

## **BAB II**

### **DASAR TEORI**

#### **2.1 LIMBAH UDANG**

Saat ini budi daya udang dengan tambak telah berkembang dengan pesat, karena udang merupakan komoditi ekspor yang dapat diandalkan dalam meningkatkan ekspor non-migas dan merupakan salah satu jenis biota laut yang bernilai ekonomis tinggi. Udang di Indonesia pada umumnya diekspor dalam bentuk udang beku yang telah dibuang bagian kepala, kulit, dan ekornya. Bagian yang dibuang ini pada akhirnya menjadi limbah udang.

Limbah udang sampai saat ini memang belum banyak mendapat perhatian. Selama ini orang hanya peduli pada dagingnya saja. Padahal limbah udang berupa kulit atau yang juga disebut karapas, yang komposisinya bisa mencapai 50-60 persen bisa dimanfaatkan menjadi berbagai produk. Fungsi kulit tersebut pada hewan udang yaitu sebagai pelindung.

Kulit udang mengandung protein (25% - 40%), kalsium karbonat (45% - 50%), dan khitin (15% - 20%), tetapi besarnya kandungan komponen tersebut tergantung pada jenis udangnya, sedangkan kulit kepiting mengandung protein (15,60% - 23,90%), kalsium karbonat (53,70% - 78,40%), dan khitin (18,70% - 32,20%), hal ini juga tergantung pada jenis kepiting dan tempat hidupnya.<sup>[4]</sup> Kandungan khitin dalam kulit udang lebih sedikit dari kulit kepiting, tetapi kulit udang lebih mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak sebagai limbah.

Menurut Moeljanto,<sup>[5]</sup> yang dimaksud limbah udang adalah sisa-sisa udang yang telah diolah melalui proses pembekuan, pengalengan udang dan sisa pengolahan rumah tangga, yaitu berupa kulit kepala, genjer atau jengger, ekor dan kotoran-kotoran lainnya.

Menurut pengolahannya, limbah udang dapat dikategorikan menjadi tiga jenis yaitu :<sup>[6]</sup>

1. Kepala udang yang biasanya merupakan hasil sampingan dari industri pembekuan udang tanpa kepala.
2. Kulit udang yang biasanya merupakan hasil sampingan dari industri pembekuan udang mutu dua atau industri pengalengan udang.
3. Pencampuran keduanya yang biasanya berasal dari industri pengalengan udang.

Meningkatnya jumlah limbah udang masih merupakan masalah yang perlu dicarikan upaya pemanfaatannya. Hal ini bukan saja memberikan nilai tambah pada usaha pengolahan udang, akan tetapi juga dapat menanggulangi masalah pencemaran lingkungan yang ditimbulkan, terutama masalah bau yang dikeluarkan. Saat ini di Indonesia sebagian kecil dari limbah udang sudah dimanfaatkan dalam hal pembuatan kerupuk udang, petis, terasi, dan bahan pencampur pakan ternak. Sedangkan di negara maju seperti Amerika Serikat dan Jepang, limbah udang telah dimanfaatkan di dalam industri sebagai bahan dasar pembuatan khitin dan khitosan. Manfaatnya di berbagai industri modern banyak sekali seperti industri farmasi, biokimia, bioteknologi, biomedikal, pangan, kertas, tekstil, pertanian, dan kesehatan serta pembuatan *edible film* sebagai pengemas ataupun *coating* pada berbagai produk makanan, sayur-sayuran, dan buah-buahan. Khitin dan khitosan serta turunannya mempunyai sifat sebagai bahan pengemulsi koagulasi dan penebal emulsi.<sup>[7]</sup>

Dengan pemanfaatan limbah udang menjadi khitin dan khitosan, maka limbah udang yang ada dapat berkurang sehingga masalah pencemaran lingkungan dapat dikurangi serta menguntungkan karena bernilai ekonomi tinggi. Jenis udang yang paling banyak dimanfaatkan adalah udang windu (*Panaeus monodon*) sehingga limbah udang yang paling banyak dihasilkan adalah dari udang windu.

## **2.2 SEJARAH PENEMUAN KHITIN DAN KHITOSAN**

Pada tahun 1811, seorang ilmuwan Prancis Hendri Baraconnot berhasil mengisolasi khitin untuk pertama kali dari jamur, dan diberi nama *fungine*.

Kemudian tahun 1823, Odier menemukan senyawa yang sama dari kutikula serangga dan diberi nama khitin (bahasa Yunani) yang artinya sampul atau baju. Tahun 1859 Rouget menemukan modifikasi khitin yang akhirnya oleh Hoppe-Seiler (1894) diberi nama khitosan. Sejak saat itu penelitian khitin dan khitosan berkembang sampai pertengahan abad 1900-an. Tahun 1930-an G.W. Rigby, karyawan Dupont mempatenkan khitin dan khitosan beserta cara isolasi dan preparasinya dari kulit udang serta pemanfaatannya dalam industri.<sup>[8]</sup>

### 2.3 KARAKTERISTIK KHITIN DAN KHITOSAN

Khitin dan khitosan adalah senyawa golongan karbohidrat yang dapat dihasilkan dari limbah hasil laut terutama dari udang, kepiting, dan kerang.<sup>[9]</sup> Pada umumnya, bahan yang digunakan dalam proses pembuatan khitin dan khitosan adalah dari limbah udang khususnya kulit udang. Hal ini disebabkan karena udang kaya akan khitin, mudah diperoleh, harganya relatif murah, dan sedikit mengandung protein,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{MgCO}_3$ . Kandungan khitin pada limbah kulit udang dapat mencapai 20 % dari berat kering tubuhnya.<sup>[2]</sup>

Khitin banyak ditemukan pada kulit dan kepala hewan avertebrata berkulit keras (*Crustacea*), serangga, dan beberapa mikroorganisme. Tabel 2.1 di bawah ini menunjukkan perbandingan kandungan khitin pada beberapa *Crustacea*.

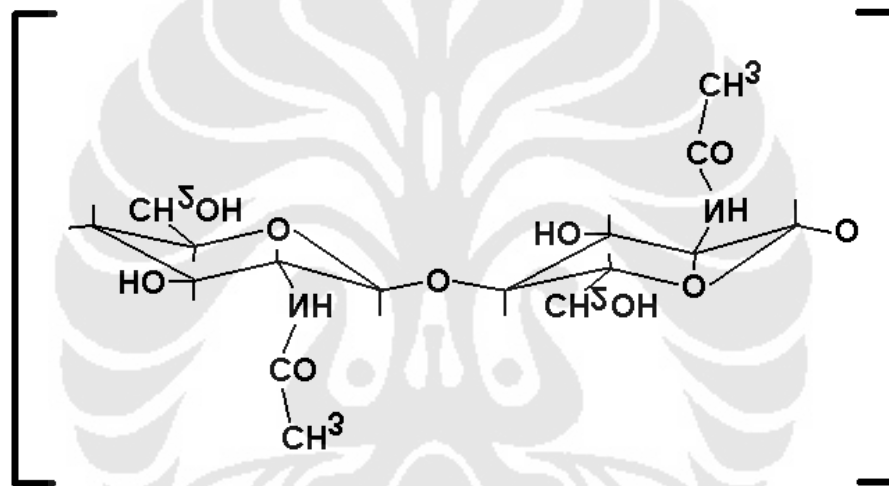
Tabel 2.1. Kandungan Khitin Pada Beberapa Limbah *Crustacea*

Limbah <i>Crustacea</i>	Kandungan Khitin (%)
Kulit Udang	27
Kepala Udang	13,5-17,5
Lobster	11-15
Kepiting	13-15

Sumber : Skripsi Sylvia Sari Barkey.<sup>[10]</sup>

Khitin dibangun oleh unit-unit monomer N-asetilglukosamin (GlcNAc) yang tersusun linear dengan ikatan  $\beta$  (1,4) (Gambar 2.1). Rantai khitin antara satu

dengan yang lainnya berasosiasi dengan ikatan hidrogen yang sangat kuat antara gugus NH dari satu rantai dan gugus C=O dari rantai yang berdekatan. Ikatan hidrogen menyebabkan khitin tidak dapat larut dalam air dan membentuk formasi serabut (fibril). Berdasarkan pola penyusunan rantai polimernya, khitin fibril dibedakan menjadi tiga jenis yaitu  $\alpha$ -khitin,  $\beta$ -khitin dan  $\gamma$ -khitin. Pada  $\alpha$ -khitin rantai-rantai polimer yang berdekatan tersusun secara antiparalel. Bentuk ini banyak ditemukan pada jamur dan *Arthropoda*. Jenis  $\beta$ -khitin mempunyai rantai polimer yang tersusun paralel, sedangkan  $\gamma$ -khitin fibrilnya masing-masing tersusun dari tiga rantai, dua rantainya tersusun paralel dan rantai ketiga antiparalel.<sup>[11]</sup>



Gambar 2.1. Unit khitin.<sup>[11]</sup>

Khitin berbentuk padat, *amorf*, tidak berwarna, tidak larut dalam air, asam encer, alkohol dan semua pelarut organik lainnya, tetapi khitin dapat larut dalam fluoroalkohol dan asam mineral pekat.<sup>[12]</sup>

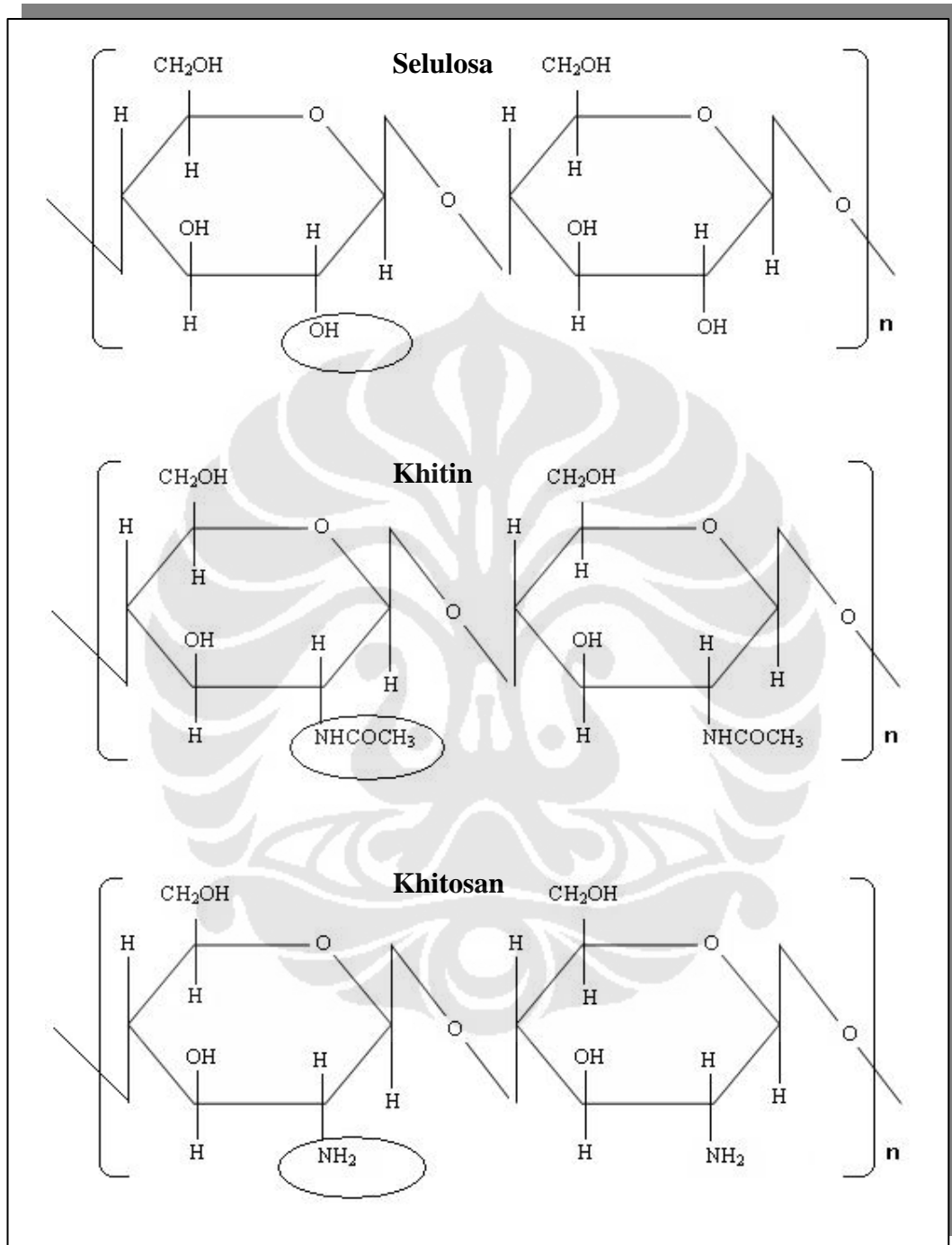
Khitin merupakan polisakarida kedua terbanyak di alam setelah selulosa dan di alam setiap tahunnya dihasilkan sekitar 108 ton khitin.<sup>[13]</sup> Khitin termasuk golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan molekul polimer berantai lurus dengan nama lain  $\beta$ -(1-4)-2-asetamida-2-dioksi-D-glukosa (N-asetil-D-Glukosamin). Khitin mempunyai rumus molekul  $C_{18}H_{26}N_2O_{10}$ .<sup>[14]</sup> Khitin kurang larut dibandingkan dengan selulosa dan merupakan N-glukosamin yang terdeasetilasi sedikit, sedangkan khitosan adalah khitin yang terdeasetilasi sebanyak mungkin.

Khitin mempunyai tekstur yang baik, warna yang lebih putih, protein dan mineral yang tidak terlalu tinggi. Salah satu sifat dari khitin adalah dapat mengikat ion logam seperti Fe, Cu, Cd, Hg, dan juga memiliki sifat adsorpsi.<sup>[6]</sup> Khitin mudah mengalami degradasi secara biologis dan tidak beracun. Khitin umumnya tidak berbentuk murni (*pure*) melainkan merupakan suatu kombinasi bersama dengan substansi lain seperti protein, mineral dan pigmen. Struktur dasar khitin sama dengan selulosa, yaitu polimer dari unit glukosa. Perbedaan dari kedua polimer ini adalah grup -OH pada posisi C kedua di dalam selulosa digantikan oleh grup asetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) di dalam khitin, sehingga membuat khitin sebagai polimer dari unit N-asetil-glukosamin. Khitin tersusun oleh 2.000 - 3.000 unit monomer N-asetil-glukosamin.<sup>[15]</sup> Gambar 2.2 di bawah ini menunjukkan perbedaan struktur selulosa, khitin, dan khitosan.

Senyawa khitin pada umumnya tidak digunakan secara murni, tetapi diturunkan menjadi senyawa khitosan. Khitosan merupakan produk deasetilasi (pemutusan gugus asetil pada khitin) khitin dengan alkali kuat, senyawa ini mudah diperoleh dari reaksi deasetilasi khitin dengan penambahan NaOH 50 % pada suhu 120 °C mengakibatkan terlepasnya gugus asetil yang melekat pada gugus amino dari molekul khitin yang selanjutnya akan membuat khitosan bersifat kationik (bermuatan positif) yang siap menarik ion negatif lawannya. Khitosan memiliki sifat yang lebih stabil dibandingkan dengan khitin. Sifat khitosan dapat disamakan dengan sifat polimer kationik sehingga khitosan tidak larut dalam air atau larutan alkali pada pH diatas 6,5. Khitosan larut dengan cepat dalam asam organik cair, seperti asam formiat, asam asetat, asam sitrat dan asam mineral lain kecuali sulfur.<sup>[16]</sup>

Khitosan yang disebut juga dengan β-1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan suatu polimer multifungsi karena mengandung tiga jenis gugus fungsi yaitu asam amino, gugus hidroksil primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi ini menyebabkan khitosan mempunyai reaktifitas kimia yang tinggi.<sup>[17]</sup> Khitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan bersifat polielektrolitik.<sup>[14]</sup> Disamping itu, khitosan dapat dengan mudah berinteraksi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein. Oleh karena itu, khitosan relatif

lebih banyak digunakan pada berbagai bidang industri terapan dan industri kesehatan.<sup>[18]</sup>



Gambar 2.2. Perbedaan struktur selulosa, khitin dan khitosan.<sup>[16]</sup>

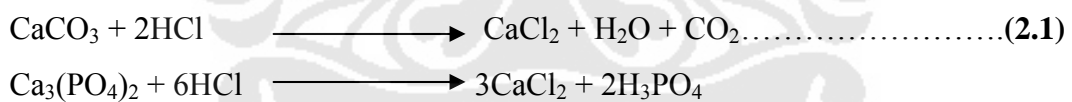
Dari Gambar dapat dilihat bahwa perbedaan antara khitosan dan khitin adalah gugus amina (-NH<sub>2</sub>) pada posisi C-2 dari khitosan sedangkan pada selulosa

terdapat gugus hidroksil (-OH). Khitosan memiliki muatan ion positif yang secara kimia memberikan kemampuan berikatan dengan muatan negatif, yaitu lemak, kolesterol, ion logam, protein dan makromolekul. Kelebihan ini membuat khitin dan khitosan mempunyai nilai ekonomis yang menarik karena sifat alami khitosan yang sangat bagus dalam hal biokompatibilitas, *biodegradable*, penyerapan dan kemampuan untuk dibentuk menjadi *film*.

Adapun tahap-tahap proses perubahan khitin menjadi khitosan adalah sebagai berikut :

### 1. Demineralisasi

Proses demineralisasi adalah proses pemisahan mineral yang bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik yang ada pada limbah kulit udang. Kulit udang umumnya mengandung 30-50 % (berat kering) mineral. Mineral utama yang terdapat pada kulit udang yaitu kalsium dalam bentuk  $\text{CaCO}_3$  dan sedikit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Pada proses ini terjadi reaksi kimia antara asam klorida (HCl) dengan kalsium ( $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) dan akan menghasilkan kalsium klorida yang akan mengendap dan mudah dipisahkan dengan produk. Reaksi-reaksi antara kalsium dengan klorida yang terjadi ditunjukkan pada persamaan reaksi berikut : <sup>[19]</sup>



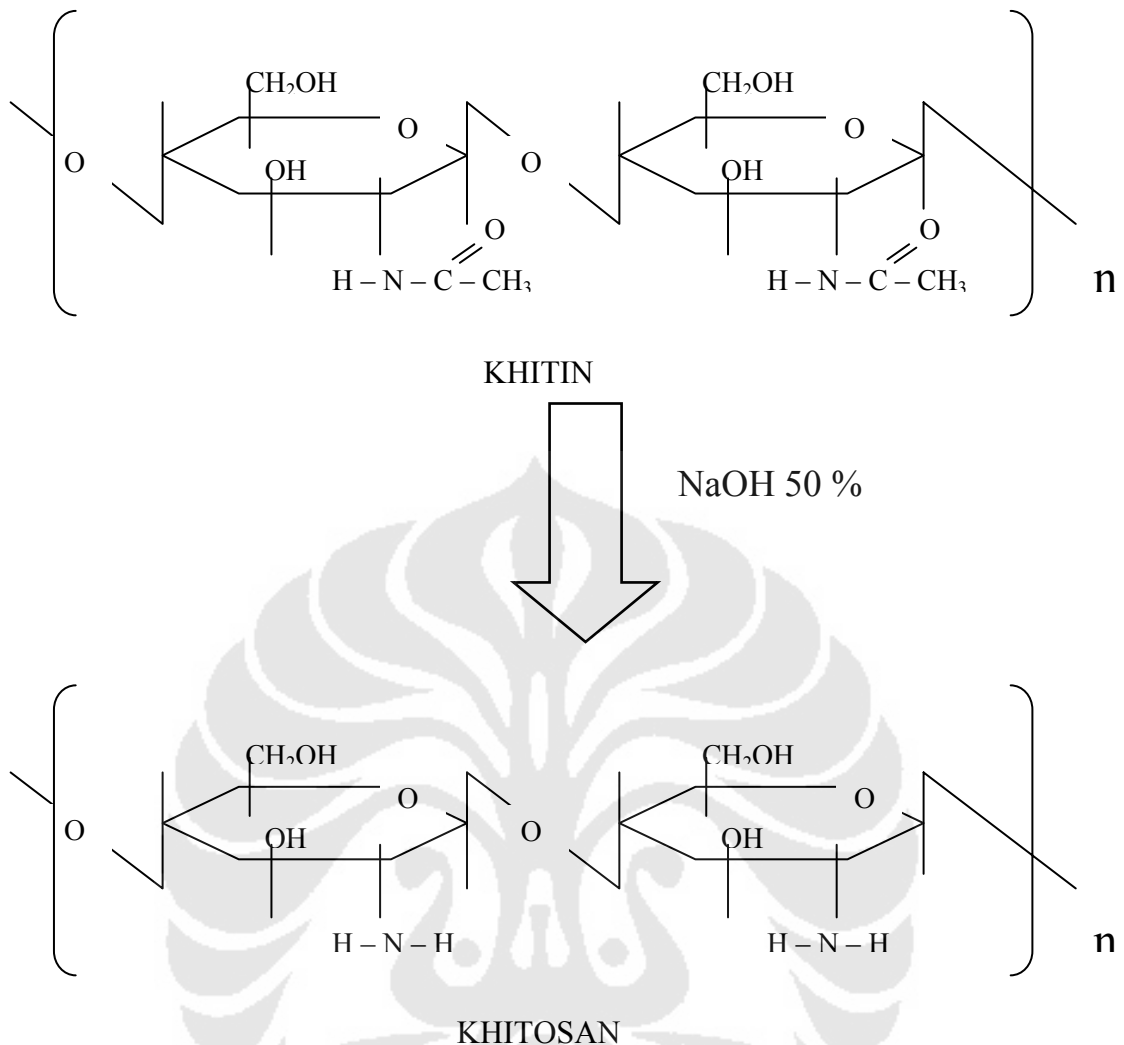
### 2. Deproteinisasi

Proses deproteinisasi dilakukan bertujuan untuk menghilangkan protein dari limbah udang tersebut. Selama proses ini, larutan alkali akan masuk ke celah-celah kulit udang untuk memutuskan ikatan antara khitin dan protein. Alkali tersebut akan mengikat protein menjadi Na-proteinat yang selanjutnya dapat dipisahkan kembali karena terjadi pengendapan antara natrium dan protein. Dari kedua proses diatas akan dihasilkan khitin.

### 3. Deasetilisasi khitin menjadi khitosan

Pada proses ini terjadi proses penghilangan gugus asetil (-COCH<sub>3</sub>) dari khitin.

Gambar 2.3 berikut ini menunjukkan reaksi deasetilasi khitin menjadi khitosan :



Gambar 2.3. Reaksi deasetilasi khitin menjadi khitosan.<sup>[15]</sup>

Semakin banyak gugus asetil yang hilang dari polimer khitin, maka semakin kuat interaksi antar ion dan ikatan hidrogen dari khitosan.<sup>[20]</sup> Khitosan memiliki sifat larut dalam suatu larutan asam organik, tetapi tidak larut dalam pelarut organik lainnya seperti dimetil sulfoksida dan juga tidak larut pada pH 6,5. Sedangkan pelarut khitosan yang baik adalah asam asetat.<sup>[2]</sup>

Khitin dan khitosan memiliki beberapa kelebihan antara lain :<sup>[21]</sup>

- Merupakan komponen utama kulit udang.
- Sumberdaya yang dapat diperbarui.
- Merupakan senyawa biopolimer yang dapat terdegradasi, tidak mencemari lingkungan, serta tidak beracun.
- Mempunyai fungsi biologis, dapat membentuk gel, koloid, dan *film*.
- Mengandung gugus amino dan hidroksil yang dapat dimodifikasi.



## 2.4 PEMANFAATAN KHITOSAN

Khitosan yang merupakan salah satu turunan dari khitin dapat dimanfaatkan secara luas di berbagai bidang. Di beberapa negara maju, seperti di Amerika Serikat khitosan telah lama dimanfaatkan dalam bidang pertanian sebagai pelapis benih yang akan ditanam sehingga benih tersebut terhindar dari gangguan jamur tanah. Di Jepang, dimanfaatkan sebagai bahan tambahan dalam pakan ayam petelur yang dapat meningkatkan hasil produksi telur. Sedangkan di Polandia khitosan efektif sebagai pemisah (*separation*) spermatozoa yang *mobile* dan *non mobile* dari babi jantan dan lembu jantan setelah dihancurkan dalam kromatografi kolom. Di India, khitosan ditambahkan pada ransum makanan ternak seperti ayam pedaging sehingga berat ayam dapat bertambah sebesar kurang lebih 12 persen.<sup>[22]</sup>

Khitosan dapat membentuk lapisan *semipermeable* dan mampu memodifikasi atmosfer internal pada buah sehingga dapat menunda terjadinya pematangan dan menurunkan laju transpirasi pada buah-buahan dan sayuran. Penggunaan pelapis khitosan pada buah stroberi misalnya mampu menekan kerusakan buah tersebut yang disimpan pada suhu 13<sup>0</sup>C.<sup>[3]</sup> Sedangkan khitin sudah lama dikenal dalam kaitannya dengan pengelolaan air limbah. Melalui reaksi pengikatan, khitin mampu menarik limbah beracun dari logam berat. Pemanfaatan lain khitin dan khitosan untuk industri diantaranya juga untuk :<sup>[3]</sup>

- Industri pembungkus makanan berupa *film* khusus.
- Industri metalurgi sebagai *absorben* untuk ion-ion metal khususnya pada industri pengolahan limbah cair sebagai *absorben* ion-ion logam berat.
- Industri kulit untuk perekat.
- Fotografi.
- Industri cat untuk koagulan, pensuspensi, dan flokulasi.
- Industri makanan sebagai aditif dan penghasil protein sel tunggal.

Dalam bidang pertanian, khitin dan khitosan yang dicampurkan dalam tanah bisa mengurangi resiko serangan cacing parasit tanah terhadap tanaman. Khitin dapat pula menyaring dengan efektif zat-zat yang tidak diinginkan seperti tannin pada kopi. Dalam bidang kesehatan, senyawa khitin bermanfaat dalam penyembuhan

luka-luka tubuh. Benang jahit yang dihasilkan dari khitin tidak perlu susah-susah dibuang mengingat khitin merupakan zat yang mudah terurai. Lembaran tipis khitin yang bisa digunakan menambal luka tanpa meninggalkan bekas. Khitin juga dapat digunakan untuk penyembuhan luka bakar pada kulit. Dalam kaitannya dengan tata rias, turunan khitin dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi dan bahan pelembab.<sup>[3]</sup>

## **2.5 EDIBLE FILM DARI KHITOSAN**

*Edible film* berbahan dasar khitosan dapat disebut sebagai *biodegradable polymer* karena khitosan sendiri berasal dari kulit udang. Dari hasil penelitian, diketahui kulit udang mengandung senyawa khitin yang bila diproses lebih lanjut dapat diubah menjadi khitosan. Khitosan dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *edible film* yang pada aplikasi selanjutnya *edible film* dapat digunakan sebagai bahan pengemas atau pelapis produk makanan yang diharapkan dapat berfungsi sebagai produk alternatif pengganti plastik. Kulit udang selama ini di Indonesia sangat melimpah jumlahnya dan sering hanya dianggap sebagai limbah. Limbah kulit udang tersebut dapat dimanfaatkan secara optimal menjadi produk bernilai ekonomi tinggi bahkan dapat menambah devisa negara sebagai komoditi ekspor dengan cara mengubahnya menjadi *edible film* berbahan dasar khitosan.

Di beberapa negara maju seperti Jepang, Amerika Serikat, dan Polandia *edible film* khitosan ini telah dikembangkan secara luas pemanfaatannya, sementara di Indonesia baru dalam tahap awal pengembangan. *Edible film* merupakan jenis bahan plastik yang dibuat dari bahan yang mudah didegradasi oleh bakteri di dalam tanah, dan bisa juga dimakan. Aplikasi dari *edible film* khitosan ini dapat digunakan sebagai kemasan primer pada produk pangan, seperti sebagai pembungkus bumbu, saus, pelapis coklat, permen, sosis, buah-buahan, dan sayur-sayuran.

### **2.5.1 Pengertian Dari *Edible Film***

*Edible film* adalah suatu lapisan tipis dan kontinu, terbuat dari bahan-bahan yang dapat dimakan, dibentuk di atas komponen makanan (*coating*) atau diletakkan diantara komponen makanan yang berfungsi sebagai penghalang

terhadap transfer massa (misalnya kelembaban, oksigen, *lipid*, dan zat terlarut) dan atau sebagai pembawa bahan makanan dan aditif, serta untuk meningkatkan kemudahan penanganan makanan.<sup>[23]</sup>

Perbedaan *edible film* dengan *edible coating* yaitu, *edible film* merupakan bahan pengemas yang telah dibentuk terlebih dahulu berupa lapisan tipis (*film*) sebelum digunakan untuk mengemas produk makanan. Sedangkan *edible coating* merupakan pengemas yang dibentuk langsung pada produk dan bahan makanan.<sup>[24]</sup> Jadi, *edible coating* berfungsi dengan cara melekat langsung pada produk makanan, sedangkan *edible film* bertindak sebagai bahan lembaran tipis yang berdiri sendiri dan dapat digunakan sebagai pengemas/ pembungkus produk makanan.

*Edible film* dan *edible coating* secara efisien bertindak sebagai penghambat uap air, oksigen atau aroma yang dapat mengurangi jumlah pemakaian bahan kemasan, *edible film* dengan sifat-sifat mekanik yang baik, dalam beberapa hal dapat menggantikan *film* kemasan sintetik.

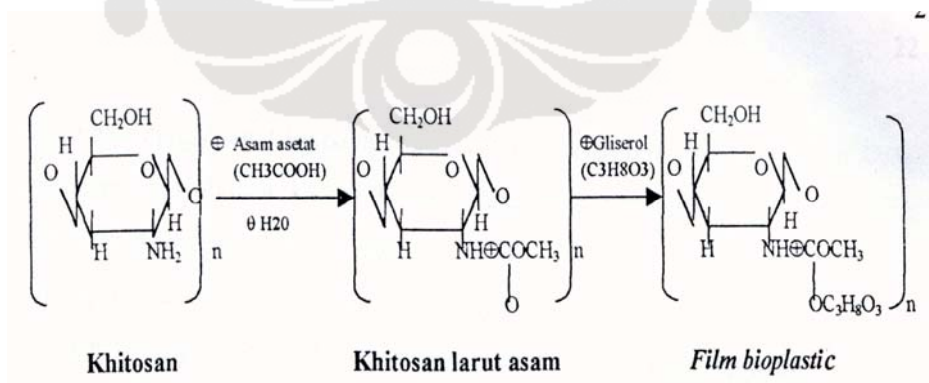
Ide pembuatan *edible film* berasal dari adanya lapisan lilin pelindung alami pada beberapa jenis bahan pangan, seperti kulit pada sayur-sayuran dan buah-buahan. Pelapisan makanan dengan *lipid*, seperti lilin dan lemak untuk memperpanjang masa simpan dengan proses pengeringan merupakan metode yang sudah sangat lama digunakan. Di Cina, telah lama digunakan metode pelilinan jeruk dan lemon untuk mengurangi kehilangan air.<sup>[1]</sup>

### **2.5.2 Polimerisasi *Edible Film***

*Film* sendiri sebenarnya merupakan salah satu bentuk polimer yang mudah dibentuk. Proses pembentukan polimer sendiri biasa disebut dengan polimerisasi. Polimer yang berupa larutan encer memiliki rantai bebas bergerak, sehingga kemungkinan terbentuk konfigurasi rantai yang beragam. Akan tetapi polimer dalam bentuk padat memiliki rantai tidak teratur sehingga gerakan dan konfigurasinya terbatas. Hal ini disebabkan karena rantai-rantai polimer tersebut saling bersambung silang ke berbagai arah membentuk polimer jaringan berupa matriks *film*.

Proses polimerisasi sendiri digolongkan menjadi polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi. Polimerisasi adisi melibatkan rantai berupa rantai reaktif yang mengandung satu elektron tidak berpasangan yang disebut radikal bebas atau beberapa ion. Sedangkan polimerisasi kondensasi melibatkan penggabungan molekul-molekul kecil yang menghasilkan molekul besar melalui reaksi kondensasi dalam kimia organik. Polimerisasi kondensasi umumnya dilakukan dengan menghilangkan molekul air.<sup>[25]</sup> Salah satu contoh yaitu pada pembuatan *edible film* khitosan, pencampuran asam asetat dengan khitosan yang diberi gliserol atau tanpa gliserol termasuk proses polimerisasi kondensasi karena dalam reaksi ini terjadi penghilangan molekul air. Polimerisasi kondensasi terjadi dengan adanya reaksi antara dua molekul yang mengandung gugus fungsi karboksil (-COOH) dan gugus hidroksil (-OH) dari asam asetat dan gugus fungsi 2 amino 2 deoksiglukosa dari khitosan. Hasil reaksi yang masih mengandung dua gugus fungsi menyebabkan reaksi berikutnya dengan monomer dapat terjadi, baik pada satu ujung maupun kedua ujung molekul untuk menghasilkan molekul besar. Oleh karena itu, polimerisasi hampir selalu berlangsung secara bertahap dengan reaksi antara pasangan gugus fungsi sampai terbentuk polimer.

Mekanisme reaksi pembentukan *edible film* khitosan yang dilarutkan dengan asam asetat dan disertai penambahan gliserol dapat dilihat pada Gambar 2.4 berikut ini :



Gambar 2.4. Mekanisme pembentukan *edible film* khitosan.<sup>[26]</sup>

### 2.5.3 Komponen Penyusun *Edible Film*

Donhowe dan Fennema membagi komponen utama penyusun *edible film* kedalam *hidrokoloid*, *lipid*, dan komposit (campuran *hidrokoloid* dan *lipid*). *Hidrokoloid* dapat berupa protein dan polisakarida lain, protein yang digunakan sebagai bahan dasar adalah protein jagung, kedelai, *wheat gluten*, kasein, kolagen, gelatin, *corn zein*, protein susu dan protein ikan, sedangkan polisakarida yang digunakan dalam pembuatan *edible film* adalah selulosa dan turunannya (metilselulosa, karboksilmetilselulosa, hidroksipropilselulosa, hidroksipropilmetil selulosa), pati dan turunannya (hidroksipropilamilosa), pektin, ekstrak ganggang laut (alginat, karagenan, agar), gum (gum arab, gum karaya), xanthan, khitosan dan lain-lain. Sedangkan *lipid* yang umum digunakan adalah lilin alam (*bee wax*, *carnauba wax*, *paraffin wax*), asam lemak (asam oleat dan asam laurat) dan *emulsifier* (acetylated monoglyceride, glyceryl monostearat). *Edible film* dengan komponen campuran (komposit) dapat berupa *film* emulsi *lipid-hidrokoloid* atau berupa *bilayer film* dengan satu muka *film hidrofilik* dan muka lainnya *hidrofobik*.<sup>[27]</sup>

Komponen lain penyusun *edible film* yang juga berperan penting adalah *plasticizer* seperti gliserol, monogliserida asetat, poli-etilen glikol, sukrosa, dan lain-lain. Penambahan komponen ini diperlukan untuk mengatasi sifat rapuh *film* yang disebabkan oleh kekuatan *intermolekuler* ekstensif.

Secara garis besar, mekanisme pembentukan *film* dengan bahan dasar polisakarida yaitu dengan memutuskan bagian polimer untuk membentuk kembali rantai polimer menjadi matriks *film* atau gel. Hal ini dipengaruhi oleh penguapan larutan *hidrofilik*, ikatan hidrogen, elektrolit, dan ikatan ionik.<sup>[28]</sup> *Edible film* dapat terbentuk setelah adanya proses penguapan pelarut, pengaturan pH, pembentukan gel atau koagulasi panas. Sifat-sifat *edible film* yang terbentuk sangat tergantung pada karakteristik bahan dasarnya.

### 2.5.4 Sifat-Sifat *Edible Film*

*Edible film* dari bahan dasar *lipid*/ lemak mempunyai laju transmisi uap air dan kekuatan mekanik yang rendah, sedangkan *edible film* berbahan dasar

*hidrokoloid* seperti protein dan karbohidrat bersifat kuat, tetapi laju transmisi dan laju uap airnya tinggi. Pada *edible film* komposit, yang merupakan gabungan dari protein dan *lipid* atau gabungan dari karbohidrat dan *lipid*, memiliki laju transmisi uap air lebih rendah dibanding *film* dengan bahan dasar karbohidrat dan protein, tetapi memiliki kekuatan mekanik yang lebih kuat dibanding *film* dengan bahan dasar *lipid*.<sup>[29]</sup>

Krochta *et al.*, menyatakan bahwa *film* yang terbuat dari *hidrokoloid* merupakan *barrier* yang baik terhadap transfer O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, dan *lipid*.<sup>[1]</sup> *Film* ini umumnya larut dalam air dan mempunyai sifat mekanik yang baik untuk digunakan sebagai bahan pengemas. Salah satu kelemahan dari *film* ini adalah kemampuan yang rendah sebagai *barrier* terhadap uap air. Sebaliknya *film* yang terbuat dari *lipid* berpotensi sebagai penahan uap air dan memberikan penampilan yang lebih mengkilap, namun *film* yang terbentuk umumnya tidak kuat, sehingga penggunaan *lipid* sebagai bahan pembuatan *edible film* sangat terbatas.

Sifat penahan gas dan uap air dari *edible film* dipengaruhi oleh komposisi, gelembung udara dan lubang dalam *film*. Pembentukan gelembung udara dan kemungkinan adanya lubang dipengaruhi oleh teknik preparasi dan komposisi kimia, termasuk komposisi bahan dasar penyusun dan konsentrasi dari *plasticizer*. Adanya gelembung udara dan lubang mempengaruhi karakteristik permeabilitas *film*.<sup>[30]</sup>

Selain dapat dimakan dan dapat mengurangi limbah, keuntungan lain dari *edible film* adalah : memiliki biaya yang umumnya rendah, mampu meningkatkan sifat *organoleptic* pada bahan pangan, mampu menambah nilai nutrisi makanan (terutama yang terbuat dari protein), berfungsi sebagai *carrier* atau zat pembawa untuk senyawa antimikroba dan antioksidan, dan dapat digunakan sebagai pembungkus primer pada makanan.

### **2.5.5 Sifat-Sifat *Edible Film* Berbahan Dasar Khitosan**

Khitosan adalah salah satu jenis bahan dasar penyusun pembuatan *edible film* yang termasuk dalam kelompok polisakarida selain selulosa, pektin, pati, karagenan, dan gum. *Edible film* dari khitosan ini efektif sebagai penahan gas dan

akan melekat dengan sempurna pada permukaan buah atau sayuran yang dikupas atau diiris, namun sifat *hidrofiliknya* akan berubah sehingga sangat lemah sebagai penahan uap air.<sup>[31]</sup>

Khitosan mudah mengalami degradasi secara biologis dan tidak beracun, kationik kuat, flokulan dan koagulan yang baik, mudah membentuk membran atau *film*, serta membentuk gel. *Edible film* dengan bahan dasar khitosan mempunyai sifat yang kuat, elastis, fleksibel, dan sulit untuk dirobek. Kebanyakan dari sifat mekanik sebanding dengan polimer komersial dengan kekuatan sedang.<sup>[28]</sup>

*Edible film* khitosan memiliki nilai permeabilitas air yang cukup dan bisa digunakan untuk meningkatkan umur simpan produk segar, dan sebagai cadangan makanan dengan nilai aktivitas air yang lebih tinggi.<sup>[32]</sup> Kemampuan dari *edible film* khitosan dibatasi oleh permeabilitas kelembaban yang relatif tinggi. Salah satu kegunaannya yaitu sebagai pengemas roti, dimana difusi kelembaban yang melalui kemasan dapat digunakan dalam menyeimbangkan kelembaban kulitnya yang rendah.<sup>[33]</sup>

Khitosan, seperti polimer *film* dari karbohidrat lainnya, memiliki sifat selektif permeabel terhadap gas-gas (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), tetapi kurang mampu menghambat perpindahan air. Secara umum, *edible film* yang tersusun dari polisakarida dan turunannya hanya sedikit menahan penguapan air tetapi efektif untuk mengontrol difusi dari berbagai gas.

*Edible film* khitosan ini baik digunakan untuk produk yang rapuh karena dapat memperbaiki struktur produk tersebut. *Edible film* ini memiliki kelebihan, yaitu bila diaplikasikan pada produk yang harus dipanaskan sebelum dikonsumsi, maka selama pemanasan *film* ini akan larut dan tidak akan merubah rasa, bau, dan kualitas dari produk tersebut. Kualitas *edible film* khitosan tergantung dari butiran khitosan yang homogen, tingkat deasetilasi, dan kelarutannya di dalam asam.

Hoagland dan Parris mengemukakan alasan pemilihan khitosan sebagai bahan dasar dalam pembuatan *edible film* :<sup>[34]</sup>

- Khitosan merupakan turunan khitin, polisakarida paling banyak di bumi setelah selulosa.

- Khitosan dapat membentuk *film* dan membran dengan baik.
- Sifat kationik selama pembentukan *film* merupakan interaksi elektrostatik dengan anionik.

### 2.5.6 Keuntungan Penggunaan *Edible Film* Khitosan

Penggunaan khitosan sebagai *edible film* antara lain dikembangkan sebagai pelapis *semipermeable* terhadap perubahan fisik kimia pada sayuran dan buah selama penyimpanan. Dari hasil penelitian, diketahui *edible film* dari khitosan pada buah stroberi efektif mengontrol kerusakan buah yang disimpan pada suhu 13 derajat Celcius selama 20 hari.<sup>[35]</sup>

Biodegradabilitas khitosan merupakan salah satu keuntungan terbesar dalam mengurangi kerusakan lingkungan dengan mengganti plastik yang berasal dari minyak bumi. N, O karboksimetil khitosan dapat membentuk *film* yang kuat dan secara selektif melewatkan gas seperti oksigen dan karbondioksida. Penggunaan *edible film* dari khitosan merupakan salah satu terobosan pemanfaatan limbah udang yang merupakan senyawa biologis alami tidak beracun. Penggunaan *edible film* terus mengalami peningkatan karena memiliki keuntungan sifat dibandingkan bahan kemasan biasa. Selain dapat meningkatkan daya simpan bahan pangan, *edible film* juga dapat meningkatkan nilai gizi bahan pangan tersebut dan memperbaiki penampilannya.

Secara umum, keuntungan-keuntungan yang diperoleh dari penggunaan *edible film* dibandingkan pengemas-pengemas tradisional non-*edible* yaitu :<sup>[36]</sup>

- *Film* dapat langsung dikonsumsi bersama produk yang dikemas sehingga tidak ada sampah kemasan. Jika *film* tidak dikonsumsi, *film* masih dapat didegradasi oleh bakteri di dalam tanah sehingga dapat mengurangi pencemaran lingkungan.
- *Film* dapat meningkatkan sifat-sifat *organoleptic* pangan karena dapat ditambahkan perasa, pewarna, dan pemanis.
- *Film* dapat digunakan sebagai suplemen gizi.
- *Film* dapat diterapkan pada produk-produk yang berukuran kecil.



- *Film* dapat diaplikasikan di dalam produk yang heterogen sebagai penyekat antara komponen makanan yang berbeda.
- *Film* dapat berfungsi sebagai pembawa senyawa antimikroba dan antioksidan.
- *Edible film* dapat dipakai bersama-sama non-*edible* sebagai lapisan dalam untuk mencegah migrasi komponen kimia berbahaya ke dalam makanan.

Aplikasi yang potensial dari *edible film* dari khitosan adalah untuk memperlambat transportasi gas oksigen dan karbondioksida dari buah dan sayuran, perpindahan kelembaban pangan yang dikeringkan atau pangan dengan kelembaban sedang, serta perpindahan zat terlarut pada pangan beku. Kekurangan yang paling besar dari kebanyakan *edible film* yaitu kemampuannya yang kurang dalam menghalangi air yang merupakan sifat *hidrofilik* dari *edible film*.<sup>[37]</sup> Walaupun demikian, kemampuan *edible film* dalam menahan uap air dan oksigen dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan kesegaran dari buah, sayuran, dan berbagai produk makanan lainnya.

### 2.5.7 Aplikasi Khitosan Dalam Industri Makanan

Dalam industri makanan, khitosan dapat digunakan sebagai *edible film* yang berfungsi untuk mengatur :<sup>[38]</sup>

- Mengatur perpindahan uap antara makanan dan lingkungan sekitar.
- Menahan pelepasan zat-zat antimikroba.
- Menahan pelepasan zat-zat antioksidan.
- Menahan pelepasan zat-zat nutrisi dan *flavour*.
- Mereduksi tekanan parsial oksigen.
- Menahan *browning* enzimatis pada buah.
- Mengembalikan tekanan osmosis membran.

## 2.6 PLASTICIZER

### 2.6.1 Plasticizer Untuk Khitosan

*Plasticizer* dapat diartikan sebagai bahan *nonvolatil* penting, bertitik didih tinggi, bahan yang tidak bisa berdiri sendiri, yang jika ditambahkan ke bahan lain akan mengubah sifat fisik dan mekanik bahan tersebut.<sup>[1]</sup> *Plasticizer* adalah bahan yang dapat memberikan sifat elastis. *Plasticizer* cukup besar manfaatnya dalam pembentukan *edible film*. Penambahan komponen ini diperlukan untuk mengatasi sifat rapuh *film* yang disebabkan oleh kekuatan *intermolekuler* ekstensif. Senyawa seperti gliserol, asetat monogliserid, polietilen glikol, dan sukrosa biasa digunakan sebagai *plasticizer*.<sup>[39]</sup> Polyols, seperti sorbitol dan gliserol, efektif sebagai *plasticizer* karena kemampuannya untuk mengurangi ikatan hidrogen *internal*, selain itu juga dapat meningkatkan jarak *intermolekuler*.

*Plasticizer* ditambahkan pada pembuatan *edible film* untuk mengurangi kerapuhan, meningkatkan fleksibilitas dan ketahanan *film* terutama jika disimpan pada suhu rendah.<sup>[40]</sup> Penambahan *plasticizer* akan menghindarkan *film* dari keretakan selama penanganan maupun penyimpanan yang dapat mengurangi sifat-sifat ketahanan *film*. Peningkatan permeabilitas tidak diinginkan dalam kualitas produk makanan.<sup>[41]</sup> Oleh karena itu, penggunaan jumlah *plasticizer* dalam *edible film* harus dikurangi.

Umumnya, *plasticizer* diperlukan dalam *edible film* dari polisakarida dan protein. *Plasticizer* merupakan bahan dengan berat molekul kecil yang dapat bergabung ke dalam matriks protein dan polisakarida untuk meningkatkan sifat fleksibilitas dan kemampuan membentuk *film*. *Plasticizer* meningkatkan volume bebas atau mobilitas molekul polimer dengan mengurangi ikatan hidrogen antar rantai polimer. Komposisi, ukuran, dan bentuk dari *plasticizer* mempengaruhi kemampuannya untuk mengganggu ikatan rantai hidrogen protein, termasuk juga kemampuannya untuk mengikat air ke dalam sistem protein yang mengandung *plasticizer* tersebut.<sup>[42]</sup> *Plasticizer* mengurangi gaya *intermolekuler* rantai protein dan meningkatkan volume bebas polimer, karena itu terdapat ruang yang lebih besar untuk air dan molekul-molekul lain untuk berpindah. Selain itu, *plasticizer*

*hidrofilik* cocok untuk bahan-bahan pembentuk *film* yang *hidrofilik*, seperti polisakarida dan meningkatkan sorpsi (pengikatan) molekul polar, seperti misalnya molekul air.<sup>[41]</sup>

### 2.6.2 *Plasticizer* Gliserol

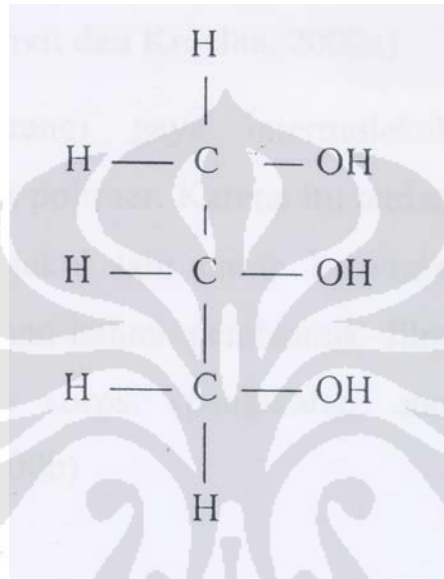
Gliserol adalah senyawa alkohol polihidrat dengan tiga buah gugus hidroksil dalam satu molekul (alkohol trivalen). Rumus kimia gliserol adalah  $C_3H_8O_3$  dengan nama kimianya 1,2,3-propanatriol. Gliserol memiliki berat molekul 92,10, massa jenis  $1,23 \text{ g/cm}^3$  dan titik didihnya  $204^\circ\text{C}$ , berbentuk cair, tidak berbau, transparan, dan *higroskopis*.<sup>[43]</sup> Selain sebagai *plasticizer*, gliserol juga berfungsi sebagai pengawet dan antimikrobia. Penggunaan gliserol yang berlebihan akan menyebabkan hemolisis.

Gliserol biasanya dikenal dengan nama gliserin dan merupakan cairan *hygroskopis* dengan rasa pahit-manis. Gliserol bersifat larut dalam air dan alkohol serta larut secara jelas dalam eter, etil asetat, dan dioksan, tetapi tidak larut dalam hidrokarbon. Gliserol banyak terdapat di alam sebagai ester asam lemak pada lemak dan minyak. Gliserol dihasilkan sebagai produk samping dalam pembuatan sabun. Gliserol efektif digunakan sebagai *plasticizer* pada *hidrofilik film*, seperti *film* berbahan dasar pati, gelatin, pektin, dan karbohidrat lainnya termasuk khitosan. Penambahan gliserol akan menghasilkan *film* yang lebih fleksibel dan halus. Gliserol adalah molekul *hidrofilik* yang relatif kecil dan dapat dengan mudah disisipkan di antara rantai protein dan membentuk ikatan hidrogen dengan amida. Gliserol dapat meningkatkan pengikatan air pada *edible film*.<sup>[44]</sup> Gliserol merupakan cairan yang memiliki kelarutan tinggi, yaitu  $71 \text{ g/100 g}$  air pada suhu  $25^\circ\text{C}$ . Biasanya digunakan untuk mengatur kandungan air dalam makanan untuk mencegah kekeringan pada makanan.<sup>[45]</sup>

Buttler *et.al.*, telah meneliti pengaruh *plasticizer* gliserol pada *edible film* dari khitosan.<sup>[28]</sup> Penambahan gliserol dengan konsentrasi  $0,25 \text{ ml/g}$  dan  $0,5 \text{ ml/g}$  mampu menghasilkan nilai rata-rata kekuatan tarik *edible film* (*bioplastic*) khitosan sebanding dengan *film* sintetis dari HDPE (*High Density PolyEthylene*) dan LDPE (*Low Density PolyEthylene*), yaitu nilai rata-rata minimal  $8,3$

Newton/mm<sup>2</sup> atau 8,3 MPa dan nilai rata-rata maksimum 44,8 MPa. Sedangkan nilai rata-rata persentase elongasi (pemanjangan) keduanya sebanding dengan selofan komersil, yaitu sebesar 27 % dan 46 %.

Pada penelitian kali ini digunakan gliserol karena kemampuannya untuk mengurangi ikatan hidrogen *internal* cukup baik, juga dapat meningkatkan jarak *intermolekuler*.<sup>[1]</sup> Struktur kimia gliserol dapat dilihat pada Gambar 2.5 :



Gambar 2.5. Struktur kimia gliserol.<sup>[43]</sup>

## 2.7 ASAM ASETAT SEBAGAI PELARUT KHITOSAN

Berdasarkan tingkat keasamannya atau konsentrasi H dalam larutan, asam terdiri dari tiga kelompok, yaitu asam lemah, asam sedang, dan asam kuat. Fessenden dan Fessenden<sup>[46]</sup> menyatakan bahwa asam asetat termasuk asam lemah. Asam asetat berasal dari cuka yang bahasa latinnya *acetum*. Dalam keadaan murni disebut asam asetat glasial. Kata glasial timbul dari sifat kekentalannya yang membeku menjadi zat padat mirip es.

Asam asetat merupakan cairan jernih yang tidak berwarna, berbau khas dan tajam, memiliki titik didih 118°C dan titik beku 16,7°C. Asam asetat adalah asam organik yang dihasilkan dari proses fermentasi biji-bijian dan destilasi destruksi kayu. Asam asetat memiliki rumus empirik C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> dan rumus struktur CH<sub>3</sub>COOH dengan nama kimianya asam etanoat. Asam asetat dapat larut dalam air, alkohol, gliserol, dan tidak larut dalam zat yang mempunyai karbon siklik.<sup>[47]</sup>

Pada penelitian ini digunakan asam asetat glasial sebagai pelarut khitosan, karena asam asetat merupakan pelarut khitosan yang terbaik. Asam asetat dipilih sebagai pelarut khitosan dengan pertimbangan kelarutan khitosan dipengaruhi oleh jenis pelarut (asam organik yang digunakan). Semakin panjang rantai molekul dari asam organik yang digunakan atau semakin banyak jumlah gugus asetil dalam asam organik akan menyebabkan khitosan semakin sulit larut. Asam asetat dengan struktur kimia  $\text{CH}_3\text{COOH}$  memiliki kemampuan melarutkan lebih besar dibanding dengan asam organik lain, sebab asam asetat memiliki rantai karbon yang pendek dan jumlah gugus asetilnya hanya satu.

Khitosan memiliki polimer rantai panjang 2 amino 2 deoksiglukosa dan memiliki grup karboksilat yang setelah dilarutkan dalam larutan asam asetat secara bersamaan dapat membentuk suatu *film*. Hal ini disebabkan asam asetat merupakan asam karboksilat yang mengandung gugus karbonil dan hidroksil. Adanya grup karboksilat dan residu protein yang bermuatan positif dari khitosan yang larut dalam asam asetat sangat menentukan terbentuknya gaya elektrostatis pada pembentukan kompleks polisakarida-protein untuk membentuk suatu *film*.

Kadar nitrogen menentukan sifat khitosan yang dapat berinteraksi dengan gugus fungsi lainnya. Keberadaannya dalam khitosan berupa bentuk gugus amina ( $\text{NH}_2$ ) menyebabkan khitosan memiliki reaktivitas kimia yang cukup tinggi, maka khitosan mampu mengikat air dan larut dalam asam asetat.

Kemampuan khitosan sebagai bahan utama proses polimerisasi dapat membentuk gaya tarik menarik antar atom berupa ikatan hidrogen dan gaya Van der Waals setelah dilarutkan dalam asam asetat glasial. Oleh sebab itu, maka kualitas khitosan yang dihasilkan menentukan kekuatan gaya antar molekul panjang rantai polimer. Penambahan asam asetat menyebabkan larutan *film* bersifat asam sehingga dapat membentuk *film* dengan terjadinya penggabungan gugus karboksilat dan hidroksil.

## 2.8 PARAMETER UJI *EDIBLE FILM* KHITOSAN

Secara umum parameter sifat fisik yang penting yang diukur dan diamati dari *edible film* berbahan dasar khitosan pada penelitian ini adalah kekuatan tarik (*tensile strength*), persen pemanjangan (*elongation to break*), permeabilitas terhadap uap air dan oksigen (uji WVTR dan O<sub>2</sub>TR), dan ketebalan dari *edible film* tersebut. Parameter-parameter penting tersebut di atas tidak terlepas dari pengaruh komposisi khitosan (dalam gram) serta banyaknya penambahan *plasticizer* (dalam ml/gram) pada pembuatan *edible film*.

Parameter-parameter tersebut dapat menjelaskan bagaimana karakteristik mekanik dari bahan yang berkaitan dengan struktur kimianya. Sifat mekanik *edible film bioplastic* sangat penting dalam pengemasan dan penyimpanan produk. Peranannya cukup besar dalam melindungi produk dari faktor-faktor mekanis, seperti tekanan fisik (jatuh dan gesekan), adanya getaran, serta benturan antar bahan dengan alat atau wadah selama penyimpanan dan distribusinya.

Kuat tarik merupakan gaya tarik maksimum yang dapat ditahan oleh sebuah *edible film*. Parameter ini menggambarkan gaya maksimum yang terjadi pada *edible film* selama pengukuran berlangsung. Persen pemanjangan adalah perubahan maksimum pada saat terjadi peregangan sampai *edible film* terputus.

Permeabilitas uap air adalah kecepatan atau laju transmisi uap air melalui suatu unit luasan bahan yang permukaannya rata dengan ketebalan tertentu, sebagai akibat dari suatu perbedaan unit tekanan uap antara dua permukaan tertentu pada kondisi suhu dan kelembaban tertentu. Permeabilitas menyangkut proses pemindahan larutan dan difusi, dimana larutan berpindah dari satu sisi *film* dan selanjutnya berdifusi ke sisi lainnya setelah menembus *film* tersebut. Permeabilitas *edible film* kemasan terhadap gas penting diketahui terutama gas oksigen karena berhubungan dengan sifat bahan yang dikemas masih melakukan respirasi. Nilai permeabilitas dapat digunakan untuk menentukan produk apa yang cocok untuk dikemas di dalamnya. Faktor penting yang berpengaruh terhadap permeabilitas *edible film* adalah sifat kimia polimer, struktur dasar polimer, dan sifat komponen terserap (*permeant*).<sup>[1]</sup>