Alexandre, M; Dubois, Ph. (2000). *Polymer-payered silicate nanocomposite preparation, properties and uses of new class of material*. *Mater. Sci. and Eng.* 28: 1-63.
- A Sudradjat, M Arifin. (1996). “*The prospect of bentonite business in Indonesia*”, PPTM, Bandung.
- Avérous, L.; Fauconnier, N.; Moro, L.; Fringant , C. (2000). *Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties*. *J. of Applied Polymer Science*76(7), 1117-1128.
- Bastioli, C. (2005). *Handbook of Biodegradable Polymer*. Page 8 : 261-263. United Kingdom: Rapra Technology Limited.
- Bergo *et al*, (2008). *Physical Properties of Cassava Starch Film Containing Glycerol*. Article Food Engineering Dept, FZEA, University of Sao Paulo, Brazil.
- Chiou, B., Wood, D., Yee, E., Imam, S. H., Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2007). *Extruded starch–nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration*. *Polymer Engineering and Science*, 47, 1898–1904
- Darwis, Zulmanelis.(1997). *Peningkatan kadar asam abietat dari rosin tipe W.W. dengan proses Isomerisasi*. Tesis Magister, Program Studi Magister Ilmu Kimia Program Pasca Sarjana Universitas Indonesia. Jakarta
- Dobler, B.; Tomka, I.; Stepto, R.F.T. (1988) *Process For Making Destructurized Starch*. Patent EP 282 451.
- French, D. (1984) *Organization of starch granules*, *In Starch: chemistry and technology*, Whistler, R.L, Bemiller; J.N., Paschall, E.F., Eds.; Academic Press: London, 1984; 183-247.

- Fritz, H. G., T. Seidenstucks, U. Bolz (1994). *Study on Production of Thermo Bioplastiks and Fibers Based Mainly on Biological. Materials Science Research Developent, Agroindustrial Research Devision.*
- Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1), 29–35.
- Hulleman, S. H., Janssen, F. H. P., & Feil, H. (1998). *The role of water during plasticization of native starches.* *Polymer*, 39, 2043–2048.
- Jarnuzi Gunlazuardi, (2010). *Analisis dengan Sinar X.* Slide Presentasi Kuliah Sinar-X, Departemen Kimia, FMIPA-UI. Depok
- Jarowenko, W. (1989). *Acetylated Starch and Miscellaneous Organic Esters.* Di dalam. Wurzburg. O.B. 1989. *Moditied Starches: Properties and Uses.* CRC Press, Inc. Boca Rotan, Florida.
- Liza, Chandra. (2011). *Effect of Pretreatment Organo Layer Silicate witSurfactant Using Sonication to the galery of Silicate Layer for Biodegradable Nanocomposite Preparation.* *Proceedings International Conference on Innovation in Polymer Science and Technology (IPTS 2011).* S10 – halaman 147
- Ma, X., Yu, J. and Wang, N. (2007). *Production of thermoplastik starch/MMT-sorbitol nanocomposites by dual-melt extrusion processing.* *Macromol. Mater.Eng.* 292(6) : 723-728,
- Manias *et. al*, (2001). *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposite, Review of the Synthetic Routes and Material properties,* halaman 13, 3516-3523, *Chemical Material,*
- Martin, O., Schwach, E., Averous, L. Couturier, Y. (2001). *Properties of Biodegradable multilayer films based on plastikized wheat starch.* *Starch.* 53(8): 372-380
- Mathew, A.P.; Dufresne, A, (2002). *Plastikised Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and relative Humidity on material Properties.* *Biomacromolecules*, 3(5), 1101-1108.
- Muller, R.J. (2002). *Biodegradability of Polymers: Regulation and Methods for Tersting.* Braunchweig, German. 366-375.
- Ma, X., & Yu, J. G. (2004). *The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch.* *Carbohydrate Polymers*, 57, 197–203.
- Ma, X., Yu, J., & Feng, J. (2004). *Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch.* *Polymer International*, 53, 1780–1785.

- Naoki Hasegawa, Hirotaka Okamoto, Makoto Kato, A.Usuki. (2000).
Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids Based on Modified Polypropylene and Organophilic Clay. Journal of Applied Polymer Science, 78, 1918-1922.
- Poutanen, K.; Forssell, P. (1996). *Modification of starch properties with plasticizers*. TRIP 1996, 4(4), 128-132.
- Russell, P.L. (2000). *Gelatinisation of starches of different amylose/amylopectin content. A study of differential scanning calorimetry*. J cereal Sci 1988, 6, 133-145
- Salmoral, E.M., Gonzalez, M.E., Mariscal, M.P. (2000). *Biodegradable plastic made from bean products*. Industrial Crops and Products. 11: 217-225.
- Samaniuk, Joseph Reese. 2008. *Improving the Exfoliation of Layered Silicate in a Poly(ethylene terephthalate) Matrix Using Supercritical Carbon Dioxide*. Department of Chemical Engineering Virginia Institute and State University. USA.
- Shogren, R.L.(1993). *Effect of moisture and various plasticizers on the mechanical properties of extruded starch*. In *Biodegradable polymers and packaging*; Ching, C., Kaplan, D.L., Thomas, E.L.; Eds.; Technomic publication: Basel, , 141-150
- Steven, MP. (2001). *Kimia Polimer*. Sopyan I, penerjemah. Jakarta : Erlangga. Terjemahan dari Polymer Chemistry : An Introduction
- Tang, S., Zou, P., Xiong, H. and Tang, H.(2008). *Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films*. Carbohydr. Polym. 72(3) : 521-526.
- Thakore, I.M., Desai, S., Sarawade, B.D. and Devi, S. (2001). *Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends*. Eur. Polym. J. 37(1) : 151-160,
- Tharanathan, R.N. (2003). *Biodegradable films and composite coatings: Past, present, and future*. Trends in Food Science and Technology. 14: 71-78.
- Tomka, I.; Thoma, M.; Stepto, R.F.T. (1989). *Shaped articles made from pre-processed starch*. Patent EP 304 401.
- Usman, Herman. (2009). *Penentuan Kadar Asam Abietat Dalamgondorukem Sindang Wangi Kelas Water White*. Jurnal Kimia FK Universitas Yasri, Halaman 41-46.

- Utracki, L., A., Kamal, M. R. (2002). *Clay Containing Polymeric Nanocomposite*, Halaman 27, 43-67. UEA: The Arabian Journal for Science and Engineering.
- Verhoogt, H., Truchon, F., Favis, B., St-Pierre, N., Ramsay, B. (1995). *Morphology and mechanical properties of blends containing thermoplastik starch and PHB*. Annual Technical Conference – ANTEC 95 (53rd). Boston, Mass.
- Weismann.G, and Simatupang.M.H. (1974). *Indonesia Rosin of Pinus Merkusi, resin with Unusual Properties*, Inst. Holzchem Tech. Holzey, Bundesfongchunganstalt, Forrst Holzwirtsch, Reinberg, Hamburg, Germany.
- Wang et.al. (2004). *Twin screw Extrusion Compounding of Polypropylene/Organoclay Nanocomposite Modified by Maleated Polypropylenes*. *Journal of Applied Polymer Scienc.* 93, 100-112.
- Yuliasih, I. (2007). *Aplikasi Pati Sagu dan Modifikasinya Sebagai Komponen Plastik*. Seminar Tjjipto Utomo. Dept. Teknologi Industri Pertanian, Fak.Teknologi pertanian. IPB.
- Zinkel, D.F. Solte, J.(1986). *Chemistry of Rosin*. Naval Stores Rev. 2 (4), 261

Sumber Gambar :

<http://www.nrc-cnrc.gc.ca/>, Senin, 19 Desember 2011

<http://wiki.lamk.fi/>, Senin, 19 Desember 2011

<http://www.sciencephoto.com>, Senin, 19 Desember 2011

<http://www.biodeg.net/biomaterial.html>, Rabu, 26 Oktober 2011

<http://renewablemat.bse.vt.edu/>, Rabu, 23 November 2011

<http://archimede.bibl.ulaval.ca/>, Selasa, 20 Desember 2011

<http://www.chemicalbook.com/>, Selasa, 20 Desember 2011

<http://www.purdue.edu/>, Selasa, 20 Desember 2011

<http://www.materialssolutions.info>, Kamis, 29 Desember 2011

LAMPIRAN

Lampiran 1 Data XRD untuk karakterisasi *masterbatch* menggunakan GMS

```

*** Basic Data Process ***
Group   : 65
Data    : GMS_Pati-10

# Strongest 3 peaks
no. peak  2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
   no.    (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1  2      4.3207    20.43437 100  0.46140    127      2884
  2  1      2.7804    31.75030  72  0.31420    91       1365
  3  4      7.1325    12.38372  57  0.85500    72       3385

# Peak Data List
peak      2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
no.       (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1        2.7804    31.75030  72  0.31420    91       1365
  2        4.3207    20.43437 100  0.46140    127      2884
  3        5.6733    15.56518  23  0.46670    29       666
  4        7.1325    12.38372  57  0.85500    72       3385
  5        7.9400    11.12601  32  0.00000    41        0
  6        8.4800    10.41869  39  1.08000    50      2939
  7        9.6000     9.20554  20  0.00000    25        0

```

```

Group   : 65
Data    : GMS_Pati-15

# Strongest 3 peaks
no. peak  2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
   no.    (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1  2      4.3721    20.19425 100  0.49000    177      4264
  2  4      7.1433    12.36502  52  0.61330    92       2840
  3  1      2.8410    31.07319  38  0.29300    67       903

# Peak Data List
peak      2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
no.       (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1        2.8410    31.07319  38  0.29300    67       903
  2        4.3721    20.19425 100  0.49000    177      4264
  3        5.7450    15.37108  19  0.43000    33       681
  4        7.1433    12.36502  52  0.61330    92       2840
  5        8.5690    10.31068  21  0.76200    38       1536
  6        9.8800     8.94528   7  0.16000    12       131

```

```

Group   : 65
Data    : GMS_Pati-10

# Strongest 3 peaks
no. peak  2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
   no.    (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1  2      4.3207    20.43437 100  0.46140    127      2884
  2  1      2.7804    31.75030  72  0.31420    91       1365
  3  4      7.1325    12.38372  57  0.85500    72       3385

# Peak Data List
peak      2Theta      d      I/I1  FWHM      Intensity  Integrated Int
no.       (deg)      (A)    (deg) (deg)    (Counts)  (Counts)
  1        2.7804    31.75030  72  0.31420    91       1365
  2        4.3207    20.43437 100  0.46140    127      2884
  3        5.6733    15.56518  23  0.46670    29       666
  4        7.1325    12.38372  57  0.85500    72       3385
  5        7.9400    11.12601  32  0.00000    41        0
  6        8.4800    10.41869  39  1.08000    50      2939
  7        9.6000     9.20554  20  0.00000    25        0

```

Lampiran 2 Data XRD untuk karakterisasi *masterbatch* menggunakan GR

*** Basic Data Process ***							
Group	: 65						
Data	: Gr_Pati-10						
# Peak Data List	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
	1	2.2681	38.92052	96	0.37380	174	3086
	2	4.5055	19.59663	100	0.65690	182	5904
	3	6.8263	12.93850	37	0.86070	67	2737

Group	: 65						
Data	: Gr_Pati-15						
# Peak Data List	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
	1	4.1684	21.18063	100	0.77690	201	7643
	2	6.4080	13.78213	27	0.86400	55	2214
	3	8.5916	10.28361	8	0.24330	17	242

Group	: 65						
Data	: Gr_Pati-20						
# Strongest 3 peaks	no. peak	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
	1 2	4.3666	20.21968	100	0.61330	74	2335
	2 4	7.1600	12.33622	19	0.32000	14	249
	3 3	6.5400	13.50425	16	0.48000	12	292
# Peak Data List	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
	1	2.0250	43.59233	4	0.05000	3	7
	2	4.3666	20.21968	100	0.61330	74	2335
	3	6.5400	13.50425	16	0.48000	12	292
	4	7.1600	12.33622	19	0.32000	14	249
	5	8.1290	10.86775	9	0.04200	7	38

Lampiran 3 Data spesifikasi *Organoclay*

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC.

PRODUCT BULLETIN/Cloisite®



ROCKWOOD
ADDITIVES

Southern Clay Products, Inc.
1212 Church Street
Gonzales, TX 78629
Phone: 800-324-2891
Fax: 830 672 1903
www.scp.prod.com

Cloisite® 20A Typical Physical Properties Bulletin

Description:

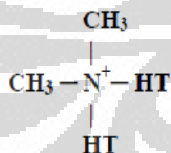
Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics and rubber to improve various physical properties, such as reinforcement, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%



Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dihydrogenatedtallow, quaternary ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

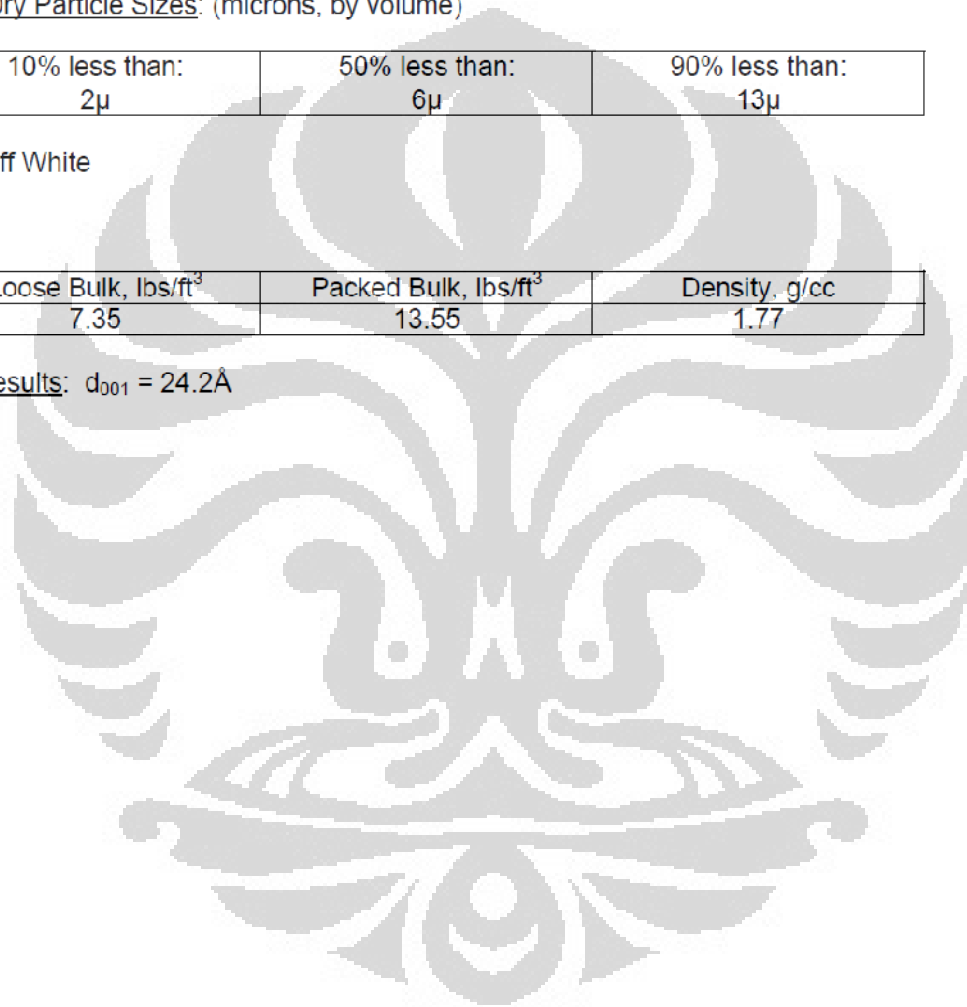
10% less than: 2 μ	50% less than: 6 μ	90% less than: 13 μ
---------------------------	---------------------------	----------------------------

Color: Off White

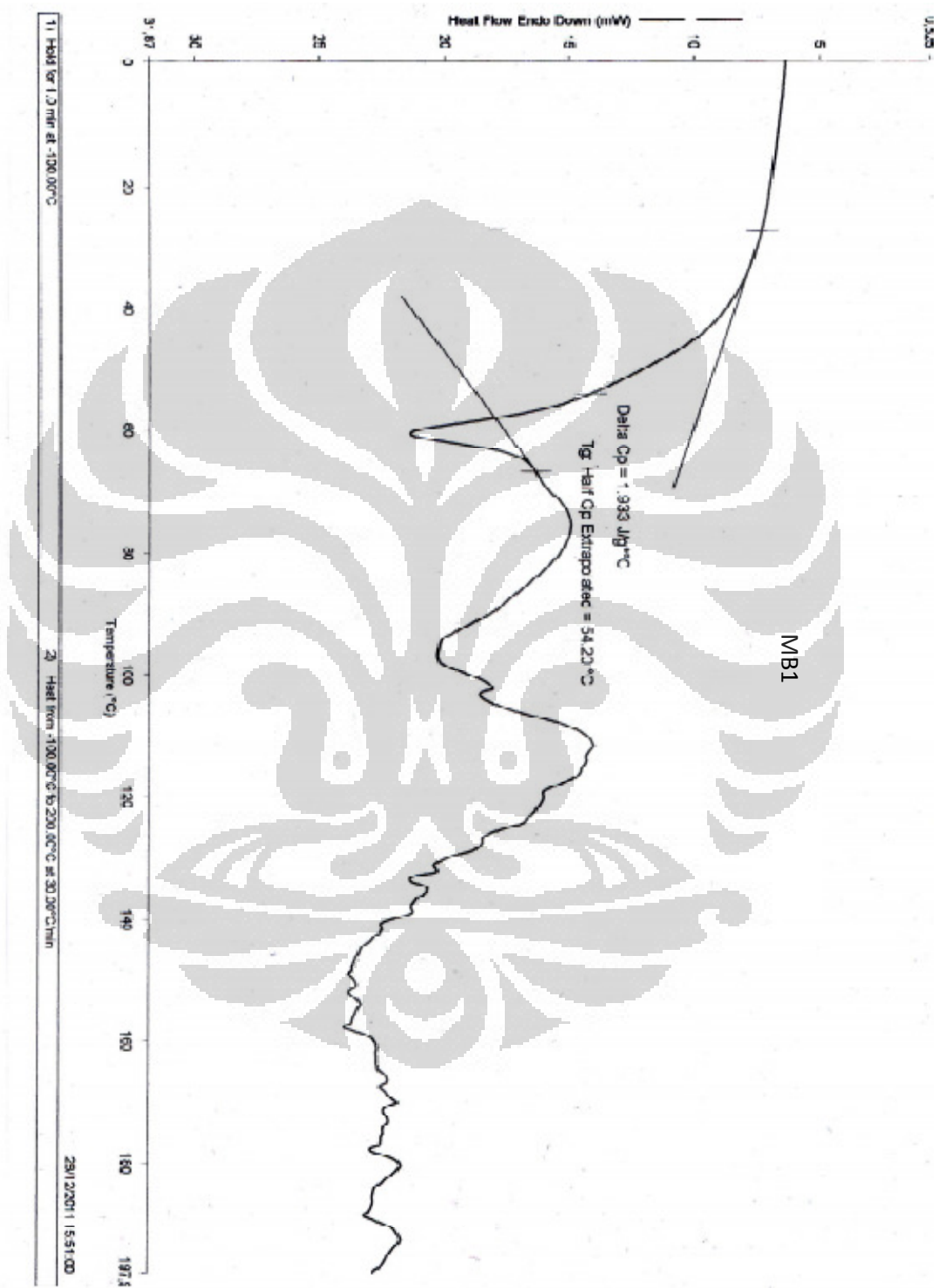
Density:

Loose Bulk, lbs/ft ³	Packed Bulk, lbs/ft ³	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

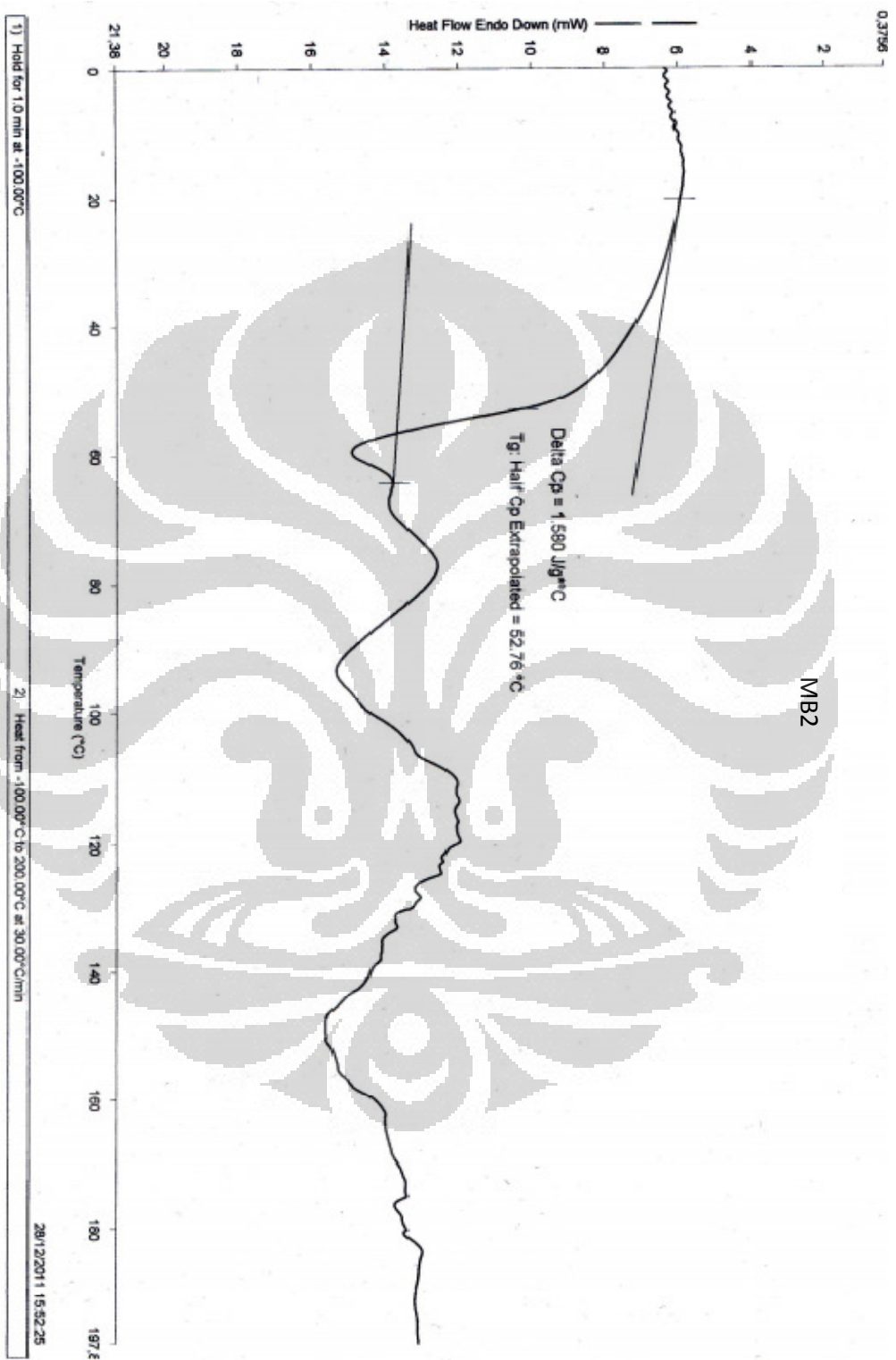
X Ray Results: $d_{001} = 24.2\text{\AA}$



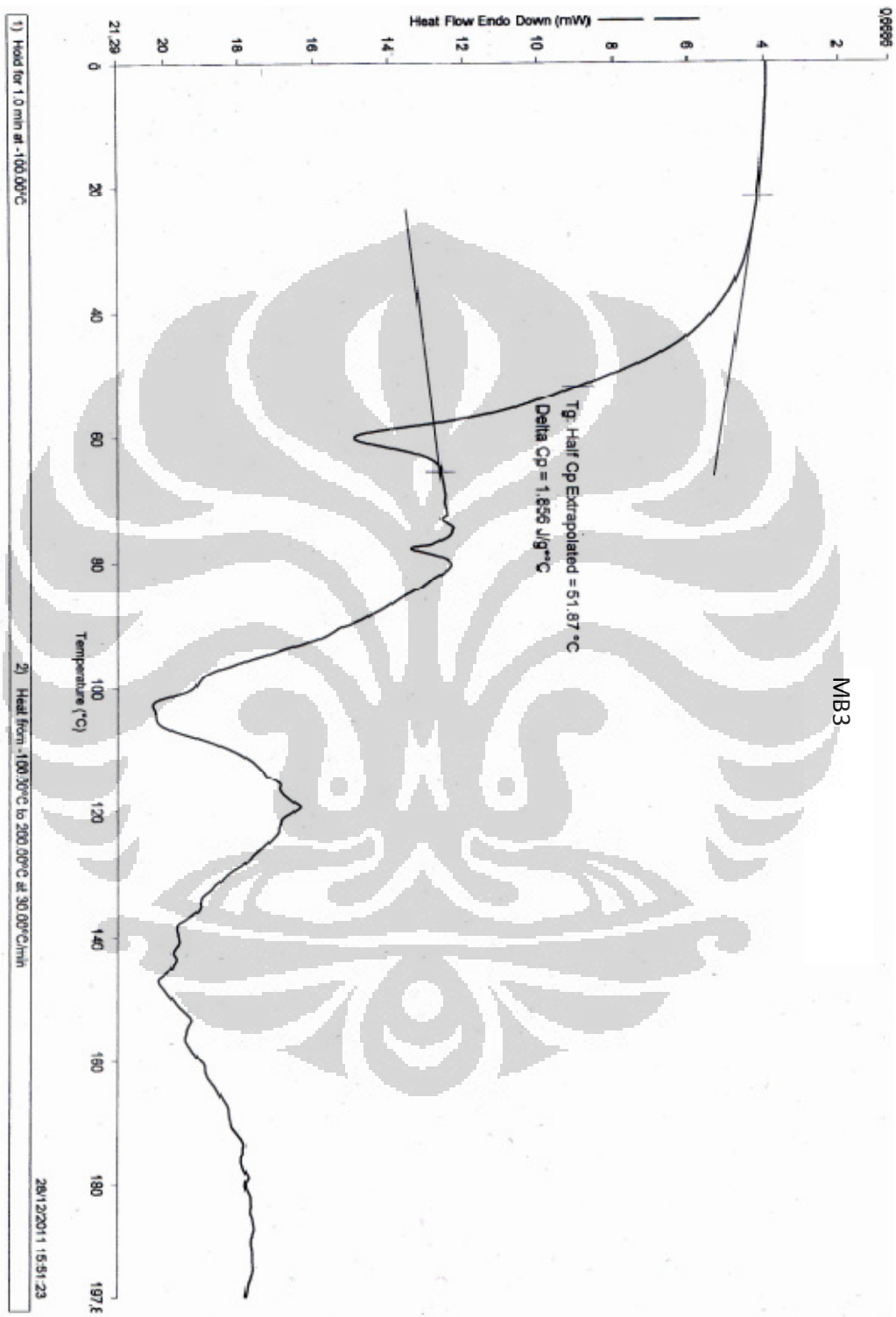
Lampiran 4 Termogram DSC untuk karakterisasi *masterbatch/GMS* (MB1-MB3)



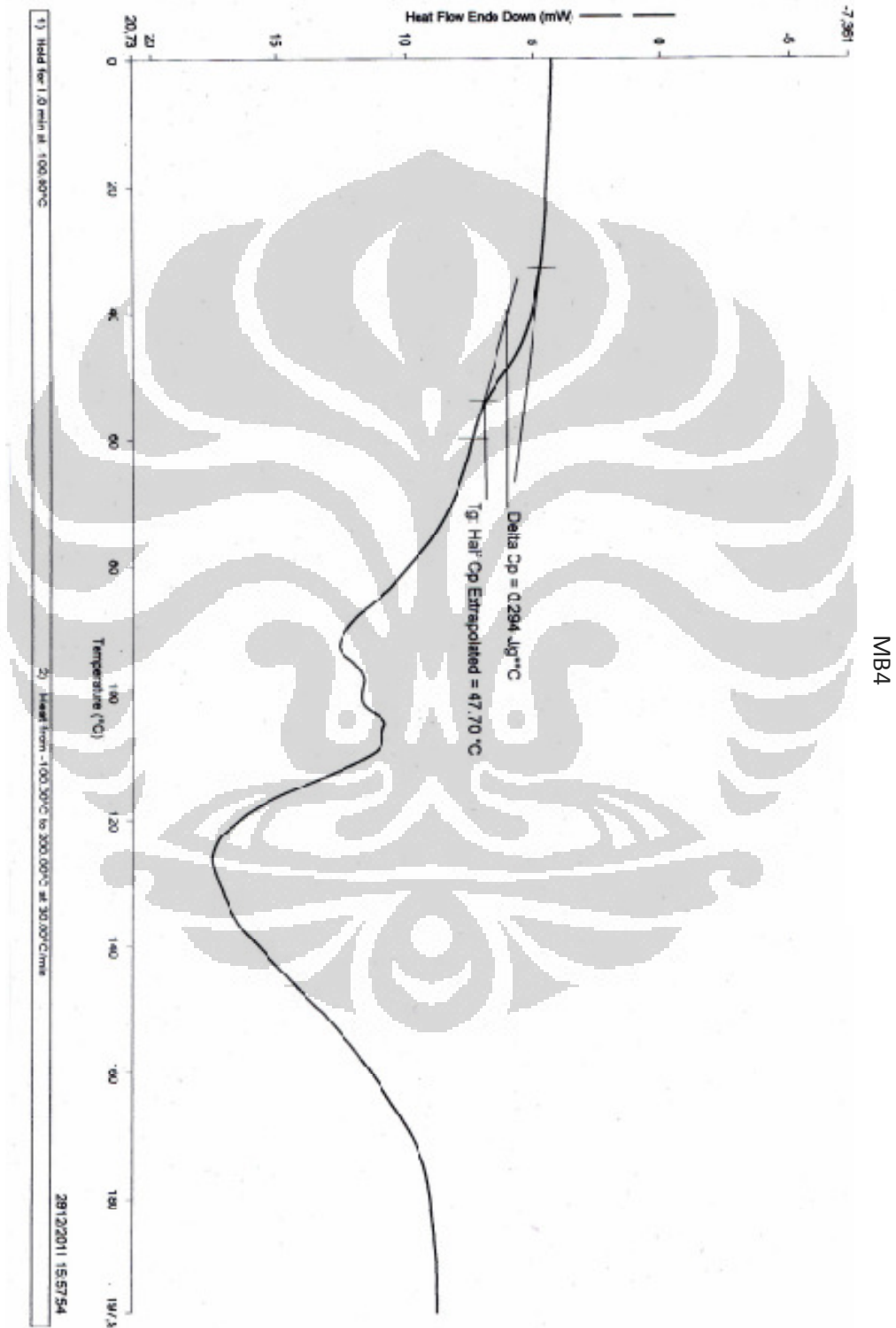
(Lanjutan)



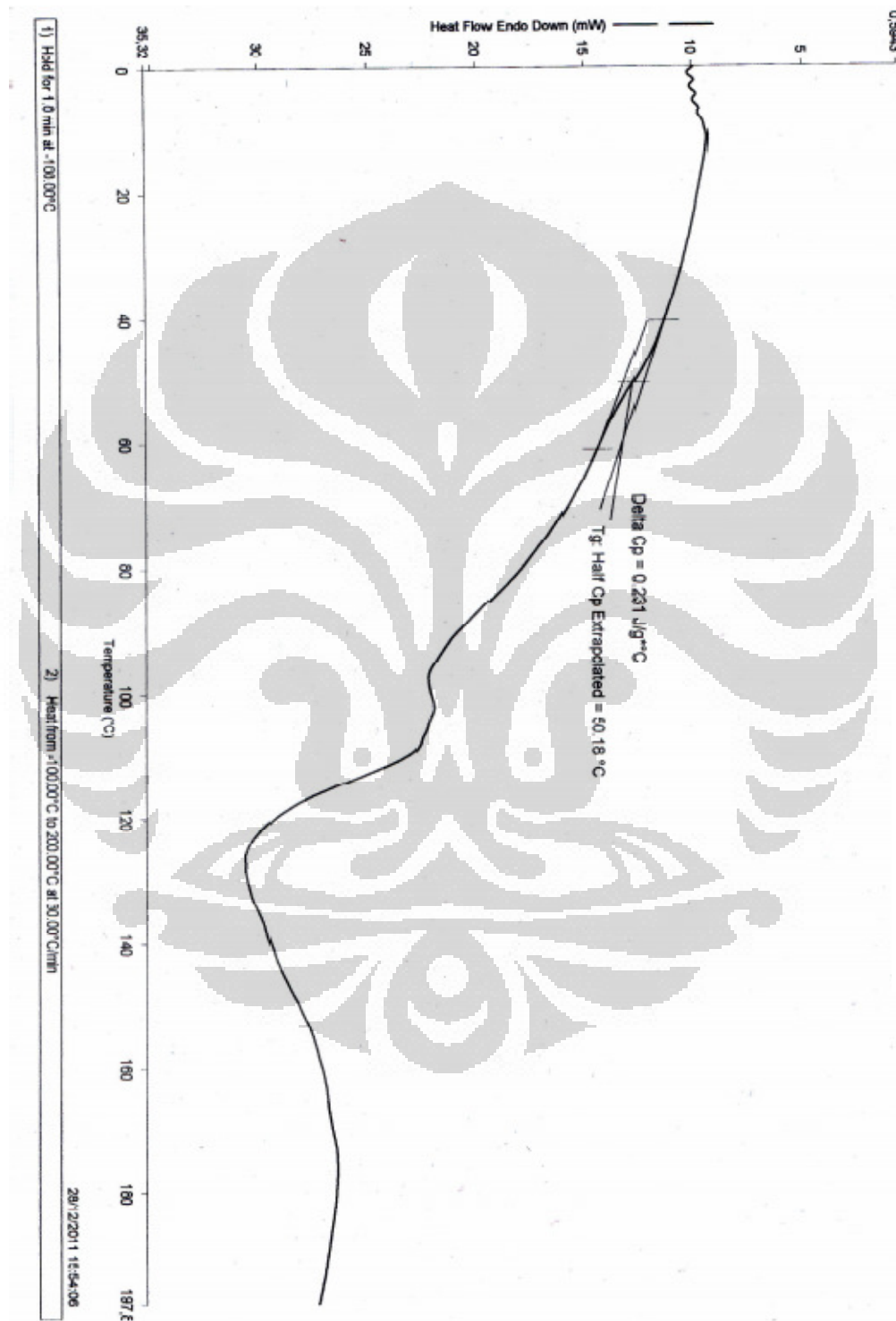
(Lanjutan)



Lampiran 5 Termogram DSC untuk karakterisasi *masterbatch/GR* (MB4-MB6)



(Lanjutan)



MBS

(Lanjutan)

