

KARAKTERISTIK MEKANIK, TERMAL DAN MORFOLOGI FILM POLIVINIL ALKOHOL DENGAN PENAMBAHAN NANOPARTIKEL ZNO DAN ASAM STEARAT UNTUK KEMASAN MULTILAYER

Vega Yoesepa Pamela¹, Rizal Syarieff¹, Evi Savitri Iriani², Nugraha Edhi Suyatma¹

¹Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor – Bogor, Indonesia

²Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian

Jl. Tentara Pelajar No. 12, Kampus Penelitian Pertanian Cimanggu Bogor, Indonesia 16114

Email: vypamela@gmail.com

(Diterima 11-05-2016; Disetujui 17-08-2016)

ABSTRAK

PVA (polivinil alkohol) merupakan polimer biodegradable hidrofilik yang memiliki sifat dapat membentuk film dengan baik, larut dalam air, mudah dalam proses, tidak beracun, dan *biocompatible*. Sifat tersebut berguna dalam banyak aplikasi industri seperti agen pelapis, perekat dan sebagai komponen dari film kemasan yang fleksibel. Secara umum penggabungan nanopartikel ZnO dalam matriks polivinil alkohol dapat meningkatkan sifat mekanik dan termal sehingga memudahkan aplikasinya dalam proses yang melibatkan panas. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan formulasi optimum menghasilkan biofilm nanokomposit berbasis polivinil alkohol dengan penambahan nanopartikel ZnO dan asam stearat. Percobaan dilakukan dengan mencampurkan larutan PVA dengan berbagai konsentrasi nanopartikel ZnO dan asam stearat. Karakterisasi meliputi kuat tarik, elongasi, termal, morfologi dan kristalinitas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan 3.4% nanopartikel ZnO dan 6.6% asam stearat dapat meningkatkan kuat tarik, menurunkan elongasi, kristalinitas dan sifat termal dari film bionanokomposit yang dihasilkan.

Kata kunci: polivinil alkohol, nanopartikel ZnO, asam stearat, sifat mekanik

ABSTRACT

Vega Yoesepa Pamela, Rizal Syarieff, Evi Savitri Iriani, Nugraha Edhi Suyatma. 2016. Mechanical, Thermal and Morphology Characteristics of Polyvinyl Alcohol Films with Addition ZnO Nanoparticles and Stearic Acid for Multilayer Packaging.

PVA (polyvinyl alcohol) is a biodegradable polymer which have hydrophilic properties and can form a film with good, water soluble, easy to process, non-toxic, and biocompatible. These properties are useful in many industrial applications such as coating agents, adhesives and as a component of flexible packaging films. In general, the incorporation of ZnO nanoparticles in a matrix of polyvinyl alcohol can increase the mechanical and thermal properties so as to facilitate its application in processes involving heat. The purpose of this study was to determine the optimum formulation to produce biofilm-based nanocomposite polyvinyl alcohol with the addition of ZnO nanoparticles and stearic acid. Experiments carried out by mixing a solution of PVA with varying concentrations of nanoparticle ZnO and stearic acid. Characterization include tensile strength, elongation, thermal, morphology and crystallinity. The results showed that the addition of ZnO nanoparticles 3.4% and 6.6% stearic acid can improve tensile strength, lower elongation, crystallinity and thermal properties of films produced bionanocomposite.

Key words: polyvinyl alcohol, ZnO nanoparticles, stearic acid, mechanical properties

PENDAHULUAN

Nanokomposit polimer terdiri dari partikel nanometrik yang tersebar dalam matriks polimer. Penggabungan sejumlah kecil filler berukuran nanometer dapat menghasilkan komposit dengan sifat yang lebih baik untuk aplikasi industri dan teknologi¹. Bahan kemasan berbasis biopolimer belum banyak digunakan dalam industri kemasan, terutama karena sifat mekanik yang kurang baik. Salah satu cara untuk mengatasi

kekurangan tersebut adalah mengkombinasikannya dengan bahan lain atau *filler*. Penelitian terkini menunjukkan bahwa pencampuran yang homogen antara polimer dengan berbagai jenis bahan pengisi yang berukuran nano akan menghasilkan perbaikan pada sifat fisik, mekanik, *barrier*², dan sifat termal jika dibandingkan dengan yang berukuran mikro³. Salah satu biopolimer yang banyak dipelajari secara intensif adalah PVA (polivinil alkohol) karena sifatnya yang dapat membentuk film dengan baik, larut dalam air, mudah dalam proses, tidak beracun, *biocompatible* dan *biodegradable*⁴.

Secara umum penggabungan nanopartikel ZnO dalam matriks polivinil alkohol dapat memodifikasi sifat listrik, mekanik dan optik⁵. Nanopartikel ZnO memiliki sifat yang menarik terutama di industri kemasan makanan karena memiliki sifat antimikroba⁶, memiliki luas permukaan yang besar terhadap rasio volume, mengubah secara kimia sifat fisik, meningkatkan reaktivitas permukaan, sifat termal, mekanik dan listrik yang unik, stabil terhadap panas dan tercatat aman (GRASS) oleh *Food and Drug Administration*^{7,8}.

PVA telah diteliti secara luas sebagai matriks untuk berbagai jenis filler nano seperti, tanah liat, titanium oksida, nanotube karbon, seng oksida dan telah banyak digunakan dalam banyak aplikasi seperti pelapis kertas, medis, kosmetik, makanan dan film yang larut dalam air untuk industri kemasan. Aplikasi ini merangsang minat dalam meningkatkan sifat termal, mekanik dan penghalang film nanokomposit³. Komoditi atau produk pangan memiliki bentuk yang beragam, sehingga mengharuskan kemasan yang cukup fleksibel untuk dapat menyesuaikan bentuk dengan produk terkemas. Asam lemak menawarkan sifat yang baik terhadap peningkatan fleksibilitas karena memiliki efek seperti plastisizer⁹. Kelebihan dan kekurangan dari penambahan asam lemak stearat serta nanopartikel ZnO dapat mempengaruhi sifat film yang dihasilkan, nanopartikel ZnO dapat mengalami aglomerasi jika penambahannya tidak tepat, asam lemak stearat dapat menyebabkan struktur yang rigid dan diskontinuitas sehingga bertanggungjawab terhadap penurunan fleksibilitas film¹⁰. Oleh karena itu, perlu diketahui kombinasi konsentrasi optimum dari penambahan kedua bahan tersebut.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui formulasi yang optimum dalam pembuatan film bionanokomposit berbasis polivinil alkohol dengan penambahan nanopartikel ZnO dan asam stearat. Serta melihat karakteristik film yang dihasilkan seperti kuat tarik, elongasi, kristalinitas, sifat termal dan sifat morfologi.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan utama yang digunakan adalah polivinil alkohol komersial jenis 17K yang diperoleh dari PT. Atlantic Intraco Surabaya, materi anorganik nanopartikel seng oksida (ZnO) yang diperoleh dari China dengan ukuran 300 nm, dan asam lemak stearat (serbuk) komersial yang diperoleh dari *Bratachem*, aquades. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Zeiss EVO M10 Inggris), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)-60 (Malvern Inggris), *X-ray Diffraction* (XRD) (Bruker

D8 Germany), UTMA Comten Industries, *Particle Size Analyzer* (PSA) (Malvern Inggris), dan alat pendukung lainnya.

Metode Penelitian

Pembuatan Film Bionanokomposit

Proses pembuatan bionanokomposit film dilakukan dengan metode *solvent casting* dengan memodifikasi metode yang dikembangkan oleh Chandrakala *et al*⁴. Penelitian diawali dengan melarutkan 5 g polivinil alkohol dalam 95 g aquades dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 120°C selama ± 30 menit dengan kecepatan pengadukan 500rpm. Kemudian larutan PVA tersebut dicampurkan dengan nanopartikel ZnO yang telah dilakukan sonikasi 30 menit serta asam stearat dan tween 80 (2% b/b asam stearat) yang telah dilelehkan terlebih dahulu pada suhu 70-80°C. Kemudian dilakukan pencetakan dan dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 40-45 °C selama ± 3 jam, film yang sudah mengering disimpan di aluminium foil dan dimasukkan ke desikator pada RH yang distabilkan (75%) dengan silica gel sebelum analisis.

Analisis Sifat Mekanik¹¹

Analisis sifat mekanik (ASTM 2009) menggunakan UTM untuk mengetahui kuat tarik (*tensile strenght*), dan *elongation at break*. Film selebar 2 cm dan panjang 7cm diukur ketebalannya dengan menggunakan jangka sorong kemudian dimasukkan ke grip pengunci. Alat kemudian dijalankan dan dihentikan ketika film tepat putus dan dapat diketahui gaya tarik ketika film putus. Nilai elongasi dicari dengan membagi panjang akhir dengan panjang awal lalu dikalikan 100 persen. Nilai kuat tarik dihitung dengan membagi nilai gaya tarik yang dihasilkan ketika nilai putus dibagi dengan luas film.

$$\text{Elongasi} = \frac{(L2-L1)}{L1} \times 100\%$$

$$L1$$

L1 = panjang awal film (m)

L2 = panjang film ketika putus (m)

$$\text{Kuat Tarik} = \frac{N}{A}$$

$$A$$

N = gaya saat film putus (Newton)

A = luas penampang samping, lebar x tebal film (mm²)

Analisis Kristalinitas¹²

Analisis kristalinitas menggunakan XRD. Sampel dipotong-potong dengan diameter 4cm dan analisis dengan menggunakan radiasi $K\alpha$ Cu ($\lambda=1,54060$) dibawah kondisi operasional pada tegangan 40 kV dan daya paparan sinar 30 mA. Dengan kecepatan pemindahan $1^\circ/\text{menit}$

Analisis Sifat Termal¹²

Analisis sifat termal dengan menggunakan DSC. Sampel ditempatkan pada DSC pan sebanyak 5-10 mg. Analisa dilakukan dengan pemanasan sampel pada suhu 50-250 °C dengan kecepatan pemanasan 5 °C/menit pada atmosfer nitrogen. Pan kosong digunakan sebagai referensi.

Analisis Sifat Morfologi

Analisis struktur morfologi dengan menggunakan SEM. Sampel dipotong kecil (2mm x 2mm) dan dipasang pada penampang visualisasi perunggu dengan menggunakan *double-site tape*. Permukaan sampel dilapisi dengan lapisan emas tipis pada kondisi *sputter time* 60 detik dan *sputter current* 20 mA. Sampel dimasukkan ke dalam alat SEM dan gambar permukaannya diambil menggunakan detector SE (*Secondary Electron*), WD (*Working Distance*) 11,5-12 mm dan EHT (*Extra High Tension*) 11,0 Kv

Analisis Statistik

Analisis statistik yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan *Response Surface Methodology* (RSM) dan memanfaatkan piranti lunak *Design Expert 7*[®]

dengan metode *mixture experiments* desain *D-optimal*. Analisis RSM digunakan untuk mengetahui pengaruh faktor nanopartikel ZnO dan asam stearat terhadap respon kuat tarik, elongasi, kristalinitas, mekanik, dan struktur morfologi untuk mendapatkan model yang signifikan. Hasil keluaran program dapat dilihat pada Tabel 1.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kuat Tarik

Uji kuat tarik sangat penting untuk mengetahui sifat fisik dan ketahanan. Secara umum kuat tarik akan meningkat seiring bertambahnya panjang rantai dan ikatan silang pada polimer. Kuat tarik yang tinggi umumnya diperlukan untuk diaplikasikan secara luas. Model polinomial yang terpilih sebagai hasil analisis respon kuat tarik oleh piranti lunak *Design Expert 7.0*© adalah kuadratik. Model yang dihasilkan signifikan (p-value <0,05) dengan ketidaksesuaian tidak signifikan.

Nilai R^2 disesuaikan dan R^2 diprediksi menunjukkan bahwa model dapat merepresentasikan data aktual dan data prediksi masing-masing 59,38% dan 43,70%. Presisi adekuat untuk respon kuat tarik adalah 6,326, lebih besar dari 4. Sehingga secara keseluruhan model untuk respon kuat tarik memenuhi syarat model yang baik. Persamaan aktual untuk respon kuat tarik:

$$(\text{Kuat tarik} = +18,1476A - 2,0653B - 1,8102AB \dots \dots \dots (1))$$

Persamaan diatas dan data aktual yang dirangkum pada Tabel 2 menunjukkan peningkatan kuat tarik akan meningkat seiring dengan meningkatnya nanopartikel ZnO (A). Peningkatan nilai kuat tarik akan menurun

Tabel 1. Kombinasi Formulasi Nanopartikel ZnO dan Asam Stearat dalam Desain RSM

Table 1. Combination Formulation of Nanoparticles of ZnO and Stearic Acid in the Design of RSM

Std (urutan perlakuan)	Nanopartikel ZnO/ ZnO nanoparticle (%b/b)	Asam Stearat/ Stearic acid (%b/b)
1	4,0	6,0
2	0,0	10,0
3	2,0	8,0
4	30	7,0
5	1,0	9,0
6	0,5	9,5
7	3,5	6,5
8	1,5	8,5
9	0,0	10,0
10	4,0	6,0
11	2,0	8,0
12	0,0	10,0
13	4,0	6,0

seiring dengan meningkatnya asam stearat (B), interaksi asam stearat dan nanopartikel ZnO (AB).

Berdasarkan Gambar 1, terlihat bahwa meningkatnya nanopartikel ZnO, diiringi dengan meningkatnya nilai kuat tarik. Nanopartikel ZnO sangat mempengaruhi peningkatan nilai kuat tarik, hal ini disebabkan interaksi antarmuka yang baik antara matriks dengan nanopartikel ZnO, sehingga membatasi pergerakan dari matriks dan menjadikannya lebih kaku. Penelitian serupa juga dilaporkan oleh Yu *et al*¹³ untuk film *glycerol pea starch* dan Vincentini *et al*¹⁴ untuk film kitosan. Meningkatnya respon kuat tarik dari film dengan adanya nanopartikel

ZnO karena *filler* berukuran nano memiliki tensile strength yang lebih tinggi karena dengan ukurannya yang lebih kecil dapat terdispersi secara lebih homogen dan mampu berikatan dengan lebih kuat bersama molekul matriks polimernya yakni PVA¹⁵. Kehomogenan partikel didapat karena dilakukan ultrasonikasi pada nanopartikel ZnO

Sebaliknya, seiring dengan meningkatnya konsentrasi asam stearat, nilai kuat tarik semakin menurun. Hal ini disebabkan keberadaan substansi hidrofobik dapat membentuk struktur diskontinuitas yang bertanggung jawab terhadap penurunan kuat tarik¹⁰.

Tabel 2. Karakteristik Fisik Film Bionanokomposit PVA

Table 2. Physical characteristics of Bionanocomposite PVA Film

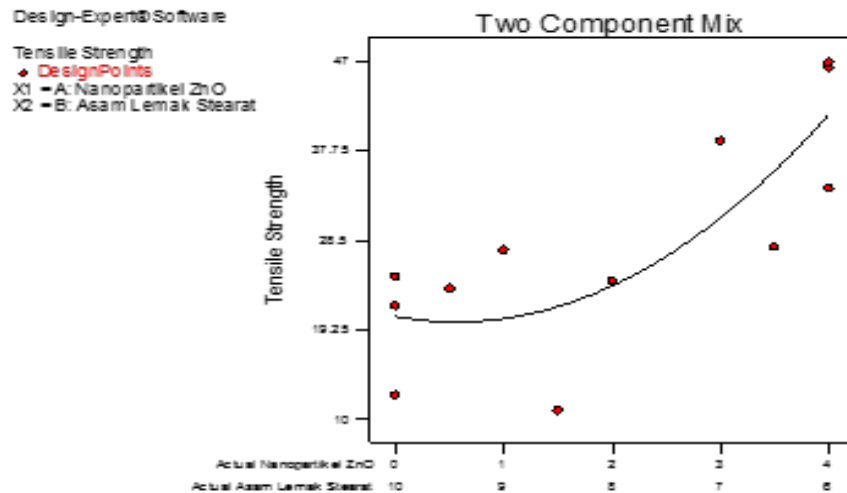
Perlakuan/ Treatment		Respon/ Response				
Nanopartikel ZnO/ ZnO Nanoparticle (%)	Asam Stearat/ Stearic Acid (%)	Kuat Tarik/ Tensile strength (MPa)	Elongasi/ Elongation (%)	Kristalinitas/ Crystallinity (%)	Titik leleh/ Melting point (°C)	Entalpi/ Entalphi (J/g)
0,0	10,0	12,516	291,03	55,0	219,67	45,948
0,0	10,0	21,714	337,38	50,8	218,45	46,303
0,0	10,0	24,772	362,08	50,1	218,22	46,499
0,5	9,5	23,500	261,27	46,7	220,10	48,499
1,0	9,0	27,513	252,21	48,2	220,92	48,382
1,5	8,5	10,914	212,80	51,6	223,12	55,484
2,0	8,0	24,286	174,45	41,9	222,88	50,609
2,0	8,0	24,329	202,92	42,3	222,40	50,535
3,0	7,0	38,754	162,34	44,0	224,42	62,285
3,5	6,5	27,767	155,98	45,9	226,64	64,778
4,0	6,0	33,854	53,41	52,6	227,50	72,841
4,0	6,0	46,333	105,28	55,0	228,18	68,140
4,0	6,0	46,857	143,99	52,2	229,14	70,118

Elongasi

Elongasi merupakan perpanjangan film dari awal ditarik sampai film tepat putus. Persen elongasi dari film harus disesuaikan dengan tujuan aplikasinya. Model polinomial yang terpilih sebagai hasil analisis respon elongasi oleh piranti lunak *Design Expert 7.0*[®] adalah kubik, sesuai yang disarankan. Model yang dihasilkan signifikan dengan p-value <0,05 dengan ketidaksesuaian tidak signifikan.

Nilai R² disesuaikan dan R² diprediksi menunjukkan bahwa model dapat merepresentasikan data aktual dan data prediksi hingga 89.14% dan 82.78%. Presisi adekuat untuk respon elongasi adalah 13.813, lebih besar dari 4. Sehingga secara keseluruhan model untuk respon elongasi memenuhi syarat model yang baik. Persamaan aktual untuk respon elongasi:

$$\text{Elongasi} = -347,5627A + 32,9717B + 61,3867AB + 3,7039 AB(A-B) \dots \dots \dots (2)$$

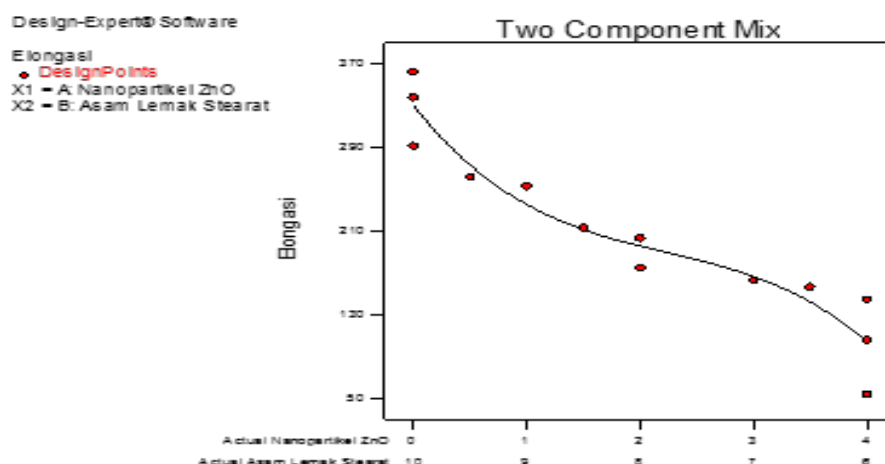


Gambar 1. Kuat tarik film bionanokomposit pada berbagai kombinasi konsentrasi nanopartikel ZnO dan asam stearat
 Figure 1. Tensile strength of bionanocomposite films on various combinations concentration of ZnO nanoparticles and stearic acid

Persamaan diatas dan data aktual pada Tabel 2 menunjukkan nilai elongasi akan meningkat seiring dengan meningkatnya asam stearat (B), interaksi antara asam stearat dan nanopartikel ZnO (AB), interaksi nanopartikel ZnO, asam stearat dan selisih keduanya (AB(A-B)). Peningkatan nilai elongasi akan menurun seiring dengan meningkatnya nanopartikel ZnO (A).

Berdasarkan Gambar 2, terlihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi asam stearat, nilai elongasi bergerak kearah yang lebih tinggi. Keberadaan asam stearat

sangat mempengaruhi nilai elongasi film yang dihasilkan, hal ini disebabkan karena asam stearat dapat memberikan efek *plasticizing* terhadap film bionanokomposit. Efek *plasticizing* ini dapat melemahkan gaya intermolekul antara rantai polimer yang berdekatan, sehingga fleksibilitas dan ekstensibilitas film meningkat¹⁶. Menurut Colla *et al*¹⁶, efek *plasticizing* ini dapat melemahkan gaya intermolekul antara rantai polimer yang berdekatan, sehingga fleksibilitas dan ekstensibilitas film meningkat pada waktu yang sama.



Gambar 2. Elongasi film bionanokomposit pada berbagai kombinasi konsentrasi nanopartikel ZnO dan asam stearat
 Figure 2. Elongation of bionanocomposite films on various combinations concentration of ZnO nanoparticles and stearic acid

Dengan cara ini, film-film yang dihasilkan mengalami penurunan pada kuat tarik dengan *plastisizer* dengan jumlah yang banyak, disisi lain film-film tersebut memiliki fleksibilitas yang lebih tinggi pada kondisi ini dan menghasilkan elongasi yang tinggi sebelum putus. Fleksibilitas yang tinggi diharapkan dapat mendukung aplikasi film dalam menyesuaikan bentuk produk terkemas. Nanopartikel ZnO tidak memberikan efek positif terhadap nilai elongasi, hal ini disebabkan karena nanopartikel ZnO berinteraksi kuat dengan matriks sehingga tidak berpengaruh terhadap fleksibilitas mereka¹⁷. Nanopartikel ZnO dan matriks berinteraksi secara kimia, dengan ikatan antara O pada sengkoksida dan OH pada PVA.

Kristalinitas

Pengukuran *X-Ray Diffraction* ditujukan untuk melihat struktur kristalinitas film kontrol PVA dan film nanokomposit PVA, nanopartikel ZnO dan asam stearat. Kristalinitas polimer ditandai dengan derajat kristalinitas, mulai dari nol untuk polimer sepenuhnya amorf sampai satu untuk polimer yang sepenuhnya kristalin. Model polinomial yang terpilih sebagai hasil analisis respon kristalinitas adalah kuadratik, sesuai yang disarankan. Model yang dihasilkan signifikan dengan ketidaksesuaian tidak signifikan. Nilai R^2 disesuaikan dan R^2 diprediksi menunjukkan bahwa model dapat merepresentasikan data aktual dan data prediksi hingga 50,0% dan 32,64%. Presisi adekuat untuk respon kristalinitas adalah 5,360, lebih besar dari 4. Sehingga secara keseluruhan model untuk respon kristalinitas memenuhi syarat model yang baik.

Difraktogram film bionanokomposit PVA, nanopartikel ZnO dan asam stearat pada gambar 9 (a)

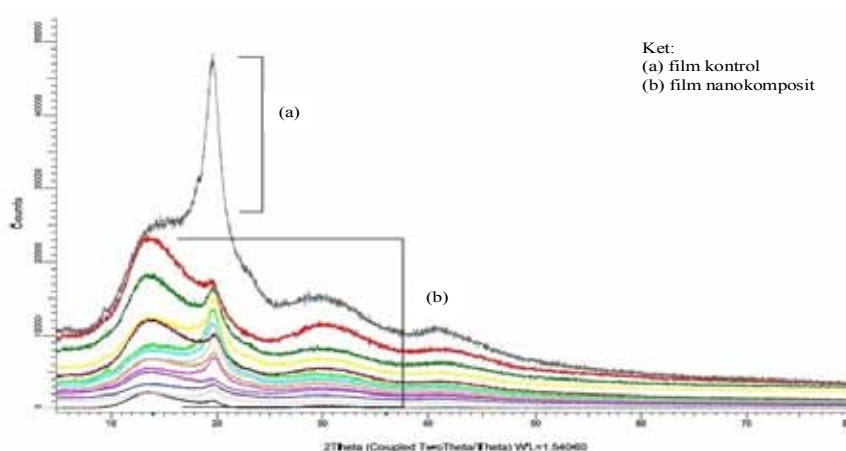
memperlihatkan satu puncak yang tajam pada daerah 2θ sekitar $19,4^\circ$, hal ini sesuai dengan penelitian Yun *et al.* (2008)¹⁸ bahwa difraktogram film PVA menunjukkan puncak yang tajam pada $2\theta = 19,4^\circ$. Difraktogram pada $2\theta = 19,4^\circ$ tersebut, sesuai dengan (101) kristal murni PVA yang mengindikasikan bahwa PVA bersifat kristalin. Sifat kristalin dari PVA murni hasil dari interaksi intermolekul antara PVA dengan jaringan polimer¹⁹.

Persamaan aktual untuk kristalinitas:

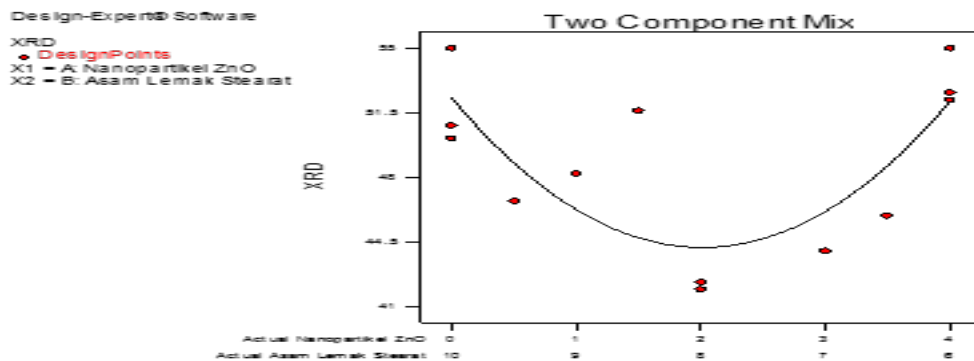
$$\text{XRD} = +17,2543A + 5,2302B - 2,0097AB \dots \dots \dots (3)$$

Persamaan diatas dan data aktual yang disajikan pada Tabel 2 menunjukkan pengaruh yang signifikan dari nanopartikel ZnO dan asam stearat. Inkorporasi masing-masing baik nanopartikel ZnO dan asam stearat dapat meningkatkan nilai kristalinitas (Gambar 4), hal ini disebabkan nanopartikel ZnO yang bersifat kristalin dan asam stearat yang akan membentuk kristal pada kisi kristalnya sendiri¹⁹.

Kandungan kristalin pada umumnya berpengaruh terhadap respon kuat tarik. Proporsi kristalin yang semakin tinggi, akan meningkatkan nilai kuat tarik pada film yang dihasilkan seiring dengan meningkatnya inkorporasi nanopartikel ZnO. Adanya interaksi antara nanopartikel ZnO dan asam stearat menjadikan hasil kristalinitas yang menurun (Gambar 3b), hal ini diduga karena pengaruh yang besar dari asam stearat yang memiliki efek *plastisizing* saat mengalami interaksi didalam matriks polimer. Saat interaksi di dalam matriks film, terjadi pengurangan proporsi dari kristalin dan amorfous yang menyiratkan kandungan fase amorf yang lebih besar dan bertanggungjawab terhadap penurunan kristalinitas saat interaksi di dalam matriks.



Gambar 3. Pola Difraksi Sinar X Film Bionanokomposit PVA, Nanopartikel ZnO dan asam stearat
Figure 3. X-ray Diffraction Pattern PVA Bionanocomposite Films, ZnO Nanoparticles and Stearic Acid



Gambar 4. Kristalinitas film bionanokomposit pada berbagai kombinasi konsentrasi nanopartikel ZnO dan asam stearat
 Figure 4. Crystallinity of bionanocomposite films on various combinations concentration of ZnO nanoparticles and stearic acid

Sifat Termal

Sifat khas bahan polimer sangat berubah oleh perubahan suhu. Hal ini disebabkan apabila suhu berubah, pergerakan molekul karena suhu akan mengubah struktur (terutama struktur yang berdimensi besar. Model polinomial yang terpilih sebagai hasil analisis respon sifat termal (titik leleh dan entalpi) adalah kuadratik. Model yang dihasilkan signifikan dengan ketidaksesuaian tidak signifikan. Nilai R^2 disesuaikan dan R^2 diprediksi menunjukkan bahwa model dapat merepresentasikan data aktual dan data prediksi hingga 95,92% dan 94,07% untuk titik leleh, 97,11% dan 96,33% untuk entalpi. Presisi adekuat untuk respon sifat termal adalah 25,211 untuk titik leleh, 27,884 untuk entalpi, lebih besar dari 4. Sehingga secara keseluruhan model untuk respon sifat termal memenuhi syarat model yang baik.

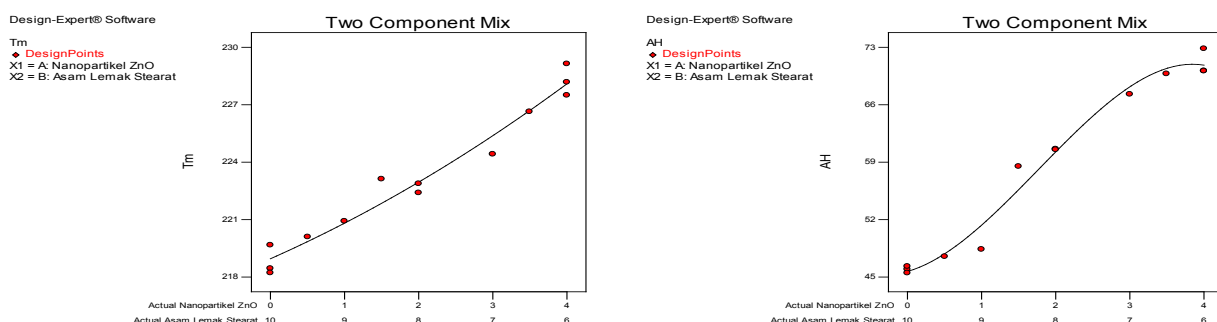
$$\text{Titik leleh} = +25,0277A + 21,8954B - 0,1414AB \dots \dots \dots (4)$$

$$\text{Entalpi} = +25,0277 + 21,895B - 0,1414AB \dots \dots \dots (5)$$

Persamaan diatas serta Gambar 5 untuk respon sifat termal menunjukkan penurunan nilai titik leleh dan entalpi dengan meningkatnya asam stearat, dan

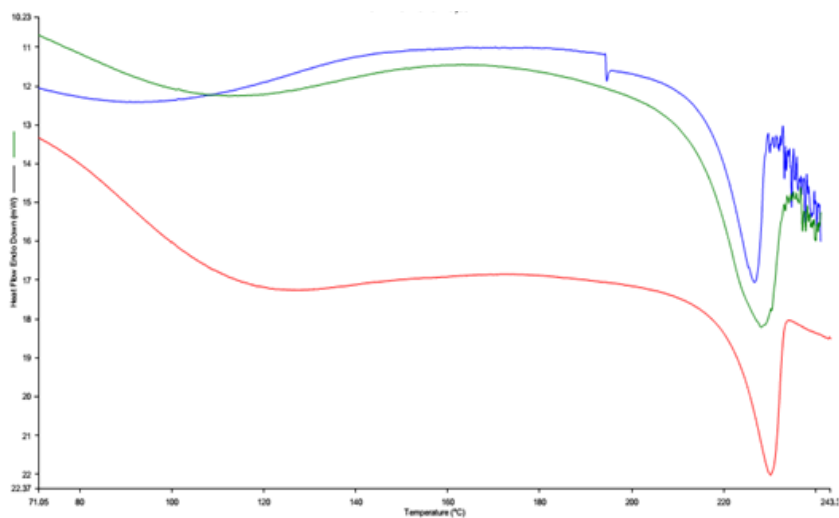
peningkatan dengan meningkatnya nanopartikel ZnO, nilai aktual dirangkum pada Tabel 2. Keberadaan nanopartikel ZnO dapat meningkatkan nilai titik leleh karena nanopartikel ZnO memiliki sifat semikristalin sehingga dapat berinteraksi kuat dengan matriks PVA, hal serupa juga dikemukakan oleh Chandrakala *et al*⁶.

Berdasarkan persamaan aktual yang diperoleh, nilai titik leleh meningkat dengan meningkatnya nanopartikel ZnO, asam stearat dan menurun dengan adanya interaksi asam stearat dan nanopartikel ZnO. Adanya asam stearat juga dapat meningkatkan nilai titik leleh, hal ini disebabkan karena sifatnya yang akan membentuk kristal pada kisi kristal sendiri saat terjadi pemisahan parsial akibat tidak bereaksinya sebagian asam lemak²⁰, peristiwa tersebut diduga berkontribusi terhadap peningkatan titik leleh. Interaksi nanopartikel ZnO dan asam stearat dapat menurunkan nilai titik leleh. Fenomena ini terjadi diduga karena saat interaksi, asam stearat mengambil pengaruh yang besar untuk penurunan nilai titik leleh maupun entalpi film, yang disebabkan karena efek *plastisizing*²⁰ mereka saat terjadi interaksi di dalam matriks film.



Gambar 5. Titik leleh (kiri) dan entalpi (kanan) film bionanokomposit pada berbagai kombinasi konsentrasi nanopartikel ZnO dan asam stearat

Figure 5. The melting point (left) and enthalpy (right) bionanocomposite films on various combinations of concentration of ZnO nanoparticles and stearic acid



Gambar 6. Termogram (a) kontrol (film PVA tanpa penambahan nanopartikel ZnO dan asam stearat); (b) 4% nanopartikel ZnO, 6% asam stearat; (c) 0% nanopartikel ZnO, 10% asam stearat

Figure 6. Thermogram (a) control; (b) 4% ZnO nanoparticles, 6% stearic acid; (c) 0% ZnO nanoparticles, 10% stearic acid

Adanya 2 puncak titik leleh (Gambar 6c) yang terlihat pada termogram diduga karena mencairnya asam lemak yang tak bereaksi yang mengkristal saat pendinginan¹⁴ dan juga dapat berhubungan dengan fraksi lemak yang melimpah, karena adanya transformasi polimorfik asam lemak, dari bentuk (puncak pertama endotermik) untuk membentuk (puncak kedua endotermik)²¹. Nilai transisi gelas pada penelitian ini tidak dapat teridentifikasi, menurut Ghanbarzadeh *et al.*²²; Ghanbarzadeh *et al.*²³; Chiumarelli *et al.*²¹, bahwa tidak terobservasinya transition glass pada termogram diduga karena perubahan kapasitas panas yang sangat rendah dalam transition glass.

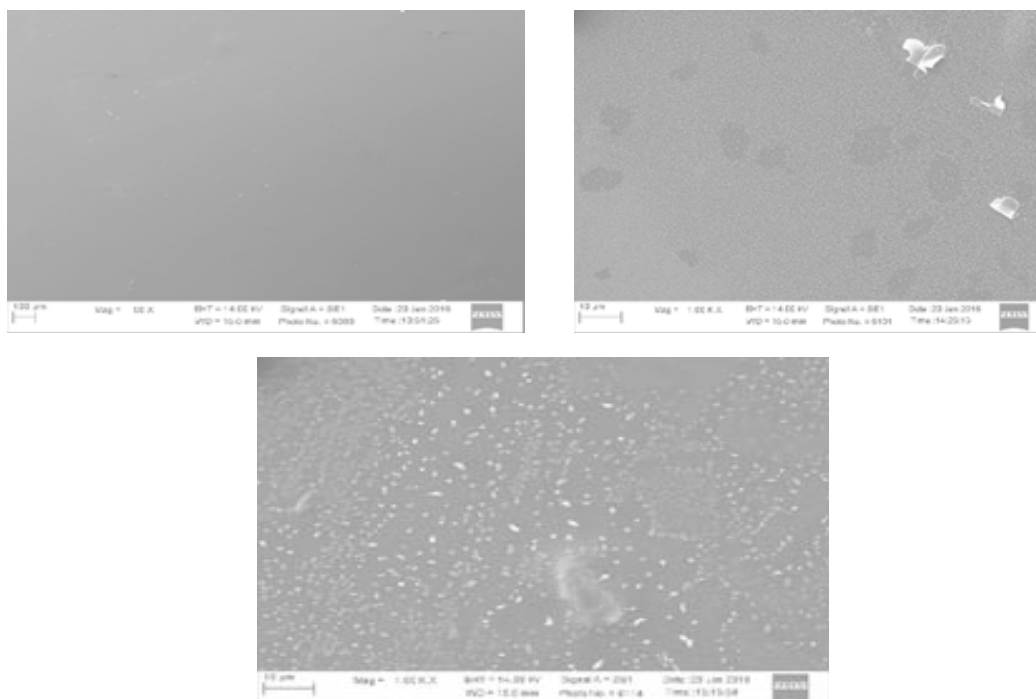
Berdasarkan Tabel 2, dapat dilihat bahwa meningkatnya nanopartikel ZnO secara umum meningkatkan kristalinitas, titik leleh dan entalpi. Sifat termal berkorelasi dengan kristalinitas, hal ini disebabkan karena dengan kristalinitas yang tinggi, butuh suhu dan energi yang lebih besar untuk mencapai titik lelehnya. Sehingga pada umumnya nilai kristalinitas yang tinggi memiliki nilai titik leleh dan entalpi yang tinggi pula yang diverifikasi pada persamaan aktual yang diperoleh dari respon kristalinitas dan sifat termal.

Sifat Morfologi

SEM memberikan informasi penting mengenai struktur mikro dari film dan interaksi antara komponen film. Hasil penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 7. Pada gambar tersebut, terlihat perbedaan antara film kontrol dan film yang ditambah dengan nanopartikel

ZnO dan asam lemak. Permukaan yang cukup halus dan seragam ditunjukkan pada film kontrol (Gambar 6a) tanpa penambahan perlakuan, hal ini sesuai dengan penelitian Seyed *et al.*⁹ yang menyatakan bahwa film LPSG (*lepidium perfoliatum seed gum*) memiliki struktur yang halus dan seragam dibandingkan dengan film LPSG dengan penambahan asam stearat dan asam palmitat. Film dengan penambahan asam stearat dan asam palmitat menghasilkan struktur film yang kasar dan tidak teratur terkait dengan pembentukan dua fase yaitu polimer dan lemak, serupa dengan film yang ditambahkan nanopartikel ZnO dan asam stearat. Hal ini disebabkan terjadinya *flocculation*, *coalescence* dan *creaming* dari lemak selama pengeringan sehingga mengubah struktur film.

Pada Gambar 6(b) juga terlihat adanya partikel kristal asam lemak yang tidak merata pada permukaan film. Hal ini dikaitkan dengan *creaming* dari tetesan lemak selama pengeringan yang menunjukkan ketidakstabilan dari struktur emulsi termasuk *flocculation* dan *coalescence* dari gelembung-gelembung komponen hidrofobik²⁰. Pada penelitian sebelumnya pada film SPC (*soy protein concentrate*) yang ditambahkan dengan asam stearat, struktur heterogen ini dapat berkontribusi dalam peningkatan kekeruhan (*opacity*) dan mengurangi permeabilitas terhadap uap air dari film, tetapi tetap tergantung pada ukuran dan distribusi dari fase terdispersi²⁴.



Gambar 6. Hasil SEM (a) kontrol (film PVA tanpa penambahan nanopartikel ZnO dan asam stearat); (b) 0% nanopartikel ZnO, 10% asam stearat; (c) 4% nanopartikel ZnO, 6% asam stearat

Figure 6. Results of SEM (a) control; (B) 0% ZnO nanoparticles, 10% stearic acid; (C) 4% ZnO nanoparticles, 6% stearic acid

Penguapan pelarut menyebabkan perubahan konsentrasi komponen dan viskositas emulsi fase cair, yang mengarah pada agregasi lemak dan creaming, sehingga mempengaruhi struktur bagian dalam dan permukaan film sehingga mempengaruhi sifat *barrier*, mekanik dan *opacity*^{24,21}.

Film dengan permukaan yang padat dan teratur, dengan distribusi lemak yang homogen dan tanpa retak serta pori-pori memberikan kontribusi terhadap sifat penghalang yang baik. Fitur seperti ini menghasilkan film dengan elongasi yang tinggi yang diverifikasi pada penelitian ini.

Sedangkan spot-spot putih pada Gambar 6(c) adalah *filler* nanopartikel ZnO (355 nm). Tampak hampir seragam hal ini serupa dengan penelitian sebelumnya pada film PVA yang menunjukkan nanopartikel ZnO terdispersi dengan seragam pada matriks film¹⁹.

Dispersi yang seragam dari yang diperlihatkan hasil SEM untuk film nanokomposit PVA menunjukkan bahwa ada adhesi yang baik antara pengisi berukuran nano dan matriks. Sesuai dengan penelitian Azizi *et al*¹⁷ yang menyatakan bahwa film CNC (*cellulose nanocrystals*)/ZnO dalam matriks PVA terdispersi secara seragam dan distribusi seragam dari *filler* berukuran nano dalam matriks memainkan peran penting dalam meningkatkan sifat mekanik. Adanya proses sonikasi terhadap nanopartikel ZnO ditujukan untuk mencegah terjadinya aglomerasi. Proses sonikasi menyebabkan

dispersi yang homogen dari *filler* ke dalam matriks dan afinitas yang baik antara *filler*-matriks sehingga menyebabkan menurunnya densitas dari defleksi retak dan meningkatkan *miscibility* fase polimer.

Setelah analisis secara individual dari respon yang diperoleh untuk sifat mekanik, termal dan kristalinitas, didefinisikan formula yang optimum yang mampu menyediakan ketahanan terhadap tekanan mekanik dan termal baik selama proses, penyimpanan dan distribusi produk terkemas. Berdasarkan analisis plot kontur dari masing-masing respon yang dipelajari dan model yang diperoleh, kondisi optimal didefinisikan sebagai berikut: konsentrasi nanopartikel ZnO 3,4%, asam stearat 6,6%.

KESIMPULAN

Penambahan bahan pengisi nanopartikel ZnO dan asam stearat mampu memperbaiki dari film PVA yaitu meningkatkan kuat tarik dan elongasi, meningkatkan kristalinitas dan meningkatkan karakteristik termal. Pengaruh yang lebih besar ditunjukkan oleh nanopartikel ZnO pada kuat tarik, elongasi, kristalinitas, titik leleh dan entalpi, sedangkan pengaruh besar dari asam stearat ditunjukkan pada respon elongasi, interaksi pada respon kristalinitas, titik leleh dan entalpi. Kondisi optimum yang diperoleh antara lain 3,4% nanopartikel ZnO dan 6,6% asam stearat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kegiatan penelitian ini didanai oleh Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pasca Panen Pertanian, sebagai salah satu proyek penelitian melalui DIPA 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- Mandal A, Chakrabarty D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013; 20:462-473.
- Kanmani P, Rhim J. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Journal of Carbohydrate Polymer*. 2014; 106 :190-199.
- Mallakpour S, Madani M. Transparent and thermally stable improved poly(vinyl alcohol)/Cloisite Na+/ZnO hybrid nanocomposite films: Fabrication, morphology and surface properties. *Journal of Progress in Organic Coatings*. 2012; 74: 520-525.
- Chandrakala HN, Ramaraj B, Shivakumaraiah, Lee JH, Siddaramaiah. Polyvinyl alcohol/carbon coated zinc oxide nanocomposites: Electrical, optical, structural and morphological characteristics. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 580: 392-400.
- Roy AS, Gupta S, Sindhu S, Parveen A, Ramamurthy PC. Dielectric properties of novel PVA/ZnO hybrid nanocomposite films. *Journal of Composite: Part B*. 2013; 47: 314-319.
- Espitia PJP, Nilda FFS, Teofilo RF, Jane SRC, Debora MV, Batista RA, Ferreira SO, Nelio JA, Medeiros EAA. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 2013; 94:199-208.
- FDA. Part 182-Substances generally recognized as safe [internet]. 2011 [diunduh tanggal 13 maret 2016]. Tersedia di: 13(2011);9http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=786-bafc6f6343634fbfs79fedca7061e1&rgn=div5&view=text&node=21:3.0.1.1.13&idno=21#21:3.0.1.1. Accessed 13.03.16. Available at: 13(2011);9http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text/text-idx?c=ecfr&sid=786-bafc6f6343634fbfs79fedca7061e1&rgn=div5&view=text&node=21:3.0.1.1.13&idno=21#21:3.0.1.1
- Sharon M, Choudhary AK, Kumar R. Nanotechnology in agricultural diseases and food safety. *Journal of Phytology*. 2010; 2(4):83-92.
- Seyedi S, Koocheki A, Mohebbi M, Zahedi Y. Improving the physical and moisture barrier properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum biodegradable film with stearic acid and palmitic acids. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015; 77:151-158.
- Cerqueira MA, Souza BWS, Teixeira JA, Vicente AA. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films-a comparative study. *Journal of Food Hydrocolloids*. 2012; 27: 175-184.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (D 882-09). Philadelphia, PA, USA; 2009.
- Iriani ES, Wahyuningsih K, Sunarti TC, Permana AW. Sintesis nanoselulosa dari serat nanas dan aplikasinya sebagai nanofiller pada film berbasis polivinil alkohol. *Jurnal Penelitian Pasca Panen Pertanian*. 2015; 12:11-19.
- Yu J, Yang J, Liu B, Ma X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethyl cellulose sodium nanocomposites. *Journal of Bioresource Technology*. 2009; 100(11): 284-2832.
- Vincentini DS, Smania A, Laranjeira MCM. Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizer. *Journal of Materials Science and Engineering C*. 2010; 30: 503-508.
- Cheng LH, Karim AA, Seow CC. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. *Journal of Food Chemistry*. 2008; 107: 411-418.
- Colla E, Sobral PJA, Menegalli FC. *Amaranthus cruentus* flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 2006; 54:6645-6653.
- Azizi S, Ahmad MB, Ibrahim NA, Hussein MZ, Namvar F. Cellulose nanocrystal/ZnO as a biofunctional reinforcing nanocomposite for poly(vinyl alcohol)/chitosan blend films: fabrication, characterization and properties. *International Journal OF Molecular Science*. 2014; 15:11040-11053.
- Caba K, Pena C, Ciannamea EM, Stefani PM, Mondragon I, Ruseckaite RA.. Characterization of soybean protein concentrate-stearic acid/palmitic acid blend edible films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 124:1796-1807. doi: 10.1002/app.35188.
- Chandrakala HN, Ramaraj B, Shivakumaraiah. The influence of zinc oxide-cerium oxide nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol films. *Journal of Material Science*. 2012; 47:8076-8084.
- Lee J, Bhattacharyya D, Eastal AJ, Metson JB. Properties of nano-ZnO/poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) composite thin films. *Journal of Current Applied Physics*. 2008; 8: 42-47.
- Chiumarelli M, Hubinger MD. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch,

- glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Journal of Food Hydrocolloids*. 2014; 38:20-27.
22. Ghanbarzadeh B, Almasi H., and Entezami AA. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2010; 11:697-702
23. Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011; 48:44-49
24. Jimenez A, Fabra M, Talens P, Chiralt A. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 2010; 82:585-593