

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Pengeringan Bahan Pewarna Alami

Pengeringan bahan pewarna alami dilakukan untuk menghilangkan kadar air pada sampel. Hasil dari pengeringan setelah berat bahan konstan selama tiga jam pengeringan disimpan dalam plastik tertutup rapat sebelum digunakan untuk ekstraksi. Pengeringan hingga berat konstan selama tiga jam pengeringan bertujuan sebagai standarisasi dan berat sampel adalah berat yang stabil. Selain itu, pengeringan hingga berat stabil ditetapkan dalam farmakop Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia (BPOM RI) untuk menjamin kualitas bahan. Hasil pengeringan bahan pewarna alami ditunjukkan pada **Lampiran 2**.

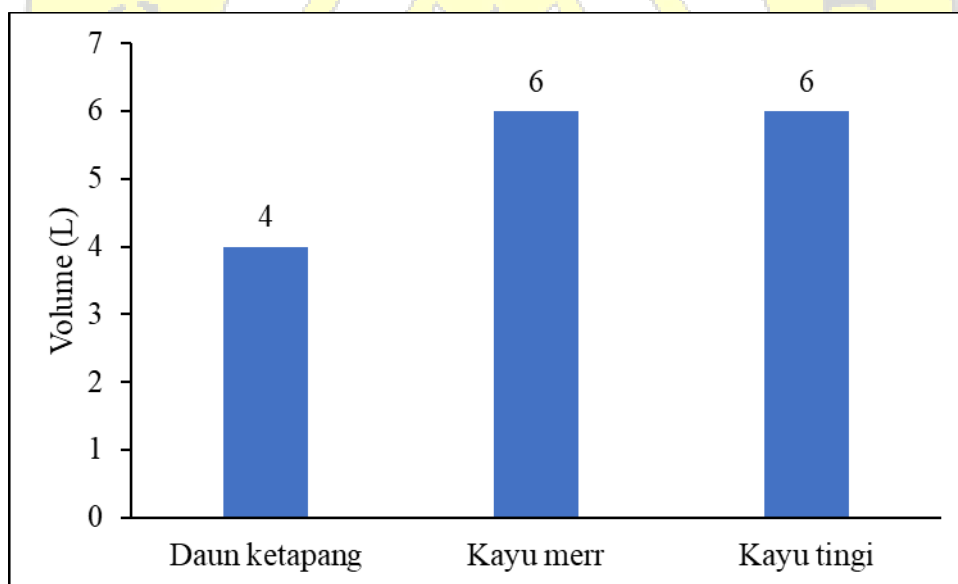
Kadar air dalam bahan alami sangat memengaruhi umur simpan dan kualitas bahan. Mikroorganisme seperti jamur dan bakteri membutuhkan air bebas untuk tumbuh dan berkembang biak. Kadar air di atas batas tertentu 20% sangat mendukung pertumbuhan mikroba. Penurunan kadar air hingga di bawah 20%, dapat menghambat aktivitas air yang diperlukan untuk perkembangbiakan mikroba, sehingga produk menjadi aman untuk disimpan dalam jangka waktu lama. Pengeringan dapat mencegah reaksi kimia karena kelembapan tinggi mempercepat reaksi degradasi kimia seperti oksidasi dan hidrolisis. Reaksi oksidasi air bertindak sebagai pelarut dan katalis yang mempercepat degradasi senyawa aktif dan senyawa penghasil warna yang dapat menyebabkan warna memudar atau berubah. Reaksi hidrolisis terjadi ketika air memecah ikatan kimia pada bahan sehingga terjadi degradasi senyawa. Oleh karena itu, pengeringan dapat memperpanjang umur simpan (Pal & Dubey, 2025)

4.2. Ekstraksi Zat Warna Alami

Sebelum ekstraksi bahan daun ketapang dihaluskan terlebih dahulu dengan menggunakan mesin penepung, akan tetapi untuk kayu merr, dan kayu tingi tidak dihaluskan menjadi tepung karena tekstur kayu yang keras. Bentuk dan ukuran dari masing-masing bahan adalah sebagai berikut, daun ketapang berbentuk serbuk, kayu merr dan kayu tingi berbentuk potongan dengan ukuran 1 cm. Bahan pewarna alami diekstrak dengan menggunakan pelarut air. Proses ekstraksi dilakukan

dengan menggunakan pelarut air dikarenakan sebagian besar komponen pewarna alami yang digunakan untuk membuat *lake-pigment* adalah molekul yang bersifat polar dan hidrofilik. Selain itu, air adalah pelarut alami yang paling efektif dan efisien untuk melarutkan dan mengekstrak senyawa-senyawa pewarna dari bahan baku. Setelah larut, air menjadi media yang ideal untuk reaksi pengendapan (presipitasi) antara pewarna terlarut dengan garam logam yang diperlukan untuk membentuk *lake-pigment*. Faktor lain alasan penggunaan pelarut air adalah aman, murah, dan ramah bagi lingkungan.

Bahan terlebih dahulu direndam selama 30 menit sebelum proses ekstraksi. Proses perendaman memastikan bahwa air memiliki waktu yang cukup untuk memasuki semua pori-pori dan celah bahan secara menyeluruh. Selama perendaman pada suhu kamar atau suhu awal, terjadi difusi pasif dan ekstraksi awal komponen pewarna yang paling mudah larut. Proses ini membantu melunakkan dinding sel dan membuka matriks bahan secara perlahan. Ketika proses perebusan dimulai, proses ekstraksi yang didukung oleh panas akan menjadi jauh lebih cepat dan lebih optimal karena air sudah berada di dalam sel.



Gambar 4.1 Volume hasil ekstraksi pewarna alami dari daun ketapang, kayu merr dan kayu tingi

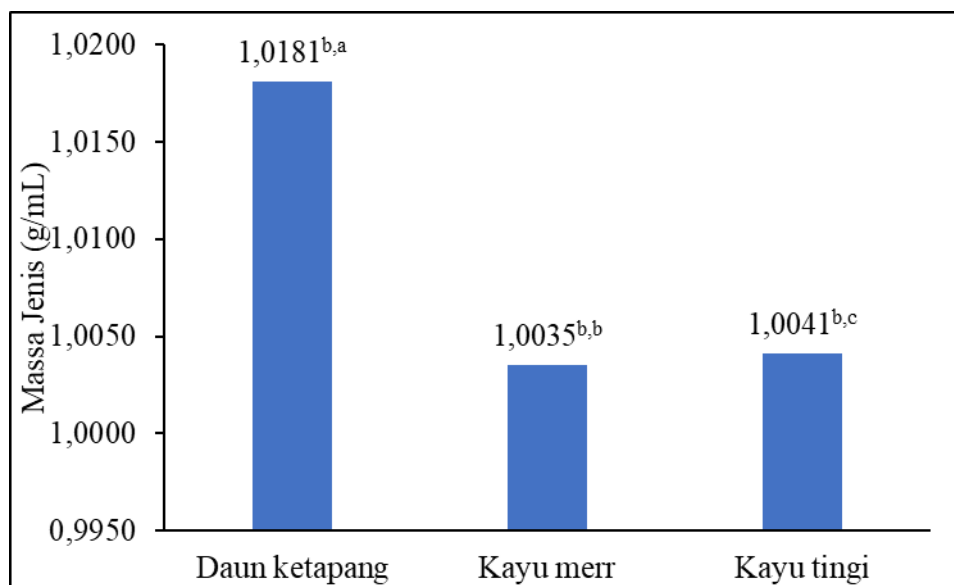
Hasil akhir ditunjukkan pada **Gambar 4.1**. Hasil ekstraksi didapatkan 4 L untuk daun ketapang dan 6 L untuk kayu merr dan kayu tingi. Hal tersebut disebabkan karena serbuk daun ketapang memiliki ukuran partikel yang sangat

kecil sehingga partikelnya saling berdekatan. Kondisi ini mengakibatkan massa menjadi sangat padat di bagian bawah panci dan menghambat aliran air selama pemanasan. Pada bahan kayu memiliki struktur yang lebih kaku dan meninggalkan ruang pori atau celah yang lebih besar di antara potongan-potongan tersebut di dalam panci. Ruang yang lebih besar memungkinkan air mengalir dan berdifusi lebih bebas di antara potongan-potongan kayu, memastikan volume air yang lebih besar dapat diambil sebagai ekstrak bebas setelah proses pemisahan selesai. Waktu proses ekstraksi pada tiap jenis ekstrak memakan waktu 60 menit. Waktu ekstraksi lebih cepat dikarenakan terjadi peningkatan tekanan menjadi 2 bar dan suhu menjadi 120 °C. Proses ekstraksi dengan ekstaktor dual sistem lebih cepat dibandingkan ekstraksi pewarna alami yang dilakukan oleh (Nintasari & Amaliyah, 2016) secara perebusan biasa dan (Firyanto, 2022) dengan menggunakan maserasi tanpa perebusan yang memakan waktu selama 3 hari.

4.3. Karakterisasi Ekstrak Pewarna Alami

4.3.1. Massa jenis ekstrak pewarna alami

Karakterisasi ekstrak pewarna alami yang pertama adalah mengukur massa jenis ekstrak (MJ). Massa jenis didefinisikan sebagai rasio kerapatan suatu zat terhadap kerapatan air murni pada suhu tertentu. Air murni memiliki massa jenis 1,000 g/mL pada suhu 4 °C atau 0,997 g/mL pada suhu ruang, penambahan padatan seperti senyawa pewarna, gula, tanin, atau senyawa aktif akan meningkatkan kerapatan sehingga meningkatkan massa jenis ekstrak. Massa jenis yang lebih tinggi menunjukkan bahwa ekstrak lebih pekat atau memiliki rendemen (*yield*) senyawa terlarut yang lebih tinggi per volume pelarut. Senyawa dengan berat molekul (BM) yang sangat tinggi seperti tanin akan berkontribusi lebih besar terhadap peningkatan massa jenis dibandingkan senyawa dengan BM rendah, pada konsentrasi yang sama (Nugroho *et al.*, 2020). Hasil pengukuran massa jenis ekstrak ditunjukkan pada **Gambar 4.2**.



Gambar 4.2 Massa jenis ekstrak daun ketapang, kayu merr, dan kayu tingi

Massa jenis tertinggi didapatkan pada ekstrak daun ketapang kemudian kayu tingi dan kayu merr. Hasil uji T satu sampel pada **Lampiran 4** dan **Gambar 4.2** ditunjukkan dengan huruf *b superscript* menunjukkan ketiga massa jenis ekstrak berbeda signifikan dengan massa jenis air ($.sig < 0,05$) yang menunjukkan bahwa ekstrak memiliki rendemen senyawa terlarut dan senyawa dengan berat molekul yang lebih tinggi sehingga massa jenis ekstrak berbeda dari pada massa jenis akuades (air). Hasil uji *one-way* ANOVA menunjukkan bahwa massa jenis ketiga ekstrak berbeda secara signifikan ($.sig < 0,05$). Uji *post hoc* ditunjukkan dengan a,b,c *superscript* yang berbeda pada tiap jenis ekstrak menunjukkan ketiga MJ ekstrak berbeda. Hal tersebut dipengaruhi oleh kandungan senyawa pada masing-masing ekstrak.

Perbedaan massa jenis ekstrak juga ditunjukkan pada hasil *screening* GC MS yang di tunjukan pada **Lampiran 7**. Kandungan Senyawa fenolik sederhana (*Pyrogallol/1,2,3-Benzenetriol*) dan gula sederhana (*L-Lactic acid, Glyceraldehyde, Dihydroxyacetone*) yang mengakibatkan MJ daun ketapang paling tinggi. Selain itu, tanin adalah polimer polifenol yang sangat besar, sangat polar, dan sangat larut dalam air sehingga MJ tertinggi di daun ketapang kemungkinan besar juga didorong oleh konsentrasi tinggi tanin. Ekstrak kayu tingi MJ menengah didukung oleh konsentrasi sangat tinggi dari *Floroglusinol*. Meskipun kaya akan

unit fenolik, ekstrak kayu tingi memiliki tidak terdeteksi gula sederhana dibandingkan daun ketapang, yang dapat sedikit menurunkan MJ-nya. Pada ekstrak kayu merr didominasi *Resorcinol* (1,3-Benzenediol, 36.38%). *Resorcinol* memiliki struktur yang lebih sederhana daripada *Floroglusinol* (dua -OH dibandingkan tiga -OH) sehingga MJ terendah disebabkan oleh komposisi yang didominasi oleh unit fenolik yang relatif lebih kecil dan lebih sederhana.

4.3.2. Uji kualitatif metabolit sekunder pewarna alami

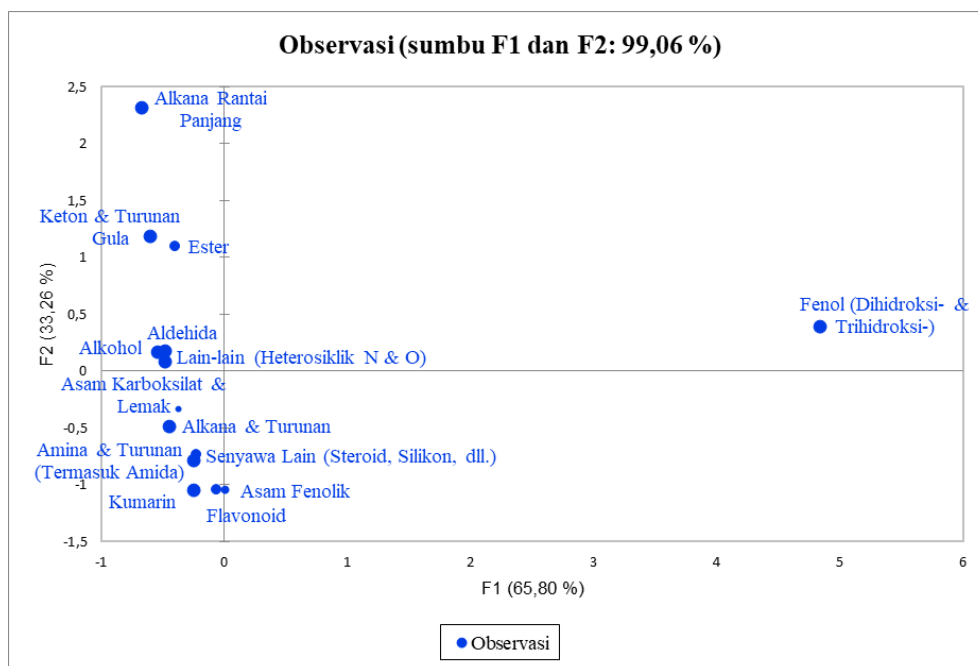
Karakterisasi ekstrak pewarna alami berikutnya adalah uji kualitatif metabolit sekunder. Uji ini bertujuan melakukan skrining awal terhadap ekstrak untuk mengidentifikasi keberadaan kelompok senyawa utama seperti alkaloid, flavonoid, dan tanin yang berperan dalam menghasilkan warna. Hasil uji fitokimia ditunjukkan pada **Tabel 4.1**. Ketiga ekstrak memiliki kandungan dari senyawa alkaloid, flavonoid, dan tanin yang berperan dalam menghasilkan warna. Hasil sesuai dengan penelitian sebelumnya (Marzuki *et al.*, 2022) pada daun ketapang, (Nuraida *et al.*, 2024) dengan ekstrak kayu merr dan (Paryanto *et al.*, 2021) ekstrak kayu tingi.

Tabel 4.1 Hasil uji fitokimia ekstrak daun ketapang, kayu merr, dan kayu tingi

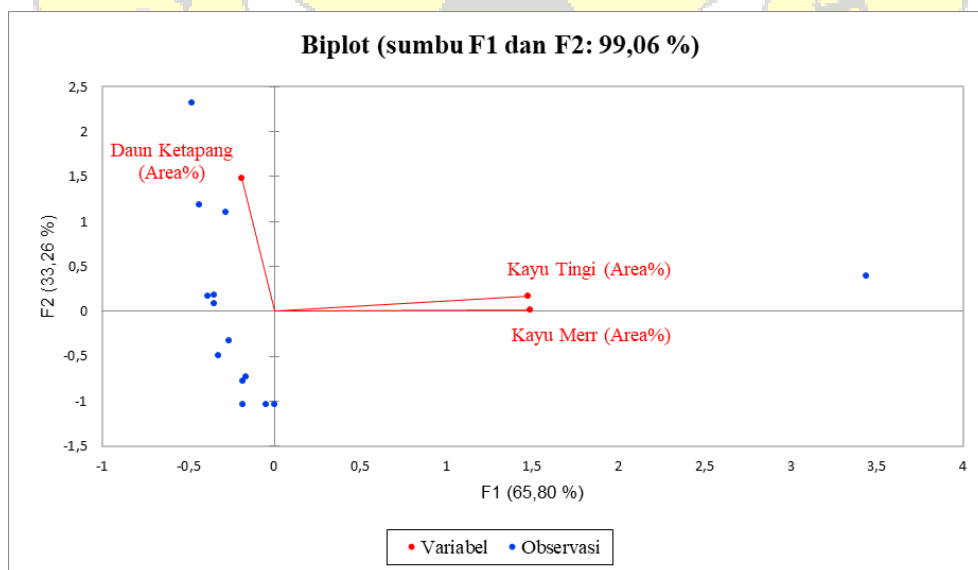
Ekstrak	Senyawa		
	Alkaloid	Flavonoid	Tanin
Daun ketapang	+	+	+
Kayu merr	+	+	+
Kayu tingi	+	+	+

4.3.3. Identifikasi senyawa pada pewarna alami

Karakterisasi ekstrak pewarna alami ketiga adalah identifikasi senyawa dengan menggunakan GC-MS. Sebelum dilakukan analisis dengan instrumen GC-MS ekstrak dipreparasi terlebih dahulu menggunakan *spray dryer* untuk menghilangkan pelarutnya. Hasil *spray dryer* berupa bubuk ekstrak ditunjukkan pada **Lampiran 6**, selanjutnya bubuk dilarutkan dengan metanol dan divortek hingga larut secara optimal dan disaring terlebih dahulu sebelum diinjeksikan ke dalam alat GC-MS. Hasil *screening* senyawa pada ekstrak pewarna alami ditunjukkan pada **Lampiran 7**. Hasil analisis PCA ekstrak ditunjukkan pada **Gambar 4.3** tentang Biplot senyawa pada ekstrak dan **Gambar 4.4** Biplot ekstrak.



Gambar 4.3. Grafik Biplot senyawa pada ekstrak daun ketapang, kayu merr dan kayu tinggi

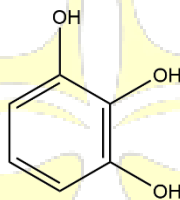


Gambar 4.4. Grafik Biplot ekstrak daun ketapang, kayu merr, dan kayu tinggi

Hasil analisis PCA pada tabel Uji *Bartlett's Sphericity* nilai *p-value* < 0,0001 sehingga ada korelasi signifikan pada kandungan senyawa ekstrak sehingga data GC-MS dapat dianalisis menggunakan PCA. Berdasarkan grafik Biplot kandungan senyawa antara ekstrak kayu merr dan kayu tinggi mirip berdasarkan kelompok senyawanya (F1) dan keduanya berbeda dengan kandungan ekstrak daun ketapang (F2). Senyawa fenol dominan ditemukan pada ekstrak kayu merr dan tinggi

sedangkan pada ekstrak daun ketapang didominasi oleh alkana rantai panjang, keton, ester, turunan gula, alkohol, aldehid dan heterosiklik. Ketiga ekstrak tersebut memiliki kesamaan akan kandungan alkana dan turunannya, asam karboksilat, lemak, amina dan turunannya (amida), flavanoid, kumarin, asam fenolik serta senyawa minor lain yang terdeteksi.

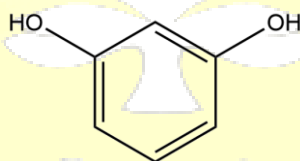
Ekstrak daun ketapang yang banyak mengandung alkana rantai panjang (seperti *Heptatriacontane*, *Dotriacontane*, *Pentatriacontane*) yang merupakan komponen non-polar dari daun, serta gula *L-Lactic acid* dan turunan gula *Dihydroxyacetone*. Secara farmakologis, identifikasi 1,2,3-Benzenetriol (*Pyrogallol*) dengan skor kemiripan sangat tinggi (96%) dan persentase yang signifikan (6.17%) merupakan senyawa fenolik yang menjadi kontributor utama yang diduga untuk aktivitas antioksidan dan antibakteri Daun Ketapang. Kehadiran 1,2,3-Benzenetriol yang terdeteksi adalah bukti tidak langsung yang kuat kemungkinan merupakan produk degradasi termal atau hidrolitik dari tanin utama yang ada dalam ekstrak daun ketapang, seperti *Punicalagin* yang memberikan warna pada ekstrak. Selain itu, terdeteksinya *pyrogallol* merupakan bukti kehadiran tanin terhidrolisis pada ekstrak daun ketapang (Mora *et al.*, 2022).



Gambar 4.5. Struktur senyawa *Pyrogallol* (CID: 1057) (Mora *et al.*, 2022)

Senyawa utama yang memberikan warna pada ekstrak daun ketapang, khususnya warna kuning kecoklatan hingga merah coklat, adalah tanin (terutama tipe hidrolisabel seperti *punicalagin* dan *punicalin*) dan flavonoid. Akan tetapi, senyawa-senyawa ini tidak terdeteksi secara langsung oleh GC-MS. Hal tersebut dapat disebabkan karena tanin (seperti *Punicalagin*) memiliki berat molekul yang sangat besar hingga lebih dari 1.000 Da. Senyawa polar dan berat molekul tinggi ini tidak mudah menguap, bahkan setelah proses derivatisasi yang umum dilakukan pada GC-MS. Selain itu, senyawa yang memberikan warna sering terdegradasi pada suhu tinggi kolom GC mirip dengan hasil penelitian dari (Hafizah *et al.*, 2024).

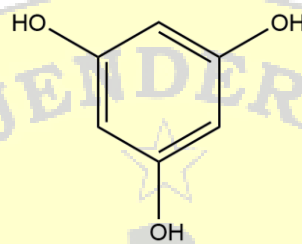
Hasil GC-MS ekstrak kayu merr tidak menunjukkan ditemukannya senyawa berberin dan palmatin dikarenakan senyawa tersebut memiliki berat molekul yang besar. Akan tetapi, dari hasil GC-MS ditemukan senyawa yang merupakan prekursor atau degradasi dari senyawa tersebut. *Resorcinol* (1,3-Benzenediol) dengan persentase area tertinggi yaitu 36.38% dan 1,3,5-Benzenetriol (*Floroglusinol*) terdeteksi dalam kelimpahan kolektif yang sangat tinggi (sekitar 27.96%), muncul dalam tiga puncak berdekatan yang merupakan prekursor pigmen yang dapat berpolimerisasi atau bereaksi membentuk pigmen berwarna (Dressler, 1994). Selain itu, gugus hidroksil ganda atau tiga yang dimiliki oleh Resorcinol dan Floroglusinol bertindak sebagai situs pengkelat. Hal ini memungkinkan mereka membentuk kompleks koordinasi yang kuat dengan ion logam yang biasanya digunakan sebagai mordan dalam proses pewarnaan. Selain fenol sederhana, hasil GC-MS juga mengidentifikasi senyawa yang secara intrinsik adalah pigmen atau turunan pigmen seperti Isoflavon (Flavonoid) teridentifikasi 4H-1-Benzopyran-4-one, 5-hydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-7-methoxy- (6.96%) dan 4',5-Dihydroxy-7-methoxyflavanone (0.94%). Flavonoid dan Isoflavon adalah kelas pigmen tumbuhan yang dikenal memberikan warna kuning hingga jingga. 7-Hydroxycoumarin atau *Umbelliferone* adalah senyawa kumarin (3.59%) juga berkontribusi pada warna kuning muda.



Gambar 4.6. Struktur senyawa *Resorcinol* (1,3-Benzenediol) (CID: 5054) (Dressler, 1994)

Hasil GC-MS pada ekstrak kayu tingi tidak ditemukan adanya senyawa prosianidin karena berat molekulnya yang besar. Senyawa 1,3,5-Benzenetriol (*Floroglusinol*) menyumbang hampir setengah dari total area puncak, yaitu 46.84%. Puncak yang berdekatan pada R. Time 37.748 menit (7.43%) juga kemungkinan isomer atau turunan yang kurang stabil. Secara kolektif, senyawa ini memberikan bukti kuat untuk potensi pewarna karena *Floroglusinol* memiliki tiga gugus hidroksil yang tersusun secara simetris, menjadikannya agen pengkelat yang kuat.

Kemampuan ini memungkinkan senyawa tersebut berikatan erat dengan ion logam mordan yang sangat penting untuk fiksasi warna pada serat tekstil dan ketahanan terhadap luntur (Pujilestari, 2017). Floroglusinol adalah unit penting yang berpotensi menjalani kondensasi oksidatif atau polimerisasi menjadi polifenol atau tanin katekol terhidrolisis. Proses ini menghasilkan pigmen berwarna merah kecoklatan hingga merah tua, yang merupakan warna khas dari pewarna kayu tingi (Thoriq dan Ayudya, 2024). *Coniferyl aldehyde* merupakan prekursor unit lignin, yang sering memberikan warna coklat pada kayu (Researchers, 2025).



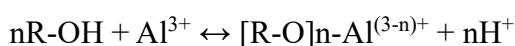
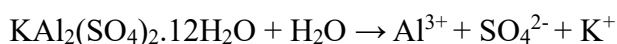
Gambar 4.7. Struktur senyawa *Floroglusinol* (1,3,5-Benzenetriol) (CID: 359) (Thoriq dan Ayudya, 2024)

4.4. Pembuatan *lake-pigment*

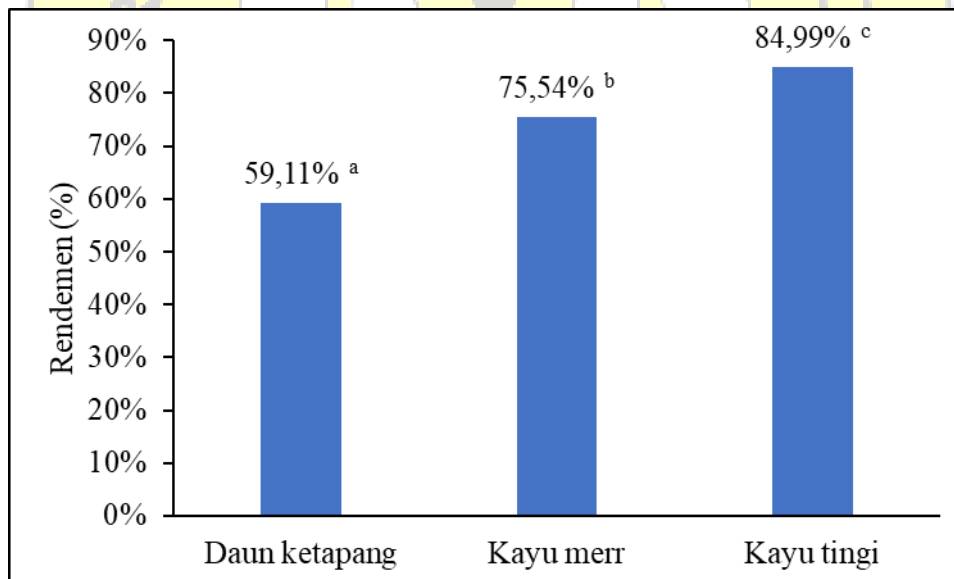
Prinsip dasar pembuatan *lake-pigment* adalah pengendapan (presipitasi) pewarna yang larut air menjadi pigmen yang tidak larut air, menggunakan ion logam sebagai agen pengendap dan pembentuk kompleks (Szadkowski *et al.*, 2022). Tawas adalah sumber ion Aluminium (Al^{3+}) yang bertindak sebagai agen mordan (*mordant*) atau agen pengompleks. Ketika dipanaskan, ion Al^{3+} terlepas dan bereaksi dengan gugus fungsional tertentu pada molekul pewarna alami (kromofor), seperti gugus hidroksil ($-\text{OH}$) fenolik. Pemanasan membantu mempercepat reaksi pembentukan kompleks koordinasi antara ion Al^{3+} dengan molekul pewarna. Suhu dijaga $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ untuk mencegah degradasi termal molekul pewarna alami yang mungkin sensitif terhadap panas. Penambahan tawas membentuk kompleks pewarna-logam yang masih terdispersi dalam larutan (Zhuang *et al.*, 2020).

Kapur (CaCO_3) atau Kalsium Karbonat adalah sumber ion Kalsium (Ca^{2+}). CaCO_3 bertindak sebagai alkali yang akan meningkatkan pH larutan. Kompleks pewarna- Al^{3+} yang terbentuk dapat diendapkan secara efektif pada pH yang lebih tinggi melalui reaksi hidrolisis. Penambahan CaCO_3 secara bertahap menaikkan pH larutan, yang menyebabkan Ion Al^{3+} akan mengendap sebagai aluminium

hidroksida ($\text{Al}(\text{OH})_3$) atau aluminium oksida terhidrat. Endapan ini berfungsi sebagai substrat atau inti yang tidak larut. Kompleks pewarna-logam yang telah terbentuk akan teradsorpsi dan saling berikatan di dalam matriks aluminium hidroksida menyebabkan mengendap dari larutan. Endapan yang dihasilkan disebut dengan *lake-pigment* (Zhuang *et al.*, 2020).



Pengendapan selama 24 jam untuk memastikan perolehan *lake-pigment* yang maksimal. Setelah itu endapan disaring dan dicuci dengan aquades. *Lake-pigment* yang diperoleh kemudian dikeringkan dengan suhu 60°C . Suhu 60°C dipilih karena cukup untuk menguapkan air tetapi cukup rendah untuk mencegah degradasi panas pada pigmen akhir yang mungkin masih memiliki kerentanan termal. Terakhir, *lake-pigment* dihaluskan dan diayak (100 mesh). Rendemen *lake-pigment* ditunjukkan pada **Gambar 4.8**.



Gambar 4.8. Grafik rendemen *lake-pigment* daun ketapang, kayu merr dan kayu tingi

Hasil rendemen *lake-pigment* berdasarkan uji ANOVA satu arah ditunjukkan pada **Lampiran 8** bahwa $p\text{-value} < 0,05$ menunjukkan ketiga bahan berbeda signifikan dan hasil uji *post hoc* Tukey HSD ketiga *lake-pigment* yang ditunjukkan pada **Gambar 4.9** dengan a,b,c *superscript* bahwa ketiga rendemen dalam




kelompok yang berbeda. Rendemen *lake-pigment* daun ketapang paling sedikit dikarenakan volume ekstraksi yang didapatkan sedikit dibandingkan dengan ekstrak kayu merr dan kayu tingi. Akan tetapi, hasil *lake-pigment* dalam 100 mL larutan ekstrak terbanyak pada ekstrak daun ketapang dengan rata-rata 14,7777 g, maka diperlukan optimasi waktu ekstraksi pada daun ketapang untuk meningkatkan nilai rendemennya. *Lake-pigment* menunjukkan korelasi dengan MJ ekstrak, semakin tinggi MJ suatu ekstrak maka *lake-pigment* yang dihasilkan semakin banyak.

4.5. Karakterisasi *lake-pigment*

4.5.1. Identifikasi warna

Identifikasi warna *lake-pigment* berdasarkan RHS ditunjukkan pada **Tabel 4.2.** yang menyajikan hasil visual dan identifikasi warna *lake-pigment* yang berhasil disintesis dari tiga sumber pewarna alami daun ketapang, kayu merr, dan kayu tingi menggunakan tawas dan kapur sebagai mordan.

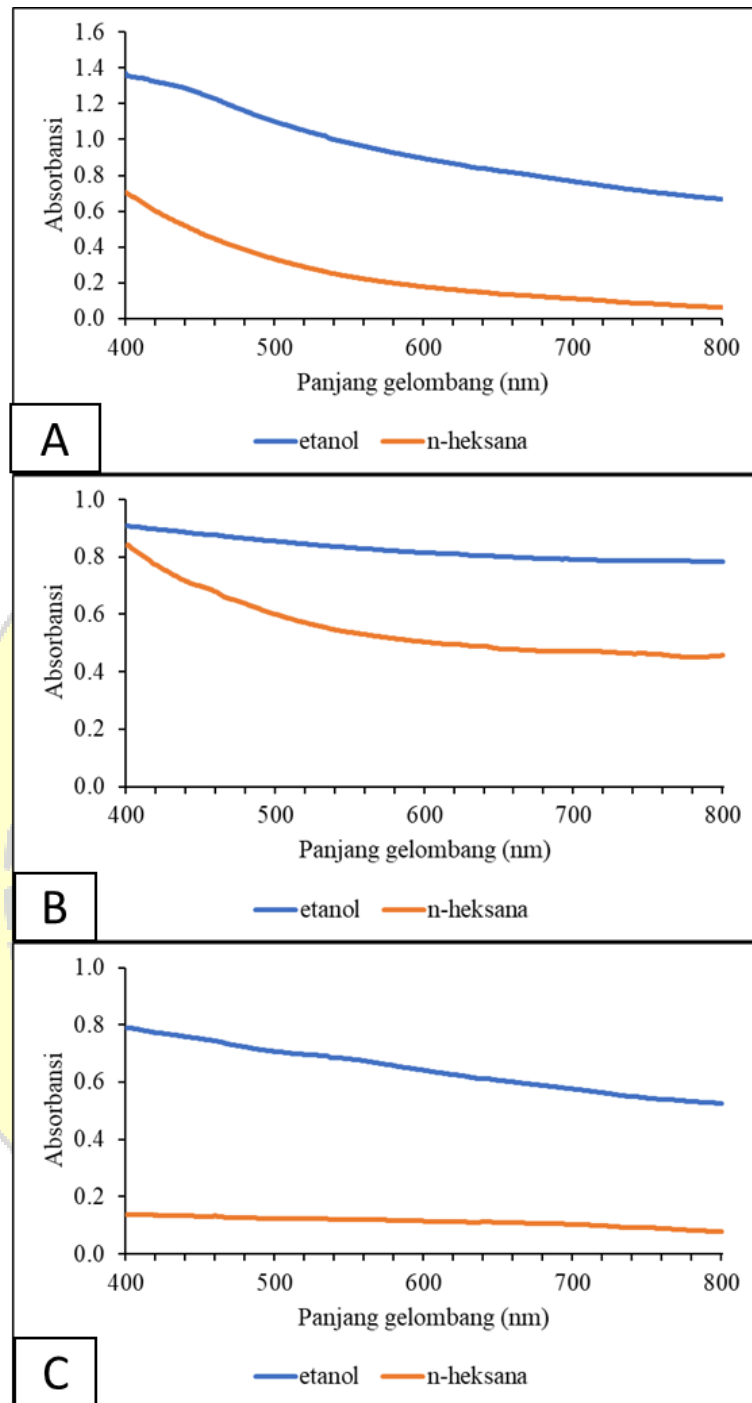
Tabel 4.2. Warna *lake-pigment* dari daun ketapang, kayu merr, dan kayu tingi

<i>Lake-pigment</i>	RHS
Daun ketapang	 10 A (<i>medium yellow</i>)
Kayu merr	 174 B (<i>medium brown</i>)
Kayu tingi	 178 D (<i>brown red</i>)

Lake-pigment yang dihasilkan dari ekstrak daun ketapang menunjukkan warna kuning sedang (*medium yellow*) dengan kode RHS 10A. Warna ini mengindikasikan bahwa senyawa aktif yang terperangkap tanin atau flavonoid membentuk kompleks kuning yang stabil dengan aluminium. Berdasarkan hasil *screening* GC-MS warna kuning sedang disebabkan oleh tanin hidrolisabel. Kayu merr menghasilkan warna coklat sedang (*medium brown*) dengan kode RHS 174B. Warna pada kayu merr berasal dari kombinasi pigmen Flavonoid/Isoflavon yang terdeteksi, serta potensi pewarna yang sangat tinggi dari fenol polihidroksi sederhana yang melimpah. *Lake-pigment* yang dihasilkan dari kayu tingi menampilkan warna merah kecokelatan yang kuat dengan kode RHS 178D. Warna merah kecolatan ini berasal tanin terkondensasi yang terbentuk dari *Floroglusinol* dan Katekol yang terdeteksi dalam jumlah sangat besar. Perbedaan warna *lake-pigment* dikarenakan perbedaan sumber pewarna pada masing-masing ekstrak yang sudah ditunjukkan pada hasil *screening* GC-MS.

4.5.2. Ketahanan *lake-pigment* terhadap pelarut

Hasil uji ketahanan *lake-pigment* terhadap pelarut ditunjukkan pada **Gambar 4.9**. Hasil pengujian terhadap pelarut menunjukkan bahwa perbedaan kepolaran pelarut memberikan absorbansi yang berbeda. Ketiga *lake-pigment* lebih larut dalam pelarut polar (etanol) dibandingkan dengan pelarut non-polar (n-heksan). Hal tersebut disebabkan karena pelarut etanol memiliki gugus polar (OH) yang dapat berikatan dengan *lake-pigment*. *Lake-pigment* dibuat dari pewarna alami yang kompleks dengan ion logam (Al^{3+}), membentuk kompleks koordinasi, meskipun tidak larut air *lake-pigment* masih memiliki gugus polar dari senyawa polifenol untuk berikatan dengan etanol (Szadkowski *et al.*, 2022). *Lake-pigment* dari kayu merr memiliki kestabilan yang lebih baik berdasarkan absorbansinya. Hal tersebut menunjukkan senyawa Flavonoid/Isoflavon pada ekstrak kayu merr memiliki ketahanan dan kestabilan yang lebih baik.



Gambar 4.9. Ketahanan *lake-pigment* daun ketapang (A), kayu merr (B), kayu tingi (C) terhadap pelarut etanol dan n-heksana





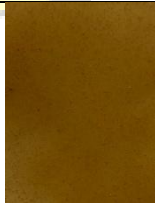







4.6. Pembuatan polimer pewarna alami

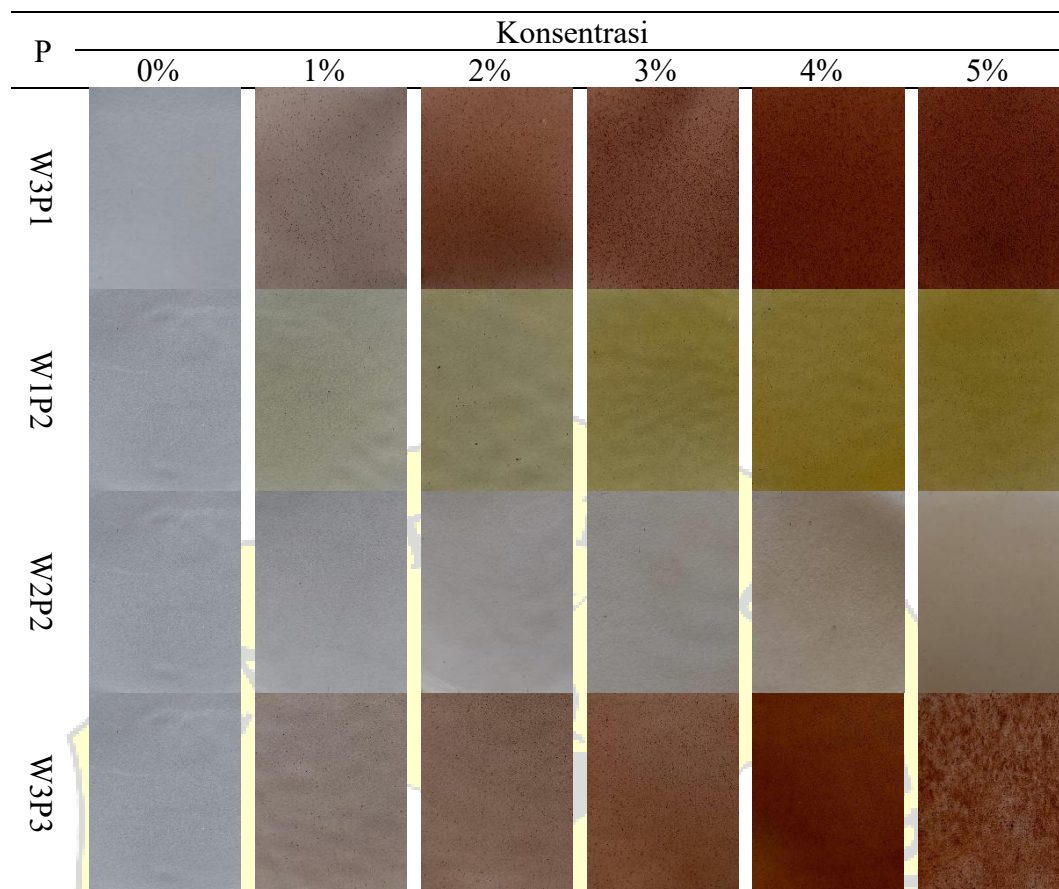
Pembuatan polimer pewarna alami atau film polimer berwarna atau komposit polimer-pigmen dengan menggunakan teknik *solvent casting* atau

pencetakan pelarut. Prinsipnya adalah melarutkan polimer dalam pelarut yang sesuai, mendispersikan *lake-pigment* kemudian menghilangkan pelarut untuk membentuk film padat. Tahap pertama adalah melarutkan polimer. Pemilihan pelarut didasarkan pada prinsip "*like dissolves like*" polar melarutkan polar, non polar melarutkan non polar. PLA adalah polimer yang bersifat non polar sehingga dilarutkan ke dalam pelarut kloroform. PVA merupakan polimer yang bersifat sangat polar sehingga menggunakan pelarut air. PVA memiliki titik lebur yang tinggi sehingga untuk melarutkannya dalam air, diperlukan pemanasan hingga 80 °C. Pemanasan ini memberikan energi termal yang cukup untuk memecah ikatan hidrogen kuat antar rantai PVA dan memungkinkan air berdifusi, membentuk larutan yang bening. Proses pelarutan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 900 rpm untuk memastikan terlarut sempurna yang menghasilkan larutan polimer yang bening dan homogen (Girdthep *et al.*, 2018; Ismayati *et al.*, 2024)

Lake-pigment ditambahkan dalam berbagai konsentrasi berdasarkan berat polimer untuk menguji efek intensitas warna terhadap sifat polimer. Proses pengeringan dengan suhu 40 °C selama 24 jam bertujuan untuk menguapkan seluruh pelarut secara perlahan dan terkontrol. Suhu ini dipilih untuk mempercepat penguapan tetapi tetap di bawah titik didih pelarut dan di bawah suhu degradasi polimer atau pigmen. Pengeringan yang lambat dan merata mencegah pembentukan gelembung udara, retakan, atau cacat lain yang disebabkan oleh penguapan pelarut yang terlalu cepat. Hasil akhir polimer pewarna alami ditunjukkan pada **Tabel 4.3**.

Tabel 4.3 Polimer pewarna alami

P	Konsentrasi					
	0%	1%	2%	3%	4%	5%
W1P1						
W2P1						



Hasil akhir dari polimer PLA dan PVA yang ditambahkan dengan *lake-pigment* memiliki warna khas yang berbeda. Akan tetapi, penambahan *lake-pigment* kayu tingi pada konsentrasi tertinggi (5%) mengakibatkan distribusi yang tidak merata baik pada polimer PLA maupun PVA. Hal tersebut disebabkan banyaknya senyawa fenol polihidroksi (*Floroglusinol* (54.27%) dan *Catechol* (8.52%)) pada kayu tingi dan sangat reaktif. Meskipun dalam bentuk *lake-pigment*, masih memiliki banyak situs aktif yang dapat membentuk ikatan hidrogen antar partikel pigmen itu sendiri, yang memperkuat struktur gumpalan (aglomerat) sehingga sulit dipecah hanya dengan pencampuran biasa menggunakan *magnetic stirrer* (Ismayati *et al.*, 2024).

4.7. Karakterisasi polimer pewarna alami

4.7.1. Identifikasi warna

Tabel 4.4 menyajikan hasil identifikasi warna (RHS *Color Chart*) dari sampel polimer PLA dan PVA yang ditambahkan dengan *lake-pigment* dari daun

ketapang, kayu merr, dan kayu tingi pada variasi konsentrasi 0% hingga 5%. **Tabel 4.4** merupakan deskripsi warna polimer pewarna alami pada **Tabel 4.3**. Semua sampel pada konsentrasi 0% (kontrol) memiliki warna NN155D (*white*) kemudian dengan penambahan lake-pigment semua sampel mengalami perubahan kode RHS. Perubahan warna adalah murni akibat penambahan *lake-pigment* pada polimer PLA dan PVA. Peningkatan konsentrasi *lake-pigment* pada semua polimer cenderung menghasilkan warna yang lebih gelap atau lebih intens yang ditunjukkan dari pergeseran dari '*light*' menjadi '*medium*' atau '*dark*'.

Tabel 4.4. RHS polimer pewarna alami

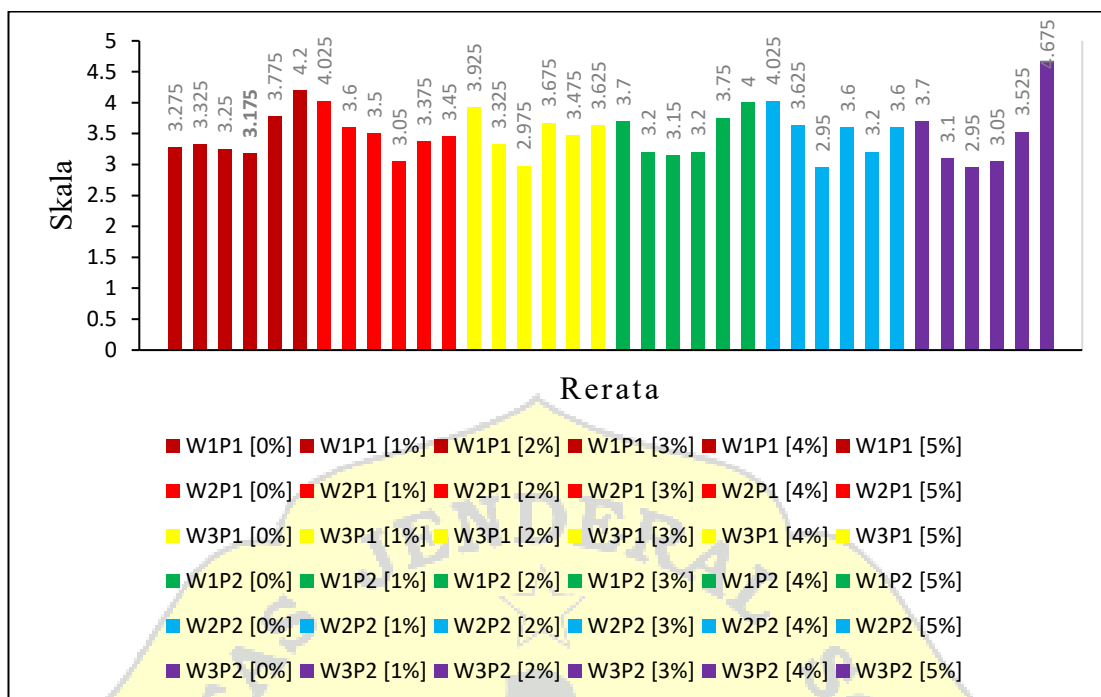
P	Konsentrasi					
	0%	1%	2%	3%	4%	5%
W1P1	NN155D (white)	18C (light yellow orange)	18A (medium yellow orange)	19A (medium yellow orange)	21C (medium yellow orange)	22A (dark yellow orange)
		27D (light orange pink)	27B (light orange pink)	27A (light orange pink)	24C (light orange)	24C (light orange)
W2P1	NN155D (white)	29C (light orange pink)	29B (light orange)	178D (brown red)	178C (brown red)	178B (brown red)
		158B (light yellow orange)	162C (light yellow brown)	153D (medium green brown)	152D (dark green brown)	152D (dark green brown)
W3P1	NN155D (white)	27D (light orange pink)	27C (light orange pink)	27C (light orange pink)	27B (light orange pink)	22A (dark yellow orange)
		29D (light orange pink)	29C (light orange pink)	179D (medium orange pink)	178D (brown red)	178C (brown red)
W1P2	NN155D (white)	27D (light orange pink)	27C (light orange pink)	27C (light orange pink)	27B (light orange pink)	22A (dark yellow orange)
		29D (light orange pink)	29C (light orange pink)	179D (medium orange pink)	178D (brown red)	178C (brown red)
W2P2	NN155D (white)	27D (light orange pink)	27C (light orange pink)	27C (light orange pink)	27B (light orange pink)	22A (dark yellow orange)
		29D (light orange pink)	29C (light orange pink)	179D (medium orange pink)	178D (brown red)	178C (brown red)
W3P3	NN155D (white)	27D (light orange pink)	27C (light orange pink)	27C (light orange pink)	27B (light orange pink)	22A (dark yellow orange)
		29D (light orange pink)	29C (light orange pink)	179D (medium orange pink)	178D (brown red)	178C (brown red)

Perubahan nuansa warna yang signifikan dari konsentrasi rendah ke tinggi mencerminkan kekuatan mewarnai dari *lake-pigment*. Perubahan pada sampel W3P1 dari *light orange pink* (1%) menjadi *brown red* (3% - 5%). Pergeseran ini menunjukkan bahwa pigmen Kayu Tingi (merah kecokelatan - **Tabel 4.2**) hanya

benar-benar menampilkan warna khasnya pada konsentrasi yang lebih tinggi. Lake-pigment W1 konsisten menghasilkan warna dominan *yellow orange* dan *yellow brown*. Hal ini mengonfirmasi bahwa *lake-pigment* W1 mempertahankan warna aslinya (*medium yellow* - **Tabel 4.2**) saat dicampurkan ke dalam polimer. *Lake-pigment* W2 menghasilkan warna cenderung ke arah *orange pink* atau *light orange*. *Lake-pigment* W3 konsisten menghasilkan warna yang paling gelap dan paling intens, bergerak dari *orange pink* ke *brown red*. *Lake-pigment* W3 menunjukkan kekuatan mewarnai yang paling tinggi, yang terlihat dari kemampuannya untuk mencapai warna *brown red* yang intens pada konsentrasi 3% hingga 5%, jauh berbeda dari pigmen W1 dan W2. Berdasarkan matriks polimernya W1 dan W2 menunjukkan warna yang berbeda dibandingkan dengan W3. Hal tersebut terkait dengan struktur kimia penyusun *lake-pigment* kayu tingi.

4.7.2. Kesukaan warna

Hasil uji kesukaan warna terhadap 40 responden ditunjukkan pada **Gambar 4.10**. Uji kesukaan (uji hedonik) bertujuan untuk mengevaluasi tingkat penerimaan atau preferensi panelis terhadap variasi warna yang dihasilkan dari kombinasi *lake-pigment* dengan polimer pada berbagai konsentrasi. Skala yang digunakan mencerminkan tingkat kesukaan, di mana nilai yang lebih kecil menunjukkan preferensi yang lebih baik.

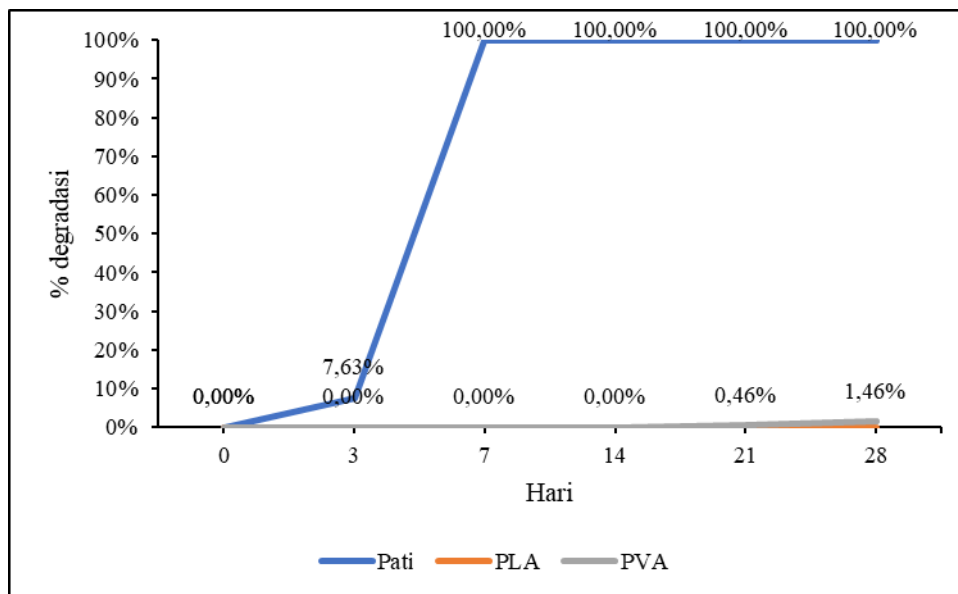


Gambar 4.10 Grafik kesukaan warna

Pada PLA daun ketapang paling disukai pada konsentrasi 3% sedangkan pada polimer PVA yang paling disukai adalah konsentrasi 2%. PLA kayu merr paling disukai pada kosentrasi 3% serta pada polimer PVA kayu merr dikonsentrasi 2%. Kayu tingi pada PLA maupun PVA paling disukai pada konsentrasi 2%. Konsentrasi rendah (1%) warna terlalu pucat sehingga skor kesukaan rendah. Sebaliknya, pada konsentrasi sangat tinggi (5%), warna menjadi terlalu gelap sehingga menurunkan kesukaan.

4.7.3. Biodegradasi

Hasil dari uji biodegradasi pada polimer murni atau 0% ditunjukkan pada **Gambar 4.11**. Hasil menunjukkan bahwa degradasi tertinggi pada pati yang mengalami degradasi sempurna pada hari ke 7, sedangkan pada PLA tidak mengalami degradasi setelah 28 hari dan pada PVA mengalami degradasi pada hari ke 28 sebanyak 1,46%. Hasil persen degradasi berdasarkan ANOVA *two-way* pada **Lampiran 12** nilai $.sig < 0,05$ atau berbeda nyata. Berdasarkan uji *post hoc* bahwa laju degradasi polimer sangat dipengaruhi oleh jenis polimernya Hal tersebut disebabkan karena komponen kimia penyusun dari masing-masing bahan.



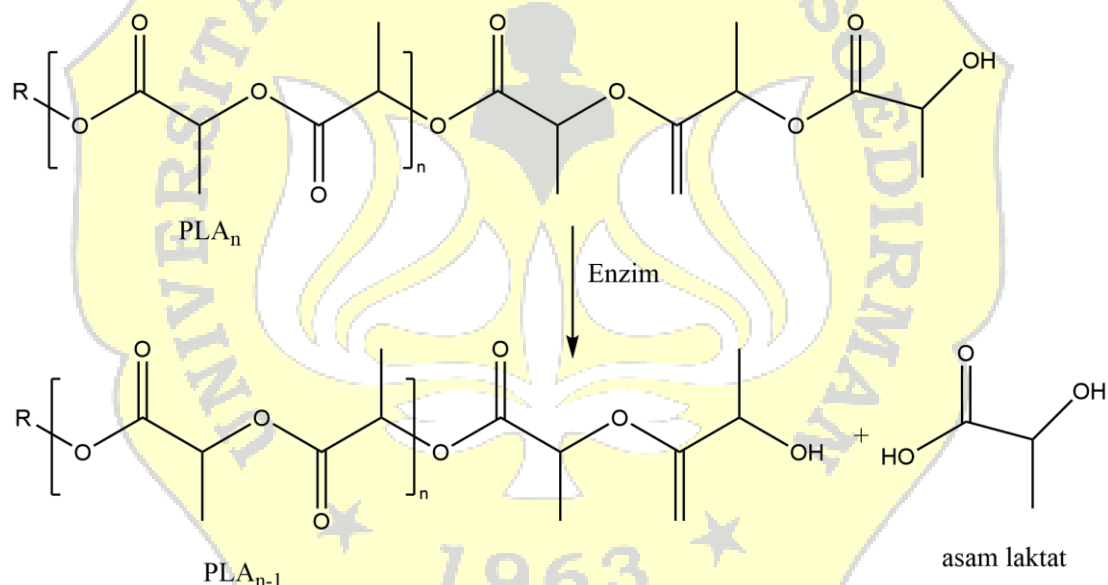
Gambar 4.11 Persen degradasi pati, PLA murni, dan PVA murni

Tingkat degradasi yang sangat cepat ini terjadi karena pati adalah polisakarida alami yang terdiri dari rantai amilosa dan amilopektin. Struktur ini tersusun dari unit glukosa yang dihubungkan oleh ikatan α -glikosida (α -1,4 dan α -1,6). Ikatan ini mudah dihidrolisis secara spesifik oleh enzim amilase yang disekresikan oleh mikroorganisme. Selain itu gugus OH yang melimpah pada amilosa dan amilopektin bersifat hidrofilik, memungkinkan molekul air dan mikroorganisme masuk ke matriks membran plastik *biodegradable* sehingga proses degradasi berlangsung cepat (Chiellini *et al.*, 2003).

PLA hanya mengalami degradasi sangat minimal (mendekati 0%) setelah 28 hari. Secara kimia, PLA adalah poliester yang mengandung gugus ester pada rantai utamanya. Meskipun PLA bersifat *biodegradable*, laju degradasinya sangat bergantung pada kondisi lingkungan, terutama suhu dan kelembaban. Kondisi pengujian di lingkungan normal suhu kamar atau tanah tanpa pengomposan industri, laju hidrolisis rantai ester pada PLA sangat lambat, sehingga degradasi yang signifikan hanya akan terlihat setelah periode yang jauh lebih lama, berbeda dengan Pati (Haider *et al.*, 2019; Rajeshkumar *et al.*, 2021).

Mekanisme degradasi PLA ditunjukkan pada **Gambar 4.12** melalui hidrolisis air dan dilanjutkan hidrolisis oleh enzim menjadi monomernya asam laktat. Air hanya dapat menyerang ikatan ester pada permukaan PLA. Tidak seperti polimer

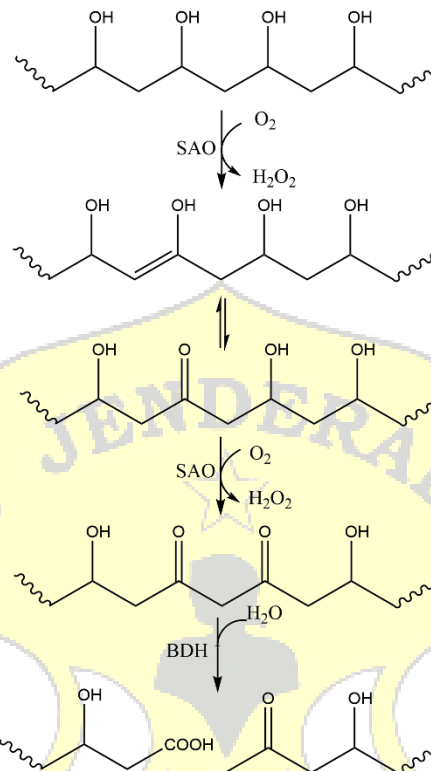
hidrofilik pati dan PVA yang menyerap air dan memfasilitasi hidrolisis cepat di seluruh matriks, PLA harus menunggu air berdifusi ke dalam polimernya. Mikroorganisme mensekresikan enzim depolimerase ke lingkungan dan bereaksi di permukaan atau di dalam matrik PLA. Meskipun enzim spesifik PLA (*PLA depolymerase*) tidak selalu ada dalam jumlah melimpah di tanah, enzim yang mirip seperti esterase, proteinase, atau lipase dapat bertindak sebagai *PLA depolymerase* dengan menargetkan ikatan ester pada PLA. Jika air gagal masuk ke dalam polimer PLA maka proses degradasi dengan enzim hanya berlangsung dipermukaan dan memakan waktu degradasi yang lebih lama. Proses hidrolisis akan menurunkan berat molekul rata-rata PLA, meningkatkan area permukaan polimer, dan membuat rantai menjadi lebih pendek dan lebih mudah diakses oleh mikroorganisme (Tanjung *et al.*, 2020)



Gambar 4.12 Mekanisme degradasi PLA dalam tanah oleh enzim mikroba tanah (Tanjung *et al.*, 2020)

PVA juga menunjukkan degradasi yang sangat rendah (1,46% pada hari ke-28). PVA adalah polimer sintetik yang unik karena kelarutannya yang tinggi dalam air, yang disebabkan oleh gugus hidroksil yang melimpah. Meskipun PVA dapat didegradasi oleh mikroorganisme spesifik yang memiliki enzim PVA hidrolase, proses ini cenderung lambat dan memerlukan kondisi aklimatisasi mikroba yang

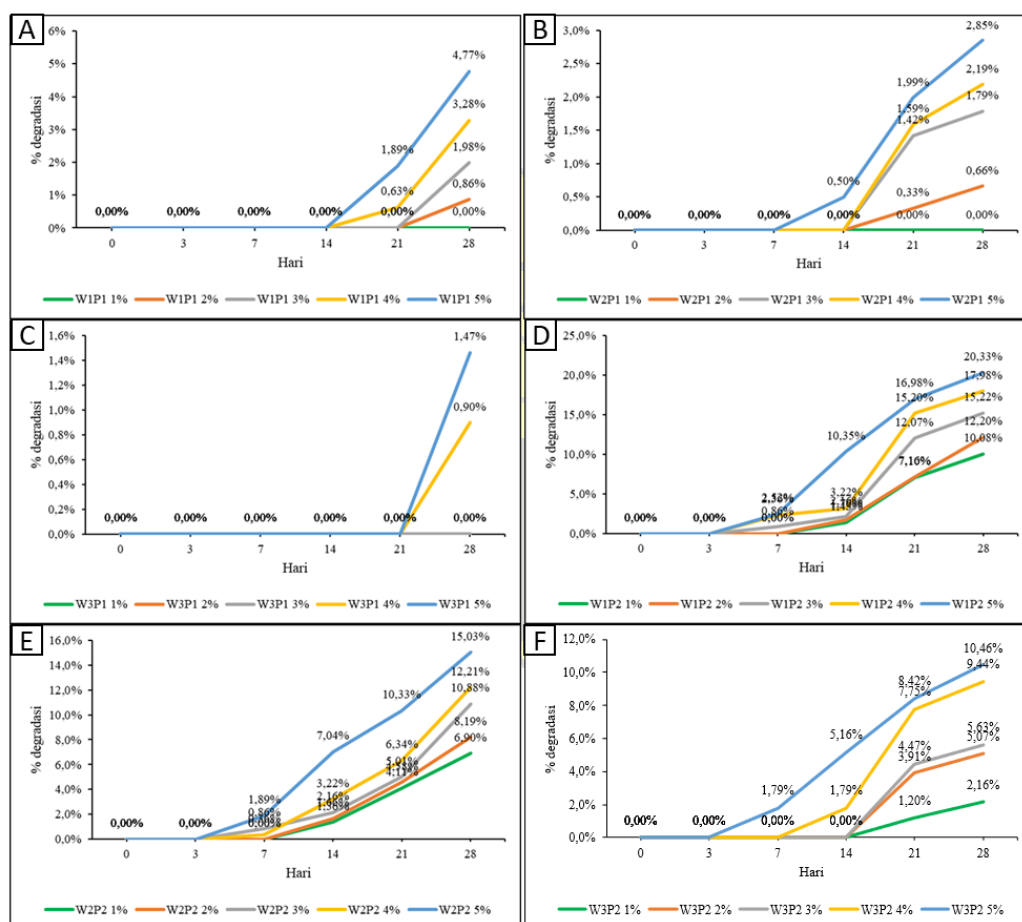
spesifik. Laju degradasi yang rendah pada pengujian ini menunjukkan bahwa proses dekomposisi enzimatik polimer sintetik ini belum berjalan optimal dalam 28 hari.



Gambar 4.13 Mekanisme degradasi PVA dalam tanah oleh enzim mikroba tanah (Chiellini *et al.*, 2003)

Mekanis degradasi PVA ditunjukkan pada **Gambar 4.13** oleh reaksi oksidasi dari *Secondary Alcohol Oxidase* (SAO) dan hidrolisis dengan enzim β -diketon Hidrolase (BDH). Rantai utama PVA yang ditandai dengan banyak gugus hidroksil akan dikatalis oleh SAO melalui reaksi oksidasi. Enzim SAO mengoksidasi gugus hidroksil sekunder pada rantai PVA menjadi gugus keton menggunakan oksigen dan menghasilkan hidrogen peroksida sebagai produk samping. Produk reaksi ini menghasilkan struktur vinil alkohol yang teroksidasi yang memiliki gugus keton. Gugus keton yang berdekatan dengan gugus hidroksil lainnya berada dalam kesetimbangan tautomeria dengan bentuk enol. Oksidasi lanjutan oleh SAO pada gugus hidroksil yang tersisa atau yang berdekatan dengan gugus keton. Reaksi oksidasi ini menghasilkan pembentukan struktur β -diketon. Pemutusan rantai β -diketon oleh BDH melalui reaksi hidrolisis. Produk pemutusan rantai oleh BDH menghasilkan dua fragmenm satu fragmen yang mengandung gugus karboksil

(COOH) dan satu fragmen yang mengandung gugus keton yang lebih pendek. Pemecahan menjadi fragmen yang lebih kecil ini memungkinkan mikroorganisme untuk mengasimilasi (menyerap dan menggunakan) produk-produk ini sebagai sumber karbon dan energi (Chiellini *et al.*, 2003).



Gambar 4.14 Grafik persentase biodegradasi selama 3, 7, 14, 21, dan 28 hari dari (A) PLA + daun ketapang, (B) PLA + kayu merr, (C) PLA + kayu tingi, (D) PVA + daun ketapang, (E) PVA + kayu merr, dan (F) PVA + kayu tingi

Pada **Gambar 4.14** (A–F) menyajikan hasil uji biodegradasi untuk polimer PLA dan PVA setelah ditambahkan dengan lake-pigment pada konsentrasi 1% hingga 5%, selama 28 hari. Biodegradasi pada polimer PLA dengan penambahan *lake-pigment* (A-C) menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi yang ditambahkan persen degradasi semakin membesar. Hasil degradasi tertinggi setelah 28 hari pada PLA dengan konsentrasi 5% pada daun ketapang sebesar 4,77%, kayu merr 2,85%, dan kayu tingi 1,47%. Hasil analisis Mixed ANOVA pada **Lampiran 12** pada tabel *Tests of Within-Subjects Effects* menunjukkan nilai *.sig* < 0,05 sehingga

konsentrasi, jenis pigmen dan hari (waktu) mempengaruhi proses biodegradasi. Berdasarkan uji *post hoc* jenis pigmen berpengaruh terhadap proses biodegradasi, dimana *lake-pigment* dari daun ketapang dan kayu merr menunjukkan persen degradasi yang sama dan lebih baik dibandingkan dengan *lake-pigment* dari kayu tingi. Hasil uji *post hoc* konsentrasi menunjukkan bahwa konsentrasi 1 dan 2% tidak meningkatkan persentase degradasi polimer pewarna alami, dan proses degradasi akan meningkat dengan penambahan konsentrasi dari 3% hingga 5%.

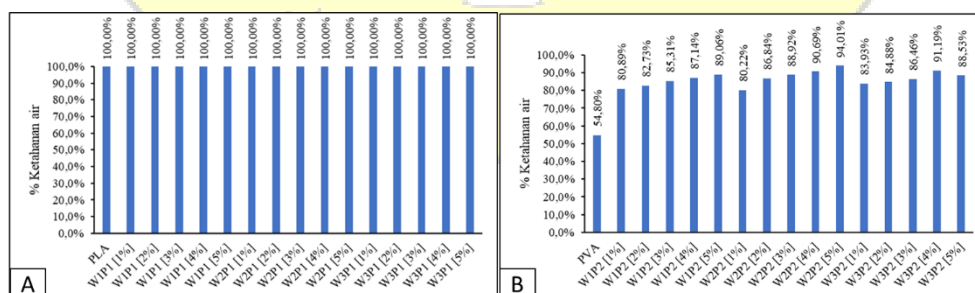
Biodegradasi pada polimer PVA dengan penambahan *lake-pigment* (D-F) menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi yang ditambahkan persen degradasi semakin meningkat. Hasil degradasi tertinggi pada PVA dengan *lake-pigment* daun ketapang pada konsentrasi 5% sebesar 20,33%. PVA *lake-pigment* kayu merr tertinggi pada konsentrasi 5% sebesar 15,03%. PVA *lake-pigment* kayu tingi persentase tertinggi pada konsentrasi 5% sebesar 10,46%. Hasil analisis Mixed ANOVA pada **Lampiran 12** pada tabel *Tests of Within-Subjects Effects* menunjukkan nilai $.sig < 0,05$ sehingga konsentrasi, jenis pigmen dan hari (waktu) mempengaruhi proses biodegradasi. Berdasarkan uji *post hoc* jenis pigmen berpengaruh terhadap proses biodegradasi, dimana *lake-pigment* dari daun ketapang mengakibatkan proses yang lebih baik dibandingkan *lake-pigment* dari kayu merr dan kayu tingi. Penambahan *lake-pigment* kayu merr juga menunjukkan degradasi yang lebih baik jika dibandingkan dengan *lake-pigment* dari kayu tingi. Hasil uji *post hoc* konsentrasi menunjukkan bahwa konsentrasi 1% hingga 5% menghasilkan persentase degradasi yang berbeda. Konsentrasi pada polimer PVA sangat berpengaruh pada proses degradasi, semakin tinggi konsentrasi maka proses degradasi akan semakin besar.

Penambahan *lake-pigment* berfungsi sebagai agen pemicu degradasi (pro-degradant) pada kedua polimer sintetik (PLA dan PVA). *Lake-pigment* yang merupakan material organik dari tumbuhan merupakan sumber karbon yang lebih mudah diakses oleh mikroorganisme dibandingkan rantai utama polimer sintetik. Pigmen bertindak sebagai "titik awal" bagi mikroba untuk menyerang struktur polimer, sehingga memutus rantai polimer lebih cepat. Matriks PVA menunjukkan peningkatan degradasi yang lebih sensitif dan signifikan dibandingkan PLA. Hal

ini mengindikasikan bahwa PLA masih didominasi oleh kendala hidrolisis, PVA lebih mudah dipengaruhi oleh keberadaan pigmen yang mungkin mempercepat serangan enzimatik PVA hidrolase pada tanah (Chiellini *et al.*, 2003; Tanjung *et al.*, 2020).

4.7.4. Ketahanan air

Pengujian ketahanan air dilakukan untuk mengetahui kemampuan polimer dalam breaksi dengan air atau stabilitasnya dalam lingkungan berair. Jika polimer sangat menyerap air, uap air dari lingkungan luar bisa masuk ke dalam kemasan dan memicu pertumbuhan jamur dan bakteri. Air yang terserap dapat bertindak sebagai *plasticizer*, membuat kemasan menjadi terlalu lentur, lembek, dan kehilangan kemampuan melindungi produk di dalamnya (Girdthep *et al.*, 2018). Hasil ketahanan air polimer PLA dan PVA yang d itambahkan dengan *lake-pigment* ditunjukkan pada **Gambar 4.15**. Hasil dari PLA murni menunjukkan ketahanan air 100%. Ketahanan air yang sempurna ini disebabkan oleh sifat PLA yang hidrofobik dan tidak larut dalam air pada suhu kamar. PLA kurang rentan terhadap interaksi dengan molekul air, sehingga tidak ada air yang diserap atau menyebabkan degradasi bobot yang terukur selama pengujian. PLA yang ditambahkan dengan *lake-pigment* memiliki ketahanan air 100% seperti pada PLA murni. Hal ini menunjukkan bahwa *lake-pigment* terdispersi dengan baik di dalam matriks PLA yang hidrofobik tanpa menciptakan jalur penetrasi air yang signifikan atau cacat pori yang besar.



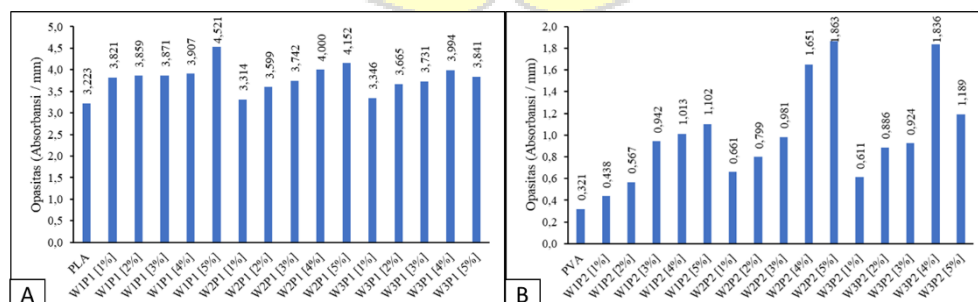
Gambar 4.15 Grafik ketahanan air dari polimer (A) PLA dan (B) PVA dengan penambahan *lake-pigment*

Hasil ketahanan air pada polimer PVA sebesar 54,80% jauh lebih rendah jika dibandingkan dengan PVA yang ditambahkan dengan *lake-pigment*. Hasil analisis *two-way* ANOVA pada **Lampiran 13** pada tabel *Tests of Between-Subjects*

Effects nilai $.sig < 0,05$ sehingga jenis pigmen, konsentrasi serta jenis pigmen + konsentrasi mempengaruhi tingkat ketahanan air pada PVA. Hasil uji *post hoc* jenis *lake-pigment* menunjukkan jenis *lake-pigment* menghasilkan ketahanan air yang berbeda. Hal tersebut dikarenakan senyawa kimia yang berada pada ekstrak berbeda mempengaruhi kemampuan dalam ketahanan air. Hasil uji *post hoc* terhadap konsentrasi menunjukkan bahwa konsentrasi berpengaruh pada ketahanan air, semakin tinggi konsentrasi *lake-pigment* maka ketahanan terhadap air akan meningkat. Akan tetapi, ketahanan air pada PVA dengan penambahan *lake-pigment* kayu tingi pada konsentrasi tertinggi 5% menurun. Penurunan ketahanan air tersebut disebabkan terjadinya aglomerasi *lake-pigment* kayu tingi sehingga mengakibatkan banyak ruang kosong atau pori-pori untuk air dapat berikatan dengan PVA. Hal tersebut didukung pada **Tabel 4.4** warnanya tidak merata dan **Gambar 4.16 (B)** dengan nilai opasitas yang menurun dibandingkan konsentrasi 4%.

4.7.5. Opasitas

Pada **Gambar 4.16** menyajikan hasil opasitas untuk polimer PLA (A) dan PVA (B) setelah ditambahkan dengan *lake-pigment* pada variasi konsentrasi 1% hingga 5%. Opasitas diukur sebagai kemampuan material untuk menghalangi transmisi cahaya. Opasitas dipengaruhi oleh dispersi partikel *lake-pigment* di dalam matriks polimer. Opasitas tinggi berkorelasi positif dengan peningkatan kemampuan kemasan untuk melindungi makanan dari degradasi yang diinduksi oleh cahaya, termasuk sinar tampak dan sinar UV. Penambahan *lake-pigment* secara langsung meningkatkan fungsi perlindungan kemasan karena pigmen tersebut bertindak sebagai penyaring cahaya yang efektif (Ismayati *et al.*, 2024).



Gambar 4.16 Grafik opasitas (A) PLA dan (B) PVA (B) dengan penambahan *lake-pigment*

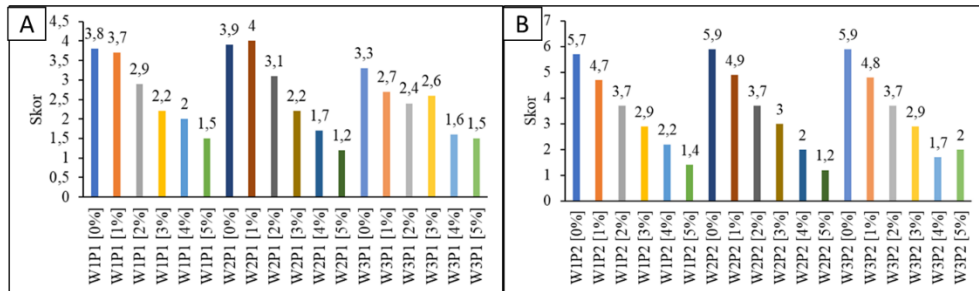
PLA murni menunjukkan nilai opasitas 3,223 dan berdasarkan grafik penambahan konsentrasi *lake-pigment* meningkatkan nilai opasitas. Hasil dari *two-way* ANOVA pada **lampiran 14** konsentrasi dan jenis pigmen menunjukkan nilai *.sig* < 0,05 atau ada perbedaan nyata, sehingga konsentrasi dan jenis pigmen mempengaruhi nilai opasitas. Uji lanjut *post hoc* Tukey pada taraf *.sig* 5% *lake-pigment* daun ketapang memberikan nilai opasitas dibandingkan kayu merr dan kayu tingi. *Lake-pigment* dari kayu merr dan kayu tingi memberikan opasitas yang sama. Uji *post hoc* Tukey konsentrasi menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi akan menaikkan nilai opasitas, akan tetapi pada konsentrasi 2% dan 3% memiliki nilai opasitas yang sama. Nilai opasitas pada PLA dengan *lake-pigment* kayu tingi pada konsentrasi 5% lebih rendah jika dibandingkan dengan konsentrasi 4% hal tersebut disebabkan terjadinya aglomerasi sehingga tercipta ruang kosong pada PLA yang menyebabkan nilai opasitas menurun seperti yang ditunjukkan pada **Tabel 4.4**.

PVA memiliki tren yang sama, kenaikan konsentrasi menyebabkan kenaikan opasitas, serta pada PVA dengan campuran *lake-pigment* kayu tingi pada konsentrasi 5% mengalami penurunan opasitas. Hasil dari *two-way* ANOVA pada **lampiran 14** konsentrasi dan jenis pigmen menunjukkan nilai *.sig* < 0,05 atau ada perbedaan nyata, sehingga konsentrasi dan jenis pigmen mempengaruhi nilai opasitas. Uji lanjut *post hoc* Tukey pada taraf *.sig* 5% ketika jenis pigmen memberikan opasitas yang berbeda. Uji *post hoc* Tukey konsentrasi menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi akan menaikkan nilai opasitas.

4.8. Polimer pewarna alami terbaik

Pada **Gambar 4.17** menyajikan skor akhir hasil Analisis Multi-Kriteria (MCA) untuk polimer PLA (A) dan PVA (B) pada berbagai kombinasi *lake-pigment* dan konsentrasi. MCA digunakan untuk mengintegrasikan hasil kesukaan warna, optik (opasitas), ketahanan air, dan lingkungan (biodegradasi), untuk menentukan formulasi optimal berdasarkan kriteria pembobotan yang telah ditetapkan. Kriteria pemberian bobot berdasarkan nilai fungsi kemudian estetika. Polimer terbaik untuk PLA adalah PLA dengan *lake-pigment* dari kayu merr pada konsentrasi 5% dengan skor 1,2 disebut LM5. Polimer PVA terbaik adalah PVA dengan *lake-pigment* kayu merr pada konsentrasi 5% dengan skor 1,2 disebut VM5. Polimer terbaik dari

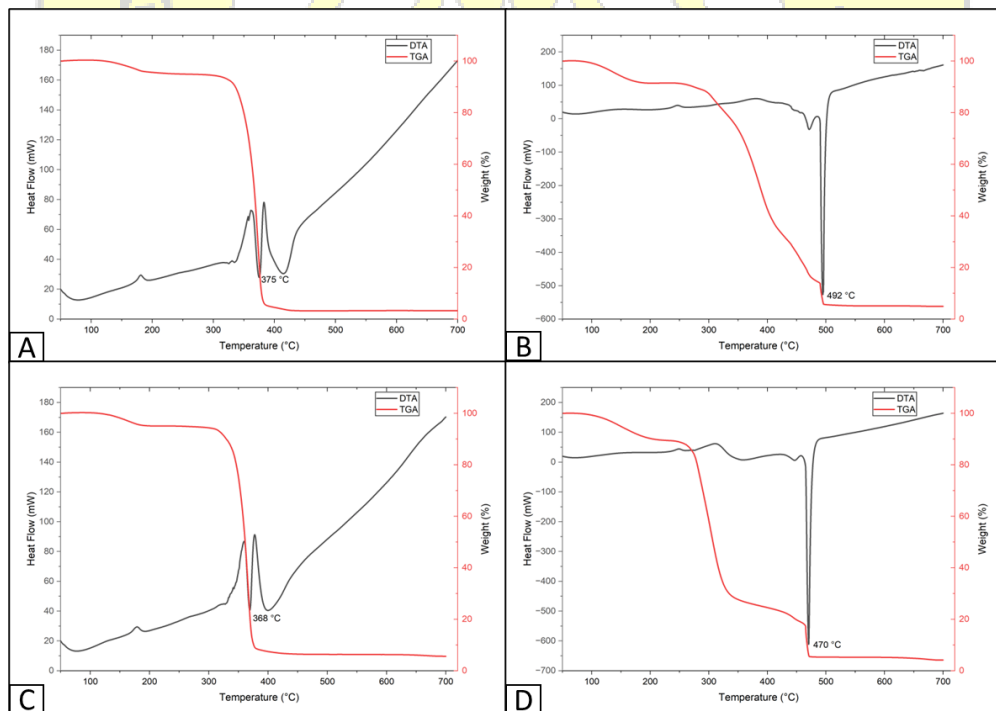
masing-masing jenis polimer akan dianalisis lebih lanjut dengan TGA-DTA untuk menguji ketahanannya terhadap panas dan morfologi serta elemental analisis menggunakan SEM-EDX.



Gambar 4.17 Grafik skor perhitungan polimer terbaik dari analisis multi-kriteria berdasarkan jenis polimer PLA (A) dan PVA (B)

4.8.1. Ketahanan panas

Pengujian ketahanan panas polimer dilakukan dengan menggunakan DTA-TGA pada polimer murni PLA dan PVA serta polimer terbaik LM5 dan VM5 ditunjukkan pada **Gambar 4.18**. Grafik DTA memberikan informasi terkait perubahan suhu suatu material pada suhu tertentu. Grafik TGA memberikan informasi tentang perubahan massa suatu material pada suhu tertentu.



Gambar 4.18 Grafik DTA-TGA dari PLA (A), PVA (B), PLA lake-pigment kayu merr 5% (LM5) (C), dan PVA lake-pigment kayu merr 5% (VM5) (D)

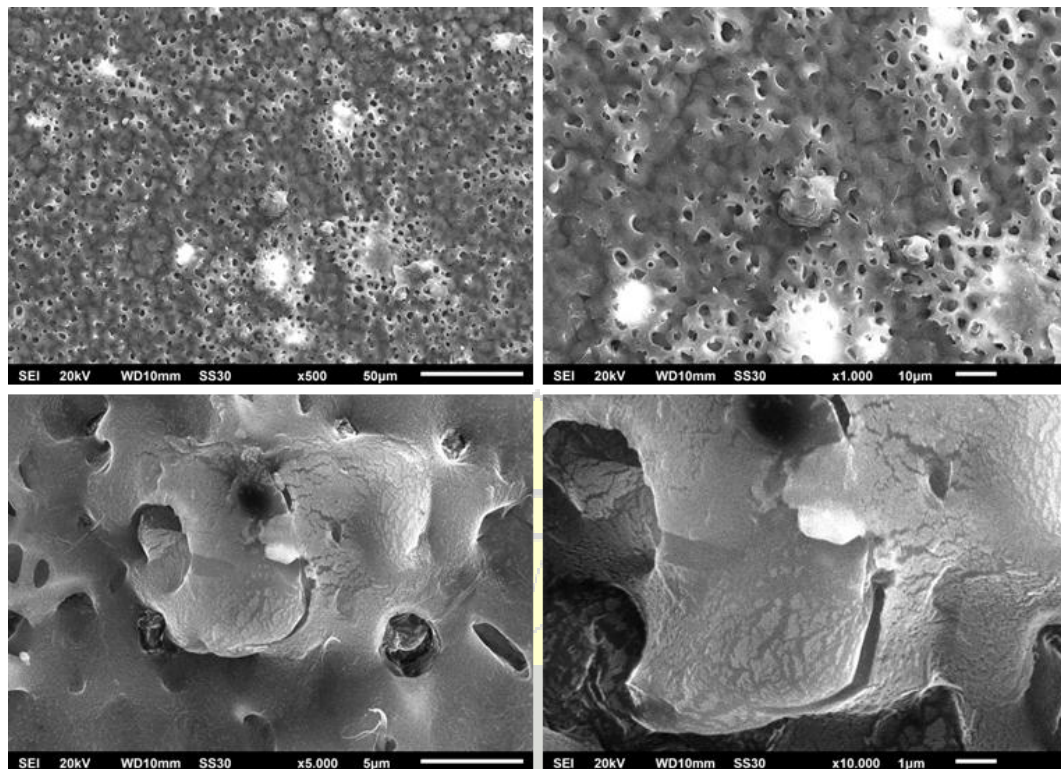
Berdasarkan hasil pengujian polimer murni PLA dan PVA menunjukkan kestabilan termal yang lebih tinggi dibandingkan dengan polimer yang ditambahkan dengan lake-pigment. Penambahan *lake-pigment* mengakibatkan penurunan suhu, meskipun dengan penambahan lake-pigment mengalami penurunan ketahanan termal akan tetapi masih dikategorikan baik karena diatas 300. Penurunan suhu dengan penambahan pigmen pada masing-masing jenis polimer menunjukkan bahwa *lake-pigment* yang merupakan pigmen organik akan mengalami dekomposisi lebih awal dan mengganggu struktur kristalinitas polimer murni sehingga mempercepat proses degradasi termal. Nilai area negatif menunjukkan proses ini bersifat endotermik atau memerlukan panas untuk memutus ikatan molekul. Kestabilan termal tertinggi dari PVA > VL5 > PLA > LM5. Hal ini disebabkan oleh struktur molekul PVA yang memiliki banyak gugus hidroksil (-OH) yang membentuk ikatan hidrogen antar-rantai yang sangat kuat, sehingga memerlukan energi panas yang lebih besar untuk memutus ikatan tersebut dibandingkan pada polimer PLA (Sanyang *et al.*, 2015).

Grafik DTA PLA (A dan C) menunjukkan dua puncak tajam ke atas pada rentang 300 hingga 400 °C yang menunjukkan reaksi eksotermik dari proses dekomposisi oksidatif atau pembakaran polimer PLA. PLA mengalami reaksi eksotermik dikarenakan PLA yang terdegradasi pada suhu tinggi terjadi proses pemutusan rantai polimer yang melepaskan energi panas ke lingkungan. Dua puncak yang muncul mengindikasikan degradasi yang terjadi dalam dua tahap. Tahap pertama adalah pemutusan rantai utama. Tahap kedua adalah oksidasi residu karbon atau fragmen molekul yang lebih kecil. PVA (B dan D) grafik DTA mengalami reaksi endotermik. Reaksi endotermik terjadi karena PVA memiliki gugus hidroksil yang melimpah. Proses degradasi melalui reaksi dehidrasi dan eliminasi rantai samping. Proses degradasi tersebut membutuhkan energi yang besar dari luar atau reaksi endotermik. Berdasarkan grafik PLA (B) dan PVA (D) penambahan *lake-pigment* meningkatkan grafik DTA-nya baik dari reaksi eksotermik maupun endotermik. Hal tersebut disebabkan oleh *lake-pigment* yang bersifat katalisator pada proses dekomposisi polimer (Sanyang *et al.*, 2015).

4.8.2. Morfologi polimer

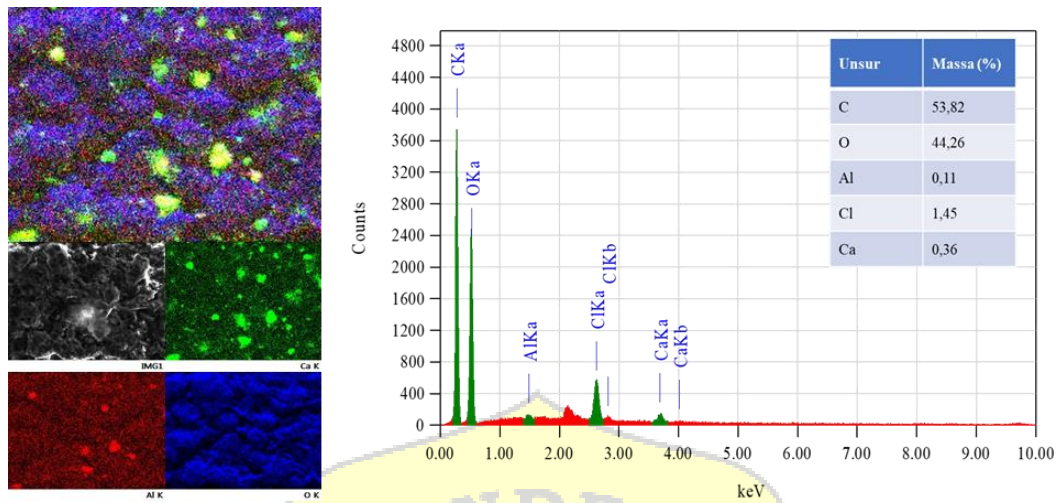
Analisis morfologi polimer dilakukan dengan menggunakan SEM EDX. Hasil pengukuran ditunjukkan pada **Gambar 4.19** untuk polimer pewarna alami terbaik LM5 dengan perbesaran 500x, 1000x, 5000x, dan 10.000x. Hasil SEM memberikan gambaran visual tentang bagaimana *lake-pigment* kayu merr terintergrasi ke dalam struktur PLA. PLA dengan *lake-pigment* kayu merr 5% menunjukkan struktur permukaan yang tidak rata dan memiliki porositas. Pada perbesaran 5.000x hingga 10.000x terdapat adanya butiran halus yang terdistribusi dalam matriks polimer serta adanya indikasi aglomerasi pada beberapa titik. Aglomerasi pada LM5 tampak menyatu dengan struktur pori-pori. Karkarakteristik permukaan berpori ini berbeda dengan polimer PLA murni yang memiliki permukaan halus dan rapat. Menurut (Arrieta *et al.*, 2014) penambahan bahan pengisi atau pigmen alami ke dalam matriks polimer cenderung meningkatkan kekasaran permukaan dan memicu terbentuknya mikropori akibat perbedaan tegangan permukaan antara polimer yang bersifat non-polar dengan *lake-pigment* yang bersifat polar.

Pori yang terbentuk pada PLA *lake-pigment* kayu merr 5% juga dapat menunjukkan keterkaitan dengan hasil uji biodegradasi dimana semakin banyak pori yang terbentuk karena penambahan pigmen. Peningkatan pori akan memperluas permukaan efektif yang dapat diakses oleh mikroorganisme dan air sehingga mempercepat laju biodegradasi dibandingkan polimer tanpa pigmen. Aglomerasi yang terjadi juga dapat mempengaruhi nilai opasitas dan ketahanan air yang semakin menurun seperti pada penambahan *lake-pigment* kayu tingi 5%.



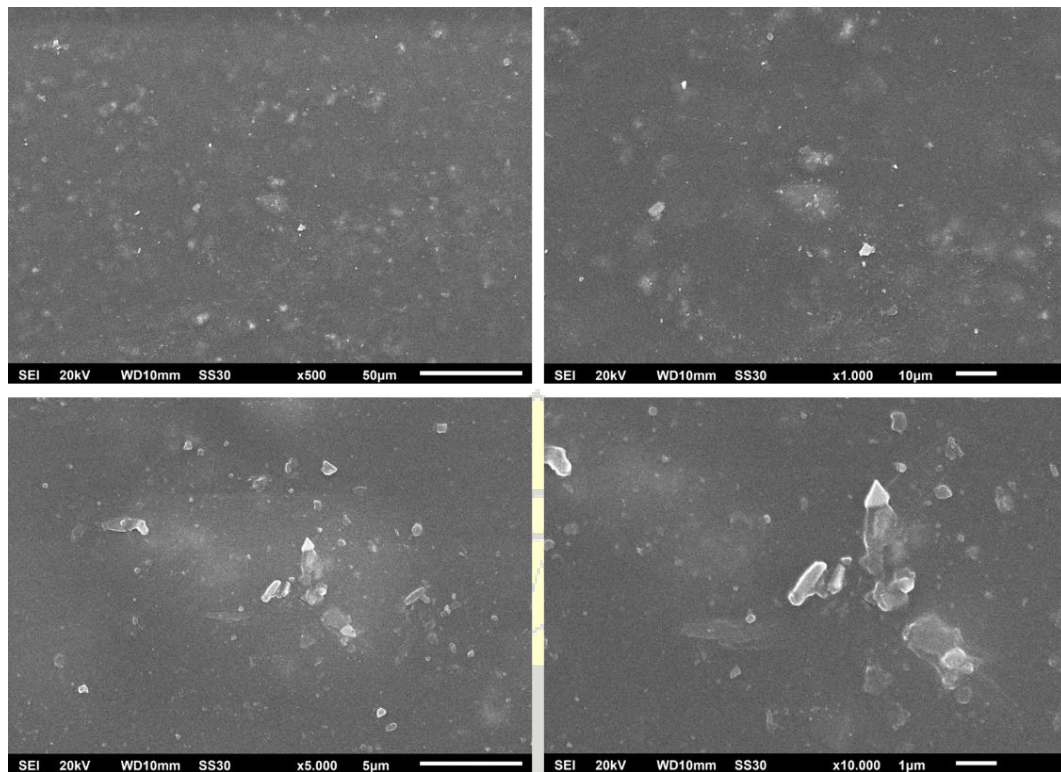
Gambar 4.19 Morfologi PLA *lake-pigment* kayu merr 5% dengan perbesaran 500x, 1000x, 5.000x, dan 10.000x

Berdasarkan hasil uji elemental analisis menunjukkan bahwa polimer PLA dengan penambahan *lake-pigment* kayu merr dengan konsentrasi 5% didominasi unsur C (53,82%) dan O (44,26%) yang merupakan penyusun utama rantai PLA. Selain unsur tersebut juga ditemukan unsur Al (0,11%), Cl (1,45%), dan Ca (0,36%) yang menjadi tanda adanya *lake-pigment* telah berhasil tersintesis dan terdistribusi di dalam matriks PLA. Pemetaan unsur (mapping) memperlihatkan bahwa unsur-unsur tersebut tersebar di seluruh permukaan maka, konsentrasi 5% pigmen sudah cukup memberikan pewarnaan yang merata pada skala mikroskopis. Unsur organik yang terdeteksi dari dapat memberikan nutrisi bagi mikroba, sementara unsur logam (Al dan Ca) dalam kadar rendah tidak menghambat pertumbuhan mikroba yang mengakibatkan proses biodegradasi semakin meningkat dengan peningkatan *lake-pigment* yang ditambahkan.



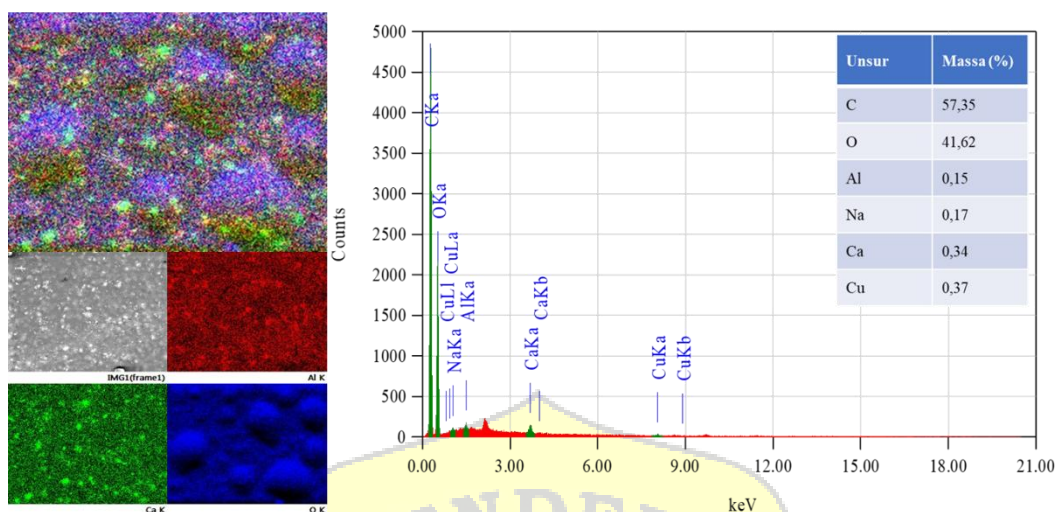
Gambar 4.20 Hasil SEM-EDX PLA *lake-pigment* merr 5%

Analisis morfologi polimer terbaik dari PVA dengan penambahan *lake-pigment* kayu merr 5%, yaitu VM5 ditunjukkan pada **Gambar 4.21**. Permukaan VM5 cenderung menunjukkan distribusi partikel yang berbeda dengan LM5. Permukaan VM5 tampak lebih halus dan tidak adanya pori-pori. PVA yang bersifat hidrofilik memiliki ikatan hidrogen yang lebih kuat dengan pigmen alami sehingga dispersinya lebih merata. PVA dan *lake-pigment* sama-sama bersifat polar sehingga ketika dicampurkan akan menghasilkan permukaan yang lebih halus dan merata dibandingkan dengan PLA yang bersifat non-polar. Selain itu, adanya butiran halus pigmen yang tersebar dalam matriks mengindikasi terjadinya aglomerasi. Aglomerasi pada VM5 terlihat jelas menempel di permukaan.



Gambar 4.21 Morfologi PVA *lake-pigment* kayu merr 5% dengan perbesaran 500x, 1000x, 5.000x, dan 10.000x

Aglomerasi terjadi karena partikel *lake-pigment* lebih dominan untuk saling berikatan dengan sesama partikel dari pada dengan matriks polimer. *Lake-pigment* yang sebelumnya telah dihaluskan disaring sehingga memiliki ukuran sangat kecil akan memiliki luas permukaan yang sangat besar. Luas permukaan yang sangat besar akan menyebabkan *lake-pigment* memiliki energi permukaan tidak stabil sehingga akan saling tarik-menarik antar partikel oleh pengaruh gaya *Van Der Waals* dan membentuk gumpalan atau aglomerat. Penggunaan metode *solvent casting* dalam pembuatan polimer juga menjadi penyebab terbentuknya aglomerat di permukaan. Hal tersebut disebabkan oleh proses penguapan pelarut juga akan membawa partikel *lake-pigment* yang tidak terikat kuat ke permukaan dan menumpuk.



Gambar 4.22 Hasil SEM-EDX PVA lake-pigment kayu merr 5%

Berdasarkan hasil pada **Gambar 4.22** unsur didominasi oleh C (57,35%) dan O (41,62%) yang merupakan penyusun utama pada rantai polimer PVA. Indikator bahwa lake-pigment kayu merr berhasil tersintesis dengan adanya unsur Al (0,15%) dan Ca (0,34%). Selain itu, ditemukannya unsur Na (0,17%) dan Cu (0,37) dapat berasal dari residu pada proses sintesis. Pemetaan unsur (*mapping*) meskipun terbentuk aglomerasi, unsur-unsur tersebut tersebar di seluruh permukaan sehingga pewarnaan merata pada skala mikroskopis.