



SKRIPSI

**PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI FILM
PATI KULIT ARI SINGKONG/KITOSAN
DENGAN *PLASTICIZER* ASAM OLEAT**

**MELIANA WAHYUNINGTYAS
NRP 1411 100 071**

**Dosen Pembimbing
Lukman Atmaja, Ph.D**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

SCRIPT

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION
EPIDERMIS CASSAVA STARCH/CHITOSAN'S
FILM WITH OLEIC ACID**

**MELIANA WAHYUNINGTYAS
NRP 1411 100 071**

**Advisor Lecturer
Lukman Atmaja, Ph.D**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2015**

LEMBAR PENGESAHAN
PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI FILM PATI
KULIT ARI SINGKONG / KITOSAN DENGAN
PLASTICIZER ASAM OLEAT

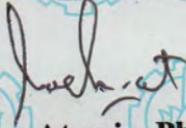
SKRIPSI

Oleh :

MELIANA WAHYUNINGTYAS
NRP 1411 100 071

Surabaya, 29 September 2015

Menyetujui,
Dosen Pembimbing


Lukman Atmaja, Ph.D
NIP. 19610816 198903 1 001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia FMIPA ITS


Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI FILM PATI KULIT ARI SINGKONG/KITOSAN DENGAN *PLASTICIZER* ASAM OLEAT

Nama : Meliana Wahyuningtyas
NRP : 1411 100 071
Jurusan : Kimia ITS
Dosen Pembimbing : Lukman Atmaja, Ph.D

Abstrak – Penelitian tentang pembuatan dan karakterisasi film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat telah dilakukan. Pada penelitian ini, pati kulit ari singkong bertindak sebagai matriks, kitosan sebagai biopolimer pencampur dan asam oleat sebagai lipida. Formulasi larutan yang digunakan diberi nama sebagai berikut: CS₇₅/OA 0%, CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0%, CH₇₅/OA 0%, CS₇₅/OA 1%, CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1%, dan CH₇₅/OA 1%. CS merupakan pati kulit ari singkong, CH merupakan kitosan dan OA merupakan asam oleat. Asam oleat ditambahkan hingga mencapai konsentrasi akhir larutan FFD sebesar 0% dan 1% (v/b). Film yang dibuat dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, *Tensile Strength* dan analisa *water uptake*. Adapun hasil yang diperoleh dari penelitian ini adalah bahwa film kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat memiliki penampakan visual transparan dan homogen. Hal ini mengindikasikan bahwa pati kulit ari singkong, kitosan dan asam oleat mampu berinteraksi dengan baik. Penambahan asam oleat hingga mencapai konsentrasi akhir larutan 1% (v/b) mempengaruhi sifat fisik film, yaitu meningkatkan % elongasi, namun menurunkan nilai stress, nilai Modulus Young dan nilai *water uptake* secara signifikan.

Kata kunci : kitosan, pati kulit ari singkong, film, asam oleat, tween 80.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION EPIDERMIS CASSAVA STARCH/CHITOSAN'S FILM WITH OLEIC ACID *PLASTICIZER*

Name : Meliana Wahyuningtyas
NRP : 1411 100 071
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecturer : Lukman Atmaja, Ph.D

Abstract – The preparation and characterization of epidermis cassava starch/chitosan has been conducted using oleic acid plasticizer. In this study, epidermis cassava starch acts as a matrix, chitosan as a mixing biopolymer and oleic acid as lipids. Solution formulations used were as follows: CS₇₅ OA 0%, CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0%, CH₇₅/OA 0%, CS₇₅/OA 1%, CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1%, and CH₇₅/OA 1% where CS was the epidermis cassava starch, CH was chitosan and OA was oleic acid. The oleic acid was put to the final concentration of FFD solution at 0% and 1% (v/b). Fourier Transform Infra Red (FTIR), Tensile Strength and analysis of water uptake were used to characterize the film formed. The results showed that the epidermis cassava starch/chitosan's film with oleic acid plasticizer has transparent and homogeneous visual appearance indicating that all the three compounds were able to interact well. The addition of oleic acid solution until at final concentration of 1% (w/v) influenced the physical properties of the film by increasing the % elongation but lowers the stress, the modulus Young and water uptake significantly.

Keyword: *Chitosan, Epidermis Cassava Starch, Film, Oleic Acid, Tween 80.*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga naskah Skripsi yang berjudul **“Pembuatan dan Karakterisasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak. Untuk itu, penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D, selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyusunan naskah, sekaligus selaku Kepala Laboratorium Material dan Energi yang telah membantu secara administrasi dalam penyusunan Skripsi ini.
2. Ibu Nurul Widiastuti, Ph.D., selaku Dosen Wali.
3. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Skripsi ini dapat terselesaikan.
4. Kedua orang tua tercinta dan keluarga besar yang selalu memberi dukungan dan doa.
5. Teman-teman mahasiswa Kimia ITS C-29 yang selalu membantu, mendoakan, dan memberikan dukungan.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga naskah Skripsi ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 29 September 2015

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1. Plastik	5
2.1.1 Definisi Plastik	5
2.1.2 Pembuatan Plastik	5
2.1.3 Penggunaan Plastik	6
2.2 Plastik <i>Biodegradable</i>	6
2.2.1 Definisi Plastik <i>Biodegradable</i>	7
2.2.2 Pembuatan Plastik <i>Biodegradable</i>	7
2.3 Pati	9
2.3.1 Penggunaan Pati sebagai Bahan Baku Plastik <i>Biodegradable</i>	14
2.3.2 Singkong	15

2.3.3 Taksonomi Singkong	16
2.3.4 Kandungan yang terdapat dalam Singkong	16
2.4 Kitosan sebagai Bahan Film untuk Kemasan	18
2.5 <i>Plasticizer</i>	22
2.5.1 Asam Oleat sebagai <i>Plasticizer</i>	23
2.5.2 Mekanisme Plastisasi	24
2.5.3 Teori Plastisasi	25
2.6 Tween 80 sebagai Surfaktan	26
2.7 Karakterisasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan <i>Plasticizer</i> Asam Oleat	28
2.7.1 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	28
2.7.2 Analisis <i>Tensile Strength</i>	28
2.7.3 Analisis <i>Water Uptake</i>	30
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	31
3.1. Alat dan Bahan	31
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2. Prosedur Penelitian	31
3.2.1 Pati dari Kulit Ari Singkong	31
3.2.1.1 Preparasi Kulit Ari Singkong	31
3.2.1.2 Pati dari Kulit Ari Singkong	31
3.2.2 Ekstraksi Kitosan dari Kulit Udang	32
3.2.2.1 Persiapan Serbuk Kulit Udang	32
3.2.2.2 Deproteinasi	32
3.2.2.3 Demineralisasi	32
3.2.2.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan	33

3.2.3 Pembuatan Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan <i>Plasticizer</i> Asam Oleat	33
3.2.4 Karakterisasi Film dengan FTIR	34
3.2.5 Analisis <i>Tensile Strength</i>	34
3.2.6 Pengukuran <i>Water Uptake</i>	36
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	37
4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang	37
4.1.1 Ekstraksi Kitin	37
4.1.2 Transformasi Kitin menjadi Kitosan	38
4.2 Pati dari Kulit Ari Singkong	41
4.3 Pembuatan Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan <i>Plasticizer</i> Asam Oleat	43
4.4. Karakterisasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan <i>Plasticizer</i> Asam Oleat	47
4.4.1 Interaksi Ikatan yang Terbentuk melalui Analisis Gugus Fungsi menggunakan FTIR	47
4.4.2 Analisis <i>Tensile Strength</i>	51
4.4.3 Analisis <i>Water Uptake</i>	59
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	63
5.1. Kesimpulan	63
5.2. Saran	64
DAFTAR PUSTAKA	65
LAMPIRAN	73

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Judul Gambar	Halaman
2.1	Struktur plastik <i>biodegradable</i> dari golongan poliester alifatik	8
2.2	Struktur Amilosa (Eliasson, 2004)	11
2.3	Struktur Amilopektin (Eliasson, 2004)	12
2.4	Struktur : (a) Selulosa, (b) Kitin dan (c) Kitosan (Hargono, 2008)	20
2.5	Struktur Asam Oleat	24
2.6	Gugus Molekul Surfaktan	27
3.1	Pengambilan titik ketebalan film	35
3.2	Dimensi sampel pengujian kuat tarik	36
4.1	Spektrum FTIR (a) Kitin dan (b) Kitosan	40
4.2	Spektrum FTIR Pati Kulit Ari Singkong	43
4.3	Proses Pencetakan Film	45
4.4	Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS75/OA 0%, (b) CS60/CH15/OA 0%, (c) CS45/CH30/OA 0%, (d) CS37,5/CH37,5/OA 0% dan (e) CH75/OA 0%	46
4.5	Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS75/OA 1%, (b) CS60/CH15/OA 1%, (c) CS45/CH30/OA 1%, (d) CS37,5/CH37,5/OA 1% dan (e) CH75/OA 1%	47
4.6	Spektra Inframerah Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS75/OA 0%, (b)	48

	CS60/CH15/OA 0%, (c)	
	CS45/CH30/OA 0%, (d)	
	CS37,5/CH37,5/OA 0% dan (e)	
	CH75/OA 0%	
4.7	Usulan Interaksi Hidrogen Antar Molekul Amilosa, Amilopektin dan Kitosan dalam Edible Film (Setiani, 2013)	49
4.8	Spektra Inframerah Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS75/OA 1%, (b) CS60/CH15/OA 1%, (c) CS45/CH30/OA 1%, (d) CS37,5/CH37,5/OA 1% dan (e) CH75/OA 1%	50
4.9	Grafik Hubungan antara Formulasi Pati Kulit Ari Singkong-Kitosan dengan <i>Plasticizer</i> Asam Oleat 0% dengan Modulus Young dan Elongasi terhadap Kuat Tarik Film	54
4.10	Sifat Mekanik Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat 1%	56
4.11	Perbandingan Kuat Tarik Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%	57
4.12	Perbandingan % elongasi Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%	57
4.13	Perbandingan Modulus Young Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%	58
4.14	Grafik Hubungan Formulasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat terhadap <i>Water Uptake</i>	61

DAFTAR TABEL

Tabel	Judul Tabel	Halaman
2.1	Kandungan pati pada beberapa bahan pangan (Cui, 2005)	10
2.2	Komposisi Amilosa dan Amilopektin (Kusnandar, 2010)	13
2.3	Kandungan Gizi dalam Tiap 100 g Singkong	17
2.4	Komposisi Kulit Ari Ubi Kayu (Singkong) (per 100 g kalori)	17
2.5	Kualitas Standar Kitosan	22
4.1	Karakterisasi FTIR Pati Kulit Ari Singkong	42
4.2	Data Sifat Mekanik Film CS/CH/OA 0%	52
4.3	Perbandingan sifat mekanik polietilena (LDPE dan HDPE) dengan plastik berbahan pati kulit ari singkong/kitosan-termodifikasi-asam oleat	53
4.4	Data Sifat Mekanik Film CS/CH/OA 1%	55
4.5	Pengaruh Konsentrasi Asam Oleat terhadap Sifat Ketahanan Air Film	60

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Judul Lampiran	Halaman
1	Skema Penelitian	73
2	Pembuatan Larutan	74
3	Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan Metode <i>Baseline</i>	76

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Mayoritas plastik yang beredar di pasaran saat ini merupakan polimer sintetik yang sulit terurai di alam. Sebagian besar plastik yang diproduksi dan dikonsumsi tersebut akan menjadi limbah industri di lingkungan. Semakin banyak penggunaan plastik maka akan semakin meningkat pula pencemaran lingkungan. Hal ini dikarenakan mayoritas plastik yang diproduksi merupakan jenis polimer yang memiliki ketahanan terhadap penguraian secara biologis akibat berat molekulnya yang sangat besar, jumlah cincin aromatik yang sangat tinggi, dan ikatan-ikatan yang kompleks (Kim, 2003).

Oleh karena itu, penelitian-penelitian telah dilakukan untuk mengembangkan bioplastik (*plastic biodegradable*) sebagai salah satu upaya penyelamatan lingkungan. Plastik jenis ini merupakan plastik yang dapat diuraikan kembali oleh mikroorganisme atau jamur secara alami, sehingga akan mampu mengurangi dampak negatif yang ditimbulkan oleh plastik sintesis. Bioplastik merupakan plastik yang dapat diperbaharui karena mengandung senyawa-senyawa penyusun yang berasal dari tanaman seperti pati, selulosa dan lignin serta berasal dari hewan seperti kasein, protein dan lipid (Averous, 2004).

Pati merupakan polimer organik yang termasuk dalam kelompok hidrokoloid, yang merupakan bahan yang mudah didapat, harganya murah serta jenisnya beragam di Indonesia (Setiani, 2013). Salah satu bahan yang memiliki sifat seperti ini adalah pati singkong.

Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan untuk membuat film berbahan dasar pati dari singkong, seperti yang dilaporkan Sanjaya (2011). Namun, film yang dihasilkan memiliki beberapa kelemahan. Film ini kurang tahan terhadap air (kurang hidrofobik / bersifat hidrofilik) dan sifat mekaniknya masih rendah. Salah satu cara untuk mengurangi sifat hidrofilik

adalah dengan mencampur pati dengan biopolimer lain yang bersifat hidrofobik, seperti selulosa, kitosan, dan protein (Ban, 2006).

Kitosan seringkali digunakan sebagai biopolimer pencampur untuk meningkatkan sifat mekanik karena dapat membentuk ikatan hidrogen antar rantai dengan amilosa dan amilopektin dalam pati. Kitosan memiliki gugus fungsi amin, gugus hidroksil primer dan sekunder yang dengan adanya gugus fungsi tersebut mengakibatkan kitosan memiliki kereaktifan kimia yang tinggi dengan membentuk ikatan hidrogen. Kitosan merupakan turunan kitin, polisakarida paling banyak di bumi setelah selulosa, bersifat hidrofobik serta dapat membentuk *film* dan membran dengan baik (Dallan, 2006). Selain itu, kitosan merupakan polisakarida kationik yang dapat didegradasi oleh aktivitas antimikroba dan memiliki kemampuan membentuk film yang sangat baik (Cuero, 1999). Hal ini membuatnya sangat cocok untuk diformulasikan menjadi kemasan layak makan (*edible film*), yang terbukti efektif memperpanjang masa simpan buah dan sayuran (Durango, 2006).

Film kitosan memiliki permeabilitas yang selektif terhadap gas (CO_2 dan O_2) dan sifat mekanik yang baik. Walaupun kitosan bersifat hidrofobik, namun film kitosan juga sangat permeabel terhadap uap air. Sifat tersebut dapat membatasi penggunaan film akibat lemahnya kontrol efektif dari kelembaban, sedangkan transfer uap air adalah sifat yang diinginkan bagi kebanyakan makanan (Butler dkk, 1996). Sifat fungsional dari film berbasis kitosan dapat ditingkatkan dengan menggabungkannya dengan hidrokoloid lain (Park, 2002).

Senyawa lipid seperti asam lemak, lilin alami, surfaktan dan resin dapat ditambahkan ke dalam film berbasis hidrokoloid untuk meningkatkan sifat penghalang terhadap air (Baldwin, 1997). Penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Wong (1992) misalnya adalah dengan menambahkan asam lemak jenuh dan asam lemak ester dalam film berbasis kitosan untuk mendapatkan ketahanan yang lebih tinggi terhadap transmisi uap air ketika

laurat dan asam butirat digunakan. Selain itu, Park, S-I. & Zhao, Y. (2004) juga melakukan penelitian dengan menambahkan Vitamin E ke dalam matriks kitosan untuk memperoleh penurunan yang signifikan terhadap permeabilitas uap air, peningkatan *opacity* dan penurunan yang signifikan terhadap kekuatan tarik dari film komposit.

Pengaruh penambahan beberapa asam lemak jenuh, seperti palmitat dan stearat, juga telah diteliti oleh (Srinivasa, 2007). Namun, belum ada data yang dilaporkan pada pengaruh penambahan asam lemak tak jenuh, seperti asam oleat terhadap sifat film berbasis kitosan. Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh yang paling banyak ditemukan di hampir seluruh bahan makanan baik hewani maupun nabati. Oleh karena itu, asam oleat dapat dijadikan sebagai salah satu bahan *plasticizer* alami yang terbaharukan dengan melimpahnya ketersediaan bahan bakunya di alam.

Pada penelitian ini akan dipreparasi film berbahan pati yang berasal dari kulit ari singkong, kitosan dari kulit udang vanami dan pemlastis alami asam oleat. Digunakannya kulit ari singkong sebagai sumber patinya adalah karena kandungan patinya yang cukup tinggi. Hal tersebut juga dapat menjadi salah satu peluang untuk memberikan nilai tambah pada kulit singkong (Feris, 2004).

1.2 Permasalahan

Plastik merupakan salah satu bahan pengemas untuk berbagai jenis produk termasuk makanan yang banyak digemari konsumen karena praktis, aman, kuat dan murah harganya. Sebagian besar plastik tersebut akan menjadi limbah industri di lingkungan karena memiliki ketahanan terhadap penguraian secara biologis. Sehingga diperlukan bahan pembuat plastik yang dapat diperbaharui dan dapat diuraikan kembali oleh mikroorganisme atau jamur secara alami untuk mengurangi dampak negatif yang ditimbulkan oleh plastik sintesis. Pati kulit ari singkong merupakan polimer organik yang mudah didapat, harganya murah serta jenisnya beragam di Indonesia. Kitosan

seringkali digunakan sebagai biopolimer pencampur untuk meningkatkan sifat mekanik karena dapat membentuk ikatan hidrogen antar rantai dengan amilosa dan amilopektin dalam pati. Penelitian terdahulu telah dilakukan untuk membuat film berbahan dasar pati singkong/kitosan, namun film yang dihasilkan memiliki beberapa kelemahan, antara lain kurang tahan terhadap air (kurang hidrofobik/bersifat hidrofilik) dan sifat mekaniknya masih rendah. Lipida asam oleat dapat ditambahkan ke dalam film berbasis hidrokoloid untuk meningkatkan sifat penghalang terhadap air. Selain itu, asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh yang paling banyak ditemukan di hampir seluruh bahan makanan baik hewani maupun nabati. Oleh karena itu, asam oleat dapat dijadikan sebagai salah satu bahan *plasticizer* alami yang terbaharukan dalam pembuatan film ramah lingkungan berbahan dasar pati dari kulit ari singkong dan kitosan dari limbah kulit udang vanami.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah penambahan asam oleat ke dalam larutan pati kulit ari singkong/kitosan yang dilakukan hingga mencapai konsentrasi akhir larutan sebesar 1% (v/b) dengan mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh (Vargas, 2009).

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan asam oleat sebagai *plasticizer* dalam proses pembuatan film pati kulit ari singkong/kitosan.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini dapat dijadikan sebagai bahan rujukan untuk mengembangkan sifat fisik maupun kimia film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat sehingga akan memperbesar peluang aplikasi film yang diharapkan dapat digunakan sebagai kemasan pengemas buah masa depan yang aman dan ramah lingkungan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Plastik

2.1.1 Definisi Plastik

Secara sederhana, plastik didefinisikan sebagai material polimer yang dapat dicetak atau diekstruksi menjadi bentuk yang diinginkan, yang kemudian mengeras setelah didinginkan atau diuapkan pelarutnya (Oxtoby, 2003). Istilah plastik didasarkan pada sifat dan bahan yang berada dalam keadaan plastik atau kenyal. Plastik merupakan polimer dengan struktur dan sifat rumit yang disebabkan adanya jumlah atom pembentuk yang jauh lebih besar daripada senyawa dengan berat atom lebih rendah. Pada umumnya, suatu polimer dibangun oleh satuan struktur yang tersusun berulang dan diikat oleh gaya tarik menarik yang kuat yang disebut dengan ikatan kovalen. Gaya tarik menarik antar atom dalam polimer adalah berupa ikatan hidrogen dan gaya Van der Waals yang terkadang juga terdapat ikatan ion, ikatan koordinasi dan ikatan hidrofobik (Stevens, 2001).

Plastik banyak digunakan dalam cakupan produk polimerisasi sintetik atau semi-sintetik yang terbentuk dari kondensasi organik atau penambahan polimer. Plastik dapat dibentuk menjadi film atau fiber sintetik. Berdasarkan kemampuan adaptasi, komposisi yang umum dan beratnya yang ringan, memungkinkan plastik digunakan hampir di seluruh bidang industri.

Secara umum plastik dibedakan menjadi dua, yaitu plastik yang bersifat termoplastik dan plastik yang bersifat termoset. Plastik yang bersifat termoplastik adalah plastik yang dapat di-*recycling*, sedangkan plastik yang bersifat termoset adalah plastik yang tidak dapat dibentuk lagi setelah mengalami pemanasan dan pendinginan.

2.1.2 Pembuatan Plastik

Untuk membuat suatu polimer, perlu untuk menambahkan sangat banyak monomer ke dalam moleku polimer

yang sedang diproses. Selain itu, reaksinya harus saling terhubung setelah beberapa molekul pertama bereaksi. Hal ini dapat tercapai jika molekul polimer tersebut mampu mempertahankan gugus fungsinya yang sangat reaktif setiap waktu selama berlangsungnya proses sintesis. Pada umumnya, polimer-polimer dibentuk melalui salah satu dari tiga teknik dasar, yaitu pencetakan, ekstrusi atau penuangan. Pada pencetakan terdapat dua proses, yaitu cetak kompresi dan cetak injeksi. Pada ekstrusi terdapat keterlibatan penekanan yang kompak terhadap polimer cair dengan suatu melalui cetakan untuk memberikan objek yang diinginkan. Sedangkan pada penuangan terdapat proses yang lebih sederhana, yaitu adanya keterlibatan penuangan polimer cair ke dalam cetakan dan pendinginan produknya (Stevens, 2001).

Mayoritas plastik yang ada saat ini masih menggunakan bahan dasar nafta yang terkandung dalam minyak mentah. Nafta merupakan jenis minyak ringan yang diproses lebih lanjut hingga menghasilkan satu bahan kimia murni yang disebut etana, yaitu molekul yang terdiri dari dua atom karbon dan empat atom hidrogen. Selain dari minyak mentah, plastik juga ada yang dibuat dari batubara atau gas alam (Oxtoby, 2003).

2.1.3 Penggunaan Plastik

Plastik kian populer di kalangan masyarakat sebagai bahan pembungkus makanan karena beberapa kelebihanannya, antara lain tahan lama dan mudah digunakan. Penggunaan plastik berkembang seiring dengan berkembangnya penggunaan material alami seperti permen karet dan *shellac*, hingga penggunaan material alami hasil modifikasi kimia seperti karet alami dan nitrocellulose dan berakhir pada molekul buatan manusia seperti epoxy, polyvinyl chloride dan polyethylene.

2.2 Plastik *Biodegradable*

Sebagai salah satu upaya penyelamatan lingkungan, saat ini telah dikembangkan plastik *biodegradable* dimana plastik ini dapat diuraikan kembali secara alami oleh mikroorganisme

menjadi senyawa ramah lingkungan. Berbeda dengan plastik konvensional yang berbahan dasar petroleum, gas alam atau batubara, plastik *biodegradable* ini terbuat dari material yang dapat diperbarui, antara lain senyawa-senyawa yang terdapat dalam tanaman (misalnya selulosa, kolagen, kasein, protein) atau senyawa yang terdapat dalam hewan (misalnya lipid) (Martaningtyas, 2004).

2.2.1 Definisi Plastik *Biodegradable*

Plastik *biodegradable* merupakan film kemasan yang terbuat dari bahan yang dapat diperbarui, yang dapat daur ulang dan dapat dihancurkan secara alami. Plastik jenis ini mampu menggantikan plastik sintesis yang umumnya bersifat tidak dapat didegradasi oleh mikroorganisme di alam. Substitusi plastik sintesis yang *nondegradable* oleh plastik *biodegradable* telah menjadi salah satu jawaban atas masalah tersebut. Dalam kondisi dan waktu tertentu, plastik *biodegradable* akan mengalami perubahan struktur kimia akibat adanya pengaruh mikroorganisme seperti bakteri, alga, jamur yang biasanya disebabkan oleh serangan kimia atas enzim yang dihasilkan oleh mikroorganisme tersebut sehingga menyebabkan pemutusan rantai polimer (Griffin, 1994).

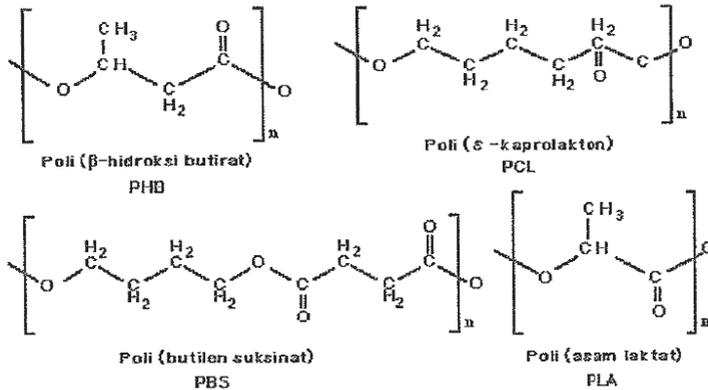
Plastik *biodegradable* dapat digunakan layaknya plastik konvensional, namun setelah habis terpakai akan hancur akibat aktivitas mikroorganisme menjadi hasil akhir berupa air dan gas karbondioksida yang dibuang ke lingkungan, sehingga plastik ini disebut sebagai plastik ramah lingkungan. Sebagai implementasinya, di Jepang telah disepakati adanya penggunaan plastik *biodegradable* yang diberi nama plastik hijau (GURINPURA) (Pranamuda, 2001).

2.2.2 Pembuatan Plastik *Biodegradable*

Berdasarkan bahan baku yang dipakai, plastik *biodegradable* dikelompokkan menjadi dua, yaitu plastik berbahan baku kimia dan plastik berbahan baku produk tanaman seperti pati dan selulosa. Plastik berbahan baku kimia adalah

plastik yang dibuat menggunakan bahan baku dari sumberdaya alam yang tidak dapat diperbarui seperti polyglycolic acid (PGA), *polyvinyl alcohol* (PVOH), *polylactic acid* (PLA) dan *polycaprolactone*. Sedangkan plastik berbahan baku produk tanaman adalah plastik yang dibuat menggunakan bahan baku yang dapat diperbarui seperti pati, selulosa protein dan kitin/kitosan (Flieger, 2002).

Hingga saat ini, penelitian terkait plastik *biodergradable* terus dilakukan. Adapun polimer plastik *biodegradable* yang telah diproduksi mayoritas berbahan polimer dari jenis poliester alifatik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Selain itu, ada pula penggunaan *polyhydroxialkanoate* (PHA) dan *polyamino acid* yang berasal dari sel bakteri, poliaspartat sintesis yang dapat terdegradasi dan *polylactide acid* (PLA) hasil modifikasi asam laktat yang berasal dari perubahan zat tepung kentang atau jagung oleh mikroorganisme (Martaningtyas, 2004).



Gambar 2.1 Struktur plastik biodegradable dari golongan poliester alifatik (Pranamuda, 2001)

Pendapat lain dikemukakan oleh Averous (2008) yang mengelompokkan plastik *biodegradable* dalam dua kelompok dan empat keluarga berbeda. Kelompok utama adalah (1)

agropolymer yang terdiri dari polisakarida, protein dan sebagainya; dan (2) biopoliester (*biodegradable polyester*) seperti *polylactic acid* (PLA), *polyhydroxyalkanoate* (PHA), aromatik dan alifatik co-poliester. Biopolimer yang tergolong agro polimer adalah produk-produk biomassa yang diperoleh dari bahan-bahan pertanian, seperti polisakarida, protein dan lemak. Biopoliester dibagi lagi berdasarkan sumbernya. Kelompok PHA didapatkan dari aktivitas mikroorganisme yang didapatkan dengan cara ekstraksi. Kelompok lain adalah biopoliester yang diperoleh dari aplikasi bioteknologi yang merupakan hasil sintesis konvensional dari monomer-monomer yang diperoleh secara biologi, yang disebut kelompok polilaktida. Kelompok terakhir diperoleh dari produk-produk petrokimia yang disintesis secara konvensional dari monomer-monomer sintesis.

Plastik *biodegradable* dapat dibuat dari polimer alam ataupun dari campuran polimer alam dan sintesis. Polimer alam mempunyai sifat fisik kurang baik, sedangkan polimer sintesis mempunyai sifat fisik unggul seperti lebih tahan air dan kuat tariknya yang cukup tinggi. Untuk mendapatkan material dengan sifat fisik baik dan ramah lingkungan, maka penggabungan antara polimer alam dan sintesis sangat baik dilakukan (Damayanthi, 2003).

Proses pembuatan plastik *biodegradable* disebut dengan polimerisasi, yaitu proses pembentukan polimer dengan menggabungkan beberapa molekul kecil dan sederhana (monomer) menjadi sebuah molekul raksasa (polimer) (Cowd, 1991). Untuk mengetahui karakteristik yang dapat terdegradasi dari suatu pengujian terhadap plastik *biodegradable* dapat dilakukan dengan metode penguburan tanah dan degradasi mikrobial (Damayanthi, 2003).

2.3 Pati

Pati merupakan suatu senyawa karbohidrat kompleks dengan ikatan aglikosidik yang dihasilkan oleh tumbuhan untuk menyimpan kelebihan glukosa (sebagai produk fotosintesis) dalam jangka panjang. Selain itu, ada pula pati yang diproduksi

secara komersial biasanya didapatkan dari jagung, gandum, beras dan tanaman-tanaman umbi seperti kentang, ubi kayu dan ubi jalar. Jagung (*Zea mays* L.), ubi kayu/ tapioka (*Manihot esculenta* Crantn), ubi jalar (*Ipomoea batatas* L.), gandum (*Triticumaestivum* L.) dan kentang (*Solarium tuberosum* L.) merupakan sumber pati utama, sedangkan padi (*Oryza sativa* L.), sagu (*Cycas* spp.), Garut (*Tacca leontopetaloides* (L.) Kuntze) berkontribusi dalam jumlah yang lebih kecil terhadap total produksi global. Dalam Tabel 2.1 ditunjukkan kandungan pati dari beberapa bahan pangan.

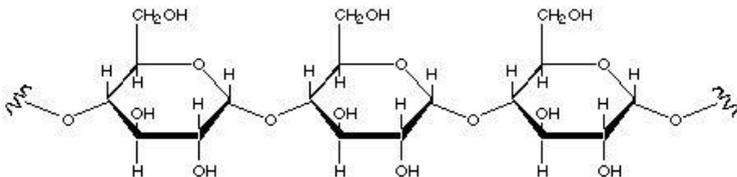
Tabel 2.1 Kandungan pati pada beberapa bahan pangan (Cui, 2005)

Bahan Pangan	Pati (% dalam basis kering)
Ubi jalar	90
Singkong	90
Beras	89
Kentang	75
Biji Sorghum	72
Biji Gandu,	67
Jagung	57

Pati terdiri dari dua fraksi yang dapat dipisahkan dengan air panas. Fraksi terlarut disebut amilosa dan fraksi tidak terlarut disebut amilopektin. Amilosa merupakan rantai linier polisakarida yang besar, dimana unit-unit β -D glukopiranosanya dihubungkan dengan ikatan α -(1 \rightarrow 4). Sedangkan amilopektin adalah rangkaian glukosa yang sangat bercabang. Bagian molekul yang tidak

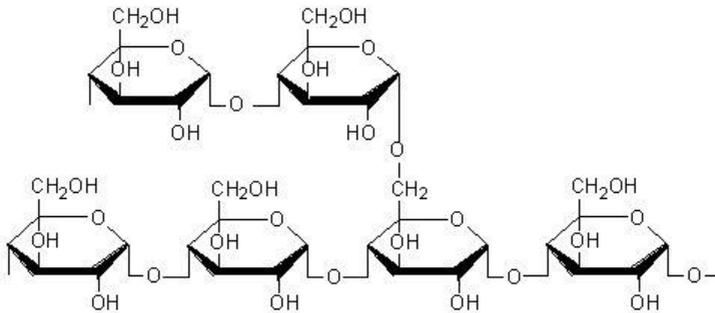
bercabang berupa unit-unit glukosa yang dihubungkan dengan ikatan α -(1 \rightarrow 4). Sedangkan pada bagian bercabang yang terjadi setiap 20–24 unit glukosadihubungkan dengan ikatan α -(1 \rightarrow 6) antara carbon 1 pada glukosa dalam bentuk alfa dan karbon 6 pada glukosa lain. Dalam struktur granula pati, posisi amilosa dan amilopektin berada dalam suatu cincin-cincin dengan jumlah cincin sekitar 16 buah dalam suatu granula pati. Cincin-cincin dalam suatu granula pati tersebut terdiri atas lapisan-lapisan yaitu cincin lapisan amorf dan cincin lapisan semikristal (Hustiany, 2006).

Amilosa memberikan sifat keras, sedangkan amilopektin memberikan sifat lengket. Konsentrasi keduanya akan mempengaruhi sifat mekanik dari polimer alami yang terbentuk. Struktur molekul amilopektin dan amilosa dapat dilihat pada Gambar 2.2 dan Gambar 2.3.



Gambar 2.2 Struktur Amilosa (Eliasson, 2004)

Saat dipanaskan maka granula pati akan mengalami pengembangan dan bersifat tidak kembali ke bentuk semula yang disebut dengan gelatinisasi. Proses gelatinisasi ini terjadi akibat hilangnya sifat polarisasi cahaya pada hilum yang akan tercapai pada titik suhu tertentu. Ikatan granula yang bervariasi pada pati merupakan faktor yang menentukan besarnya suhu untuk mencapai gelatinisasi. Kisaran suhu gelatinisasi pada kentang 57-87 °C, tapioka 68-92 °C, gandum 50-86 °C, jagung ketan 68-90 °C, jagung 70-89 °C (Swinkels, 1985). Komposisi amilosa dan amilopektin dapat dilihat pada Tabel 2.2.



Gambar 2.3 Struktur Amilopektin (Eliasson, 2004)

Secara umum pati bersifat inert dan stabil, namun perubahan yang irreversibel pada struktur fisik dan sifat kimianya akan terinduksi ketika pati dipanaskan. Film yang terbentuk dari pati bersifat amorf dengan derajat kekristalannya bergantung pada kondisi pembentukan film tersebut. Lingkungan ketika film tersebut digunakan akan sangat mempengaruhi sifat mekanik film. Bentuk amilopektin yang bercabang dan rantai amilosa berbentuk linier mengakibatkan adanya perbedaan signifikan antara sifat mekanik film dari amilosa murni dan amilopektin murni, dimana film dari amilopektin bersifat lebih getas dibandingkan film dari amilosa. Rantai polimer dengan bentuk linier lebih sulit diputus dibandingkan rantai polimer yang bercabang. Hal ini menyebabkan film dengan amilosa sebagai komponen utamanya akan memiliki kekuatan tarik yang lebih tinggi dibandingkan plastik dari amilopektin. Panjang rantai amilosa mempengaruhi sifat fasanya, gel yang kaya amilosa memiliki sifat dan ketahanan thermal serta lebih sulit diurai oleh zat kimia dan enzim dibandingkan gel yang kaya amilopektin. Film amilosa memiliki kekuatan tarik yang lebih tinggi dibandingkan film amilopektin (Krogars, 2003).

Dewasa ini telah banyak dikembangkan plastik *biodegradable* berbahan dasar pati. Di luar negeri, penggunaan pati sebagai bahan dasar plastik *biodegradable* sudah memasuki

tahapan komersial, sedangkan di Indonesia masih terus dilakukan tahapan-tahapan penelitian di samping mulai tumbuhnya perusahaan plastik *biodegradable* yang memanfaatkan pati lokal. Beberapa peneliti telah meneliti tentang pengembangan pati sebagai bahan dasar plastik *biodegradable*, antara lain karakterisasi *poliblend* LLDPE-pati sebagai alternatif plastik yang terbiodegradasi (Sumari, 1996), proses produksi bioplastik dari pati tapioka yang dilakukan dengan memodifikasi struktur pati pada suhu 130-190 °C pada tekanan 0-50x10 N/m dan mencampurkannya dengan termoplastik sintesis (Yuliana, 1996), produksi polimer dengan cara menghidrolisis sampah ubi jalar menggunakan *alpha-amylase liquefaction enzyme* dan *amyloglucosidase saccharification enzyme* dari *Rizhophus* sp. (Rusendi, 1999), pembuatan plastik *biodegradable* dengan mencampur polietilen dengan beberapa pati yang berasal dari garut, ubi jalar, ubi kayu dan kentang, plastik ramah lingkungan dari polikaprolakton dan pati tapioka dengan penambahan *refined bleached and deodorized palm oil* (RBDPO) sebagai pemlastis alami dan sintesis film kemasan ramah lingkungan dari komposit pati (Hasan, 2007), kitosan dan asam polilaktat dengan pemlastik gliserol (Firdaus, 2010).

Tabel 2.2 Komposisi Amilosa dan Amilopektin (Kusnandar, 2010)

Sifat	Amilosa	Amilopektin
Struktur Umum	Lurus	Bercabang
Ikatan	α -1,4	α -1,4 dan α -1,6
Panjang Rantai Rata-rata	$\sim 10^3$	20-25
Derajat Polimerisasi	$\sim 10^3$	10^4 - 10^5
Kompleks dengan Iod	Biru (~ 650 nm)	Ungu-Coklat (~ 550 nm)
Kemampuan membentuk gel dan film	Kuat	Lemah

2.3.1 Penggunaan Pati sebagai Bahan Baku Plastik

Biodegradable

Pengkajian pemanfaatan sumberdaya pati Indonesia untuk produksi plastik *biodegradable* dapat dilakukan melalui tiga cara :

(1) Pencampuran (*blending*) antara polimer plastik dengan pati

Pencampuran dilakukan dengan menggunakan *extruder* atau dalam mixer berkecepatan tinggi (*high speed mixer*) yang dilengkapi pemanas untuk melelehkan polimer plastik. Plastik yang digunakan berupa plastik *biodegradable* (PCL, PBS atau PLA) maupun plastik konvensional (polietilen). Sedangkan pati yang digunakan dapat berupa pati mentah berbentuk granular maupun pati yang sudah terglatinisasi. Sifat mekanik dari plastik *biodegradable* yang dihasilkan tergantung dari keadaan penyebaran pati dalam fase plastik, dimana bila pati tersebar merata dalam ukuran mikron dalam fase plastik, maka produk plastik *biodegradable* yang didapat akan mempunyai sifat mekanik yang baik.

(2) Modifikasi kimiawi pati

Untuk menambahkan sifat plastisitas pada pati, metode *grafting* sering digunakan. Sifat *biodegradabilitas* dari produk plastik yang dihasilkan tergantung daripada jenis polimer yang dicangkokkan pada pati. Jika polimer yang dicangkokkan adalah polimer yang bersifat *biodegradable*, maka produk yang dihasilkan juga akan bersifat *biodegradable*. Namun demikian, biasanya sifat *biodegradabilitas* pati akan berkurang atau bahkan hilang sama sekali dengan proses modifikasi kimiawi.

(3) Penggunaan pati sebagai bahan baku fermentasi menghasilkan monomer / polimer plastik *biodegradable*

Pati dapat dipakai sebagai bahan baku fermentasi untuk menghasilkan asam laktat (monomer dari PLA), 1,4-butanediol (monomer dari PBS) atau poliester mikroba (PHB) atau biopolimer lainnya seperti pullulan

2.3.2 Singkong

Ubi kayu (*Manihot esculenta* Crantz sin. *M. utilissima* Poh) lebih dikenal dengan nama singkong atau ketela pohon merupakan salah satu tanaman yang familiar di kalangan masyarakat Indonesia. Hal ini dikarenakan hampir seluruh propinsi di Indonesia memproduksi ubi kayu. Ubi kayu mudah dibudidayakan, dapat tumbuh di lahan yang relatif tidak subur, tidak membutuhkan banyak pupuk dan pestisida. Singkong merupakan umbi akar hasil pertanian yang dapat hidup di tanah kering dan rendah nutrisi namun membutuhkan sistem pengairan yang baik. Singkong merupakan tanaman perdu berumur panjang dan dapat dipanen setelah 8 bulan sampai 1 tahun. Ubi kayu memiliki sifat yang tidak tahan lama dalam keadaan segar, maka dalam pemasaran ubi kayu harus diolah menjadi bentuk lain yang lebih awet, seperti gapek, tepung tapioka, tapai, peuyeum, keripik singkong, dan lain-lain.

Singkong masuk ke Indonesia pada tahun 1852 melalui kebun raya Bogor, dan kemudian tersebar di seluruh wilayah nusantara pada saat Indonesia dilanda kekurangan pangan, yaitu sekitar tahun 1914-1918. Dengan demikian singkong menduduki posisi sebagai makanan pokok ketiga, setelah padi dan jagung (Najiyati, 1999). Hasil panen utama dari tanaman singkong adalah umbi. Umbi singkong merupakan tempat untuk menyimpan persediaan cadangan makanan. Pada umumnya, umbi singkong berbentuk bulat panjang yang makin keujung ukurannya makin kecil. Pada dasarnya, umbi singkong terdiri atas tiga lapisan yaitu:

1. Lapisan kulit luar
Merupakan lapisan kulit yang tipis yang mudah robek, berwarna coklat, dan coklat abu-abu.
2. Lapisan kulit dalam
Merupakan suatu lapisan kulit yang memiliki ketebalan antara 1 mm-3 mm, berwarna kuning dan berwarna putih.
3. Lapisan bagian daging :
Merupakan bagian yang memiliki persentasi terbesar dari singkong.

Dengan komposisi pati maksimum 30% dari unsur singkong, maka yang digunakan sebagai bahan pembuat plastik layak santap adalah pati. Pati adalah butiran atau serbuk putih tidak berbau yang berasal dari senyawa kompleks karbohidrat atau polisakarida $(C_6H_{10}O_5)_x$ yang merupakan bentuk simpanan utama dari karbohidrat pada tanaman, terutama dalam biji-bijian, buah-buahan, umbi batang, akar, ranting.

Pati singkong adalah salah satu jenis pati yang mengandung 16% amilosa dengan bobot molekul antara 200.000-700.000 dan 84% amilopektin dengan bobot molekul antara 50.000-10⁶.

2.3.3 Taksonomi Singkong

Dalam sistematika (taksonomi) tanaman ketela pohon diklasifikasikan sebagai berikut:

Kingdom	: Plantae (tumbuh-tumbuhan)
Divisio	: Spermatophyta (tumbuhan berbiji)
Subdivisio	: Angiospermae (biji tertutup)
Kelas	: Dicotyledonae (biji berkeping dua)
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: Manihot
Species	: Manihot glaziovii Muell

(Suprapti, 2005)

2.3.4 Kandungan yang terdapat dalam Kulit Ari Singkong

Kandungan gizi yang terdapat dalam singkong sudah kita kenal sejak dulu. Umbi singkong merupakan sumber energi yang kaya karbohidrat namun miskin akan protein. Selain umbi akar singkong banyak mengandung glukosa dan dapat dimakan mentah. Adapun unsur gizi yang terdapat dalam tiap 100 g singkong segar dapat dilihat dalam Tabel 2.3. Sedangkan komposisi kulit ari ubi kayu (singkong) (per 100 g kalori) ditunjukkan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.3 Kandungan Gizi dalam Tiap 100 g Singkong

No.	Unsur Gizi	Banyaknya dalam ... (per 100 gram)	
		Singkong Putih	Singkong Kuning
1.	Kalori (kal)	146,00	157,00
2.	Protein (g)	1,20	0,80
3.	Lemak (g)	0,30	0,30
4.	Karbohidrat (g)	34,70	37,90
5.	Fosfor (mg)	40,00	40,00
6.	Zat besi (mg)	0,70	0,70
7.	Vitamin A (SI)	0	385,00
8.	Vitamin B ₁ (mg)	0,06	0,06
9.	Vitamin C (mg)	30,00	30,00
10.	Air (g)	62,50	60,00
11.	Bagian dapat dimakan	75,00	75,00

Sumber : Direktorat Gizi, Depkes R.I., 1981.

Tabel 2.4 Komposisi Kulit Ari Ubi Kayu (Singkong) (per 100 g kalori)

Komponen	Kadar
Kalori	146,00 kal
Air	62,50 g
Phospor	40,00 mg
Karbohidrat	34,00 g
Vitamin C	33,00 mg
Protein	1,20 g
Besi	0,70 mg
Lemak	0,30 g
Vitamin B ₁	0,06 mg

Sumber : BPTTG Puslitbang Fisika Terapan-LIPI, 1990

2.4 Kitosan sebagai Bahan Film untuk Kemasan

Sebagian besar limbah udang berasal dari kulit, kepala dan ekornya. Fungsi kulit pada udang (hewan golongan invertebrata) adalah sebagai pelindung (Marganof, 2006). Kulit udang mengandung protein (25% - 40%), kalsium karbonat (45% - 50% dan kitin (15% - 20%), tetapi besarnya kandungan komponen tersebut tergantung pada jenis udangnya (Focher, 1992).

Ekstraksi kitin dari limbah kulit udang mempunyai rendemen sebesar 20%, sedangkan rendemen kitosan dari kitin yang diperoleh adalah sekitar 80%. Sehingga, dengan mengekstrak kulit udang sebanyak 100.000 ton, maka akan diperoleh kitosan sebesar 16.000 ton. Untuk kedepannya, apabila limbah kulit udang ini dikelola dengan teknologi yang tepat, maka akan menjadi alternatif bahan pengawet murah, alami, rumah lingkungan dan bisa mendatangkan devisa negara jika diekspor ke luar negeri (Prasetiyo, 2004).

Kitin dan kitosan merupakan hasil samping dari limbah kulit udang (Anonim, 2005). Kitin dan kitosan adalah salah satu dari polisakarida dalam unit dasar suatu gula amino. Polisakarida ini adalah struktural unsur yang memberikan kekuatan mekanik organisme. Kitin tidak dapat larut dalam air, pelarut organik alkali atau asam mineral encer. Kitin juga tidak dapat larut dan terurai dengan adanya enzim atau dengan pengolahan asam mineral padat.

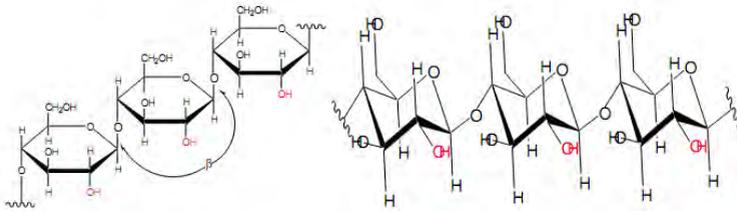
Dewasa ini, kitin dan kitosan menjadi salah satu bahan kimia dan bahan baku industri unggul. Hal ini disebabkan aplikasi dan kegunaan kitin dan kitosan yang luas di berbagai sektor, antara lain :

- 1) Bahan tambahan dan penolong di bidang farmasi
- 2) Kesehatan dan kosmetik (seperti : dietary fiber, lensa kontak, kapsul, skin protection, penyembuh luka bakar, bahan benang operasi, pengisian tulang dan gigi buatan, pengobatan kanker, anti bakteri)
- 3) Makanan (seperti : preservatif, stabilisasi warna)

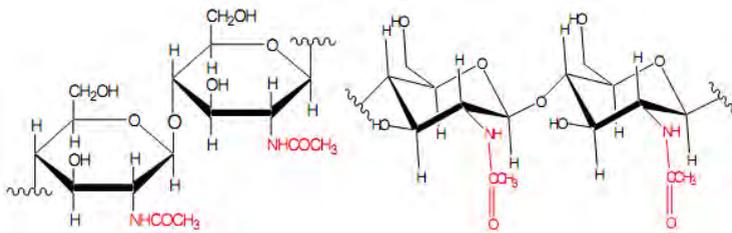
- 4) Pengolah limbah dan air (seperti : penyerap logam berat, minyak dan lemak, penjernih air, campuran plastik *biodegradable*)
- 5) Fotografi, pembuatan kertas, pengawetan kayu dan peternakan (seperti : peningkat gizi dan bobot ternak)

Kitin dapat diisolasi dari kulit udang yang mengandung protein (25%-40%), kitin (15%-20%), dan kalsium karbonat (45%-50%) (Marganof, 2006). Rumus empiris kitin adalah $C_6H_6CNHCOCH_3$ dan berisi campuran murni 6,9% Nitrogen. Struktur kitin sangat mirip dengan selulosa yaitu ikatan yang terjadi antara monomernya terangkai dengan ikatan glikosida. Perbedaannya adalah gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon yang kedua, pada kitin diganti oleh gugus asetil amino ($NHCOCH_3$) sehingga kitin menjadi sebuah polimer ber-unit N-asetilglukosamin (Pasaribu, 2004).

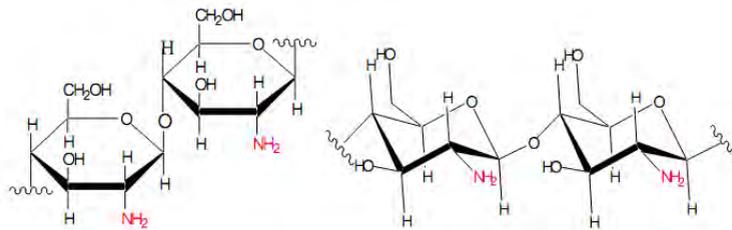
Kitosan (*1,4-β-D-Glucosamine polymer*) merupakan turunan dari kitin melalui proses deasetilasi dengan menggunakan alkali dan suhu tinggi yang menghasilkan suatu polimer multifungsi karena mengandung tiga jenis gugus fungsi yaitu asam amino, gugus hidroksil primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi ini menyebabkan kitosan mempunyai reaktifitas kimia tinggi (Marganof, 2006). Sifat inilah yang menyebabkan kitosan mampu mengikat air dan minyak karena terdapat gugus hidrofobik dan hidrofilik, sehingga kitosan dapat digunakan sebagai bahan pengental atau pembentuk gel yang sangat baik, sebagai pengikat, penstabil dan pembentuk tekstur (Brzeski, 1987). Semakin banyak gugus asetil yang hilang dari polimer kitin, interaksi hidrogen dari kitosan akan semakin kuat. Bentuk spesifik dan adanya kandungan asam amino dalam rantai karbonnya menyebabkan kitosan bermuatan positif. Pelarut kitosan yang baik adalah asam asetat (Knorr, 1982). Struktur kimia kitosan, kitin dan selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.4.



(a)



(b)



(c)

Gambar 2.4 Struktur : (a) Selulosa, (b) Kitin dan (c) Kitosan (Hargono, 2008)

Kitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl, HNO₃ dan H₃PO₄ dan tidak larut dalam H₂SO₄. Kitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan bersifat polielektrolitik (Hirano,

1986). Di samping itu, kitosan dapat dengan mudah berinteraksi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein. Oleh karena itu, kitosan relatif lebih banyak digunakan pada berbagai bidang industri terapan dan industri kesehatan (Marganof, 2006).

Kemampuan dalam menekan pertumbuhan bakteri disebabkan kitosan memiliki polikation bermuatan positif yang mampu menghambat pertumbuhan bakteri dan kapang yang dapat menyebabkan kerusakan pangan dan gangguan kesehatan. Adanya polikation itulah yang menyebabkan daya simpan ikan asin yang diberi perlakuan kitosan dapat bertahan hingga tiga bulan dibandingkan dengan ikan asin dengan pengaraman biasa yang hanya mampu bertahan hingga dua bulan (Heriawan, 2007). Polikationik alami dari kitosan dapat menghambat pertumbuhan kapang *Bohria cinerea* dan *Rhizopus stolonifer* pada strawberry.

Lapisan pelindung dengan menggunakan kitosan memiliki kemampuan untuk menunda atau memperlambat proses kematangan dan memperpanjang masa penyimpanan pasca panen. Pelapis kitosan yang seperti itu memiliki kemampuan untuk membatasi ruang hampa dalam jaringan dan pelapis kitosan bersifat sebagai anti jamur, dapat memberikan sebuah faktor peregangan ketika penyimpanan dan penyebaran suhu tidak dapat dipastikan (El Ghaouth, 1994).

Mekanisme kerja dari larutan kitosan yang bersifat bakteriostatik diduga hanya menghambat metabolisme kerja sel bakteri sehingga dapat menghambat pertumbuhannya. Tetapi sifat bakteriostatik ini dapat berubah menjadi efek bakterisidal apabila konsentrasi larutan kitosan yang diberikan semakin tinggi. Mekanisme yang bersifat bakterisidal ini meliputi kerusakan dinding selnya sehingga menjadi pecah, sehingga bakteri tidak dapat bertahan dari pengaruh luar (Pelczar, 1986).

Dalam keadaan cair, kitosan sangat sensitif terhadap kekuatan ion, namun daya tolak menolak antara fungsi amin menurun sesuai dengan fleksibilitas rantai kitosan dan pendekatannya dalam ruang distabilkan oleh ikatan hidrogen yang akan menghasilkan suatu molekul yang tahan terhadap stress

mekanik dan kemampuan berkembangnya bertambah (Ornum, 1992). Penggunaan kitosan sebagai pengisi menunjukkan permeabilitas oksigen dari film-film meningkat dengan meningkatnya viskositas kitosan, tetapi uap air tingkat transmisi tidak sama terpengaruh.

Pemilihan kitosan sebagai salah satu alternatif bahan baku dalam pembuatan plastik ramah lingkungan adalah karena kitosan memiliki sifat biodegradasi yang baik. Limbah kulit udang digunakan sebagai alternatif penghasil kitosan karena selain mudah didapat juga dapat mengurangi masalah pencemaran lingkungan.

Tabel 2.5 Kualitas Standar Kitosan

Sifat-sifat Kitosan	Nilai yang Dikehendaki
Kadar Air (% b/b)	< 10
Kadar Abu (% b/b)	> 2
Derajat Deasetilasi (% b/b)	> 70
Warna	Putih

Sumber : Protan Laboratories Inc, 2004

2.5 Plasticizer

Plasticizer didefinisikan sebagai bahan *non volatile*, bertitik didih tinggi yang jika ditambahkan pada material lain dapat merubah sifat fisik dari material tersebut. Penambahan *plasticizer* dapat menurunkan kekuatan intermolekuler, meningkatkan fleksibilitas dan menurunkan sifat barrier suatu film. *Plasticizer* merupakan bahan organik dengan berat molekul rendah yang ditambahkan ke dalam polimer yang bertujuan untuk mengurangi kekakuan dan meningkatkan fleksibilitas dan ekstensibilitas polimer tersebut. *Plasticizer* berfungsi untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas dan ekstensibilitas material, menghindarkan material dari keretakan, serta meningkatkan permeabilitas terhadap gas, uap air, dan zat terlarut (Mujiarto, 2005).

2.5.1 Asam Oleat sebagai *Plasticizer*

Penambahan pati pada material polimer memberikan efek negatif terhadap kekuatan mekanik plastik. Plastik akan bersifat rapuh dan rentan mengalami kerusakan jika diberi beban. Solusi untuk mengatasi hal tersebut adalah dengan memberikan bahan pemlastis untuk mengurangi kekakuan dari bahan polimer.

Plasticizer adalah zat aditif yang digunakan untuk melembutkan polimer plastik sehingga dapat mengubah kekakuan suatu polimer menjadi lebih fleksibel. Penambahan pemlastis baik sintesis maupun alami bertujuan untuk memperbaiki sifat bioplastik yang dihasilkan, memperluas atau memodifikasi sifat dasarnya atau dapat memunculkan sifat baru yang tidak ada dalam bahan dasarnya (Frados, 1958).

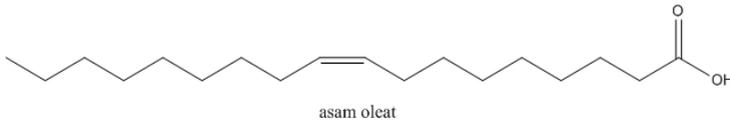
Adapun penelitian terdahulu yang menggunakan pemlastis alami dalam pembuatan film *biodegradable* antara lain sintesis bioplastik zein dengan variasi 3 jenis *plasticizer*, yaitu: gliserol, asam oleat dan tanpa *plasticizer* sebagai pembanding (Masykuri, 2007), sintesis polimer alami berbahan kitosan dan pati dengan *plasticizer* minyak kelapa sawit (RBDPO) dan gliserol (Suryani, 2006) dan sintesis plastik *biodegradable* nata de soya dengan perendaman menggunakan *plasticizer* asam oleat (Maryati, 2014).

Penggunaan bahan alam sebagai *plasticizer* lebih menguntungkan dibandingkan menggunakan *plasticizer* sintesis seperti dioctylphtalate (DOP), triotylphtalate (TOP) dan dioctylsebasate (DOS) yang bersifat toksik. Keuntungan *plasticizer* dari minyak nabati sebagai pengganti *plasticizer* sintesis adalah selain dapat diperbarui, juga tidak bersifat racun dan lebih bersahabat dengan lingkungan. Salah satu bahan alam yang dapat digunakan sebagai *plasticizer* adalah asam oleat (Masykuri, 2007).

Secara umum, *plasticizer* sintesis dapat merusak kesehatan dikarenakan kemampuan migrasinya ke dalam bahan makanan. Laju migrasi dipengaruhi oleh kondisi lingkungan, salah satunya adalah suhu. Semakin tinggi suhu maka semakin

banyak *plasticizer* yang bermigrasi ke dalam bahan yang dikemas. *Plasticizer* dibutil phtalat bermigrasi yaitu 55- 189 mg ke dalam minyak jagung pada suhu 30°C selama 60 hari kontak (Julianti, 2006).

Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh yang banyak dikandung dalam minyak zaitun, minyak bunga matahari, minyak raps serta minyak biji anggur. Asam ini tersusun dari 18 atom C dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Rumus kimia asam oleat adalah $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Asam lemak ini pada suhu ruang berupa cairan berwarna kuning pucat atau kuning kecoklatan, beraroma khas, tidak larut dalam air, memiliki titik lebur 15,3 °C dan titik didih 360 °C. Di Indonesia, asam oleat dapat diperoleh dari kelapa sawit. Jumlah asam oleat dalam minyak kelapa sawit sekitar 39%-45%. Selain itu, minyak kelapa sawit juga mengandung asam miristat sebanyak 1,1%-2,5%, asam palmitat 40%-46%, asam stearat 3,6%-4,7% dan asam linoleat 7%-11% (Ketaren, 1986). Struktur kimia asam oleat dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur Asam Oleat

2.5.2 Mekanisme Plastisasi

Interaksi antara polimer dengan pemlastis dipengaruhi oleh sifat afinitas kedua komponen. Jika polimer pemlastis tidak terlalu kuat, maka akan terjadi plastisasi antara struktur (molekul pemlastis hanya terdistribusi di antara struktur). Plastisasi ini hanya mempengaruhi gerakan dan mobilitas struktur. Jika interaksi polimer-polimer terjadi cukup kuat, maka molekul pemlastis akan terdifusi ke dalam rantai polimer (ranai polimer amorf membentuk satuan struktur globular yang disebut *bundle*)

menghasilkan plastisasi infrastruktur intra *bundle*. Dalam hal ini molekul pemlastis akan berada di antara rantai polimer dan mempengaruhi mobilitas rantai yang dapat meningkatkan plastisasi sampai batas kompatibilitas, yaitu sejumlah yang dapat terdispersi (terlarut) dalam polimer. Jika jumlah pemlastis melebihi batas ini, maka akan terjadi sistem yang heterogen dan plastisasi menjadi tidak efisien lagi.

2.5.3 Teori Plastisasi

Plastisasi akan mempengaruhi sifat fisik dan sifat mekanis bahan polimer seperti kekuatan tarik, kelenturan, kemuluran, sifat listrik, suhu alir dan suhu transisi gelas (T_g). Ada beberapa informasi teori yang menjelaskan peristiwa plastisasi.

a. Teori Pelumasan

Dalam teori ini pemlastis dipandang sebagai sebuah pelumas yang tidak menunjukkan gaya-gaya dengan ikatan polimer. Molekul pemlastis hanya terdispersi antara fasa polimer sehingga menurunkan gaya-gaya intermolekul pada rantai polimer dan oleh karenanya hanya menyebabkan plastisasi parsial. Jika pemlastis gaya interaksi dengan polimer, proses dispersi akan berlangsung dalam skala molekul dan terbentuk larutan polimer pemlastis. Dalam hal ini polimer dan pemlastis disebut kompatibel. Senyawa-senyawa pemlastis yang bertindak sebagai pelumas bukan plastis yang efektif karena hanya menurunkan viskositas lelehan sehingga mempermudah proses pengolahan bahan polimer.

b. Teori Solvasi

Teori ini didasarkan pada konsep kimia koloid. Sistem polimer pemlastis dipandang sebagai sebuah koloid liofik dimana pemlastis membentuk lingkaran solvasi di sekeliling partikel polimer (fasa dispersi). Secara fisik, tidak ada perbedaan mendasar antara bahan-bahan yang berfungsi sebagai pelarut dan pemlastis. Dalam keduanya tidak terdapat interaksi kimia (hanya interaksi fisik) antara pemlastis atau pelarut dan polimer. Kekuatan solvasi dan plastis tergantung pada berat molekul dan gugus fungsinya. Pemlastis efektif sebagai pelarut ditentukan oleh

tiga gaya intermolekular, yaitu gaya pemlastis-pemlastis, gaya pemlastis-polimer dan gaya polimer-polimer. Pemlastis harus memiliki molekul-molekul kecil dan gaya atraktif yang sesuai dengan polimer dan harus lebih rendah daripada gaya atraktif antara sesama rantai polimer. Keefektifan pemlastis meningkat jika gaya pemlastis-pemlastis lebih rendah daripada gaya polimer-polimer.

c. Teori Polaritas

Teori ini menjelaskan bahwa gaya intermolekul antara molekul-molekul pemlastis, molekul-molekul polimer dan molekul-molekul pemlastis polimer harus seimbang untuk menghasilkan gel yang stabil. Oleh karena itu, polaritas pemlastis yang mengandung satu atau lebih gugus polar dan non polar harus sesuai dengan polaritas dari partikel polimer. Polaritas molekul pemlastis tergantung pada adanya gugus yang mengandung oksigen, fosfat dan sulfur.

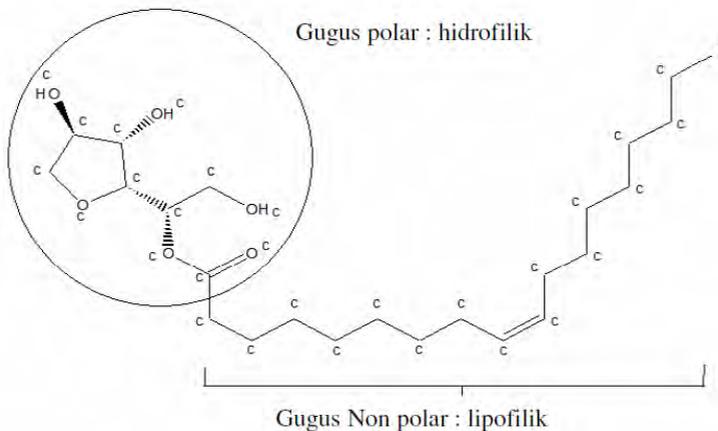
2.6 Tween 80 sebagai Surfaktan

Surfaktan merupakan senyawa amfifilik, yaitu senyawa yang molekul-molekulnya mempunyai dua gugus yang berbeda interaksinya dengan air. Gugus hidrofilik yang memiliki keterkaitan kuat dengan air berada pada ujung polar (biasa disebut kepala), sedangkan gugus hidrofobik / lipofilik yang “suka minyak” berada pada ujung nonpolar (biasa disebut ekor). Gugus molekul surfaktan dapat dilihat pada Gambar 2.6.

Kehadiran dua susunan grup yang berbeda di dalam satu molekul adalah karakteristik paling dasar dari surfaktan. Sifat permukaan (aktivitas permukaan) dari molekul surfaktan ditentukan oleh susunan pembentuknya, kelarutan, ukuran relatif dan lokasi di dalam molekul surfaktan. Surfaktan diklasifikasikan berdasarkan muatan dari bagian permukaan yang aktif. Pada surfaktan-surfaktan anionik, bagian ini membawa muatan negatif seperti dalam sabun, $C_{17}H_{35}CO_2Na^+$. Pada surfaktan-surfaktan kationik, muatannya adalah positif, $(C_{18}H_{37})_2N^+ (CH_3)_2Cl$. Pada surfaktan-surfaktan nonionik, seperti namanya, tidak ada muatan di dalam molekulnya. Pada surfaktan-surfaktan amfoterik,

solubilisasi dilengkapi oleh kehadiran muatan positif dan negatif di dalam molekul, seperti $C_{12}H_{22}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$. Secara umum, gugus hidrofobik terdiri dari rantai hidrokarbon yang mengandung 10-20 atom karbon. Rantai tersebut mungkin dapat diganggu oleh atom oksigen, cincin benzen, amida, ester, gugus fungsi lainnya dan atau ikatan rangkap (Kirk dan Othmer, 1998).

Tween 80 merupakan salah satu surfaktan nonionik berupa larutan minyak berwarna kuning, memiliki nilai HLB 15. Tween 80 digunakan sebagai surfaktan karena nilai HLB yang mendekati dengan HLB gabungan minyak kelapa sawit dan VCO yaitu 15,5 (Utami, 2012). Dalam penelitian ini ditambahkan tween 80 sebagai surfaktan dalam pembuatan film pati kulit ari singkong/kitosan/asam oleat adalah untuk memperbaiki keterbasahan (Choi, 2002).



Gambar 2.6 Gugus Molekul Surfaktan

2.7 Karakterisasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat

2.7.1 *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Karakterisasi gugus ujung dapat dilakukan menggunakan FTIR. Spektrofotometri inframerah merupakan salah satu analisa kualitatif yang digunakan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa organik dengan membandingkan daerah sidik jarinya. Frekuensi dalam spektroskopi inframerah seringkali dinyatakan dalam bentuk bilangan gelombang dengan rentang yang digunakan adalah antara 4600 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan oleh radiasi inframerah menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul (Silverstein, 1999).

Adapun tujuan dilakukannya karekterisasi film menggunakan spektroskopi FTIR atau *Fourier Transform Infrared* adalah agar gugus ujung suatu senyawa dengan kemampuan analisis yang lebih baik daripada sistem IR konvensional dapat teranalisis, termasuk dalam hal sensitivitas, kecepatan dan peningkatan pengolahan data. Selain itu, tujuan digunakannya spektrum inframerah adalah agar didapatkan keterangan terkait molekul. Serapan tiap-tipe ikatan (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C=C, C-C, C=N, dan sebagainya) hanya dapat diperoleh dalam bagian-bagian kecil tertentu dari daerah vibrasi inframerah, dimana kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan tipe ikatan. Kebanyakan gugus seperti C-H, O-H, C=O dan C=N menyebabkan pita absorpsi inframerah, yang berbeda hanya sedikit dari satu molekul ke molekul yang lain, tergantung pada substituen lain dari molekul tersebut (Day and Underwood, 1981).

Hampir semua senyawa, termasuk senyawa organik mampu menyerap gelombang elektromagnetik dalam daerah inframerah. Agar senyawa bentuk padat dapat dianalisis pada daerah inframerah, maka senyawa tersebut harus dibuat film, dilebur, atau dilumatkan menjadi cairan yang kental (*mull*), didispersikan dalam senyawa halida organik menjadi bentuk cakram atau pellet, atau dilarutkan dalam berbagai pelarut.

Polimer organik dapat dibuat film diantara dua lempengan garam setelah dilarutkan dalam pelarut yang cocok (Sastrohamidjojo, 1992).

Pada penelitian ini, pati kulit ari singkong, kitosan dan film pati kulit ari singkong/kitosan/asam oleat yang dibuat akan dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui terjadinya perubahan struktur melalui munculnya puncak-puncak spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

2.7.2 Analisis Tensile Strength

Strength atau kekuatan merupakan kemampuan suatu struktur dalam menahan beban tanpa mengalami kerusakan yang terjadi akibat adanya tekanan yang berlebihan, atau kemungkinan disebabkan oleh deformasi struktur. Sedangkan *tensile* merupakan ketahanan material terhadap kuat tekan atau tegangan. Pada kebanyakan material, ketahanan awal dari tekanan, modulus, dan titik deformasi tetap yang berasal dari kurva tekanan (*force*) versus perpanjangan (*elongation*) merupakan hal yang penting untuk menentukan jumlah kekuatan yang dibutuhkan untuk memecah material dan memperkirakan jumlah kekuatan sebelum pecah. Hasil yang diperoleh berdasarkan analisis kurva *force-elongation* atau tekanan-tegangan (*stress-strain*) dapat memberi informasi mengenai banyak hal terkait material yang diuji, dimana hal ini sangat membantu dalam memperkirakan sifat material tersebut. Hasil pengukuran ini berhubungan erat dengan jumlah *plasticizer* yang ditambahkan pada proses pembuatan plastik (Gedney, 2005).

Kekuatan tarik adalah gaya tarik maksimum yang dapat ditahan oleh film selama pengukuran berlangsung. Kekuatan tarik dipengaruhi oleh bahan pemplastis yang ditambahkan dalam proses pembuatan film. Sedangkan persen pemanjangan saat putus merupakan perubahan panjang maksimum film sebelum terputus. Berlawanan dengan itu, elastisitas akan semakin menurun seiring dengan meningkatnya jumlah bahan pemplastis dalam film. Elastisitas merupakan ukuran dari kekuatan film yang dihasilkan (David, 1984).

Pada penelitian yang dilakukan oleh (Bonilla, 2013) tentang pembuatan dan karakterisasi film pati sagu-kitosan dengan *plasticizer* gliserol, diperoleh bahwa ketika komposisi kitosan dan gliserol ditingkatkan, maka *tensile strength* mengalami kenaikan secara signifikan, yang berarti bahwa film menjadi resistan (Bonilla, 2013).

2.7.3 Analisis *Water Uptake*

Analisis *water uptake* bertujuan untuk mengetahui besarnya kemampuan film dalam menyerap air pada film. Secara kuantitatif ataupun kualitatif, sifat ini dapat digunakan untuk menentukan sistem ikatan dalam jaringan film. Besarnya presentase *water uptake* dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan yang dikemukakan oleh (Li, 2010) berikut :

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \% \dots\dots\dots (2.1)$$

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, *blender*, labu ukur, pipet tetes, pipet volume, *hotplate*, termometer, indikator universal pH, kain katun, pisau, baskom, kertas saring biasa, corong biasa, corong buchner, labu erlenmeyer, kaca arloji, loyang *stainless steel*, cawan petri, magnetic stirrer, ayakan 425 mesh, gelas beker, mikro pipet, ultrasonik, oven, *cabinet drying*, klem dan statif, botol semprot, dan cetakan mika akrilik. Film dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Tensile Strenght*.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit ari singkong, kulit udang vanami, NaOH 3,5% dan 50%, HCl 1N, asam asetat 1% (v/b), surfaktan Tween 80, asam oleat PA (pro analisis) dan aqua DM.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Pati dari Kulit Ari Singkong

3.2.1.1 Preparasi Kulit Ari Singkong

Singkong berkualitas baik dikupas dan diambil kulit arinya. Kulit ari singkong dibersihkan sehingga didapatkan kulit ari singkong yang bersih dan putih. Kemudian ditimbang kulit ari singkong sebanyak 100 gram.

3.2.1.2 Pati dari Kulit Ari Singkong

Kulit ari singkong tersebut kemudian dihancurkan menggunakan blender setelah sebelumnya ditambah dengan air sebanyak 100 ml hingga dihasilkan bubur singkong. Bubur singkong kemudian disaring dan didiamkan selama 30 menit hingga terbentuk endapan dari bubur kulit ari singkong. Setelah 30 menit, endapan disaring untuk memisahkannya dengan filtrat.

Endapan yang diperoleh selanjutnya ditambahkan lagi dengan air dan didiamkan kembali selama 30 menit. Endapan disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C selama 6 jam.

3.2.2 Ekstraksi Kitosan dari Kulit Udang

3.2.2.1 Persiapan Serbuk Kulit Udang

Udang segar diambil kulitnya (meliputi kulit yang menempel pada badan, kepala dan ekor udang). Kulit udang dibersihkan dari daging. Selanjutnya, kulit udang dibersihkan dengan cara dicuci hingga terbebas dari kotoran yang menempel padanya. Kulit udang bersih kemudian dijemur di bawah sinar matahari hingga kering. Kulit udang kering dihaluskan dengan menggunakan blender yang selanjutnya diayak menggunakan ayakan 425 mesh untuk mendapatkan serbuk kulit udang halus.

3.2.2.2 Deproteinasi

Serbuk kulit udang halus dilarutkan dalam NaOH 3,5% dengan perbandingan serbuk kulit udang dan NaOH sebesar 1:10 (b/v). Serbuk kulit udang dilarutkan dalam larutan NaOH 3,5% dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 65 °C selama 2 jam. Selanjutnya larutan didiamkan hingga terbentuk endapan yang kemudian dipisahkan dari filtratnya dengan menggunakan saringan kain. Endapan selanjutnya dicuci dengan aqua DM hingga netral. Endapan yang telah netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam.

3.2.2.3 Demineralisasi

Endapan kering yang terbentuk sebagai hasil dari proses deproteinasi serbuk kulit udang kemudian dicampur dengan larutan HCl 1 N dengan perbandingan endapan dan larutan HCl sebesar 1:15 (% b/v). Keduanya dicampurkan dengan cara diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah itu campuran dibiarkan mengendap dan endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain. Endapan yang didapatkan kemudian dicuci dengan aqua DM hingga

mencapai pH netral. Selanjutnya endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan kering yang didapat merupakan kitin dan kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitin, yaitu dengan melihat puncak khas pada bilangan gelombang tertentu untuk kitin.

3.2.2.4 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Kitin yang terbentuk sebagai hasil dari proses demineralisasi serbuk kulit udang kemudian dicampur dengan larutan NaOH 50% dengan perbandingan endapan dan larutan NaOH 50% adalah 1:10 (b/v). Keduanya dicampurkan dengan cara diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 120 °C selama 4 jam. Setelah itu campuran dibiarkan mengendap dan endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya menggunakan saringan kain. Endapan yang didapatkan kemudian dicuci dengan aqua DM hingga mencapai pH netral. Selanjutnya endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 4 jam. Endapan kering yang didapat merupakan kitosan, dan dianalisa dengan FTIR untuk mengetahui apakah hasil yang diperoleh merupakan kitosan dengan melihat puncak khas pada bilangan gelombang tertentu untuk kitosan.

3.2.3 Pembuatan Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat

Serbuk kitosan (1% b/b) dilarutkan dalam larutan asam asetat (1,0% v/b) dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 40 °C selama 45 menit, untuk mendapatkan larutan kitosan (CH). Disamping itu, disiapkan larutan pati kulit ari singkong (CS) dengan melarutkan pati kulit ari singkong (1% b/b) dalam aqua DM dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 70 °C selama 45 menit. Kemudian keduanya dicampurkan dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 70 °C selama 30 menit untuk mendapatkan larutan pati kulit ari singkong/kitosan (CS/CH) (Bonilla, 2013). Tween 80 (0,1%

b/v) ditambahkan untuk memperbaiki keterbasahan (Choi, 2002). Setelah 8 jam diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*, asam oleat ditambahkan pada larutan pati kulit ari singkong/kitosan dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* untuk mencapai konsentrasi akhir larutan sebesar 0% dan 1% (v/b). Adapun formulasi larutan diberi nama sebagai berikut: CS₇₅/OA 0%, CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0%, CH₇₅/OA 0%, CS₇₅/OA 1%, CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1%, dan CH₇₅/OA 1%. Semua larutan pembentuk film disonikasi menggunakan ultrasonic selama 20 menit pada suhu ruang. Selanjutnya larutan pembentuk film dicetak pada cetakan mika akrilik dan dikeringkan dalam *cabinet drying* pada suhu 50 °C (Huda, 2007).

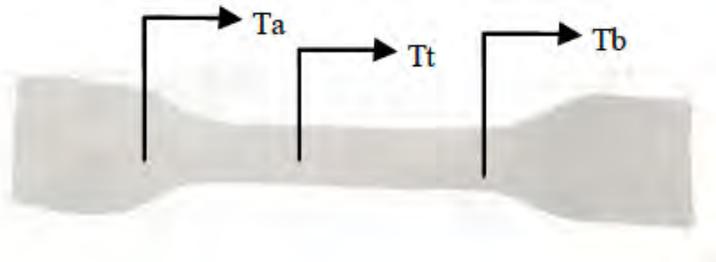
3.2.4 Karakterisasi Film dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR bertujuan untuk menganalisa sampel secara kualitatif, khususnya untuk mengetahui gugus fungsi khas dari sampel. Sampel yang dikarakterisasi adalah kitin, kitosan dan film. Kitin dan kitosan dipreparasi dalam bentuk serbuk, sedangkan film dipreparasi dalam bentuk film (lembaran) berukuran 1cmx1cm. Film komposit pati kulit ari singkong (CS)/kitosan (CH)-termodifikasi-asam oleat (OA) yang dikarakterisasi adalah CS₇₅, CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0%, CH₇₅/OA 0%, CS₇₅/OA 1%, CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1%, dan CH₇₅/OA 1%. Setiap sampel dikarakterisasi menggunakan FTIR yang berada di Laboratorium Divisi Karakterisasi Material Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS pada bilangan gelombang 500-4000 cm⁻¹.

3.2.5 Analisis *Tensile Strenght*

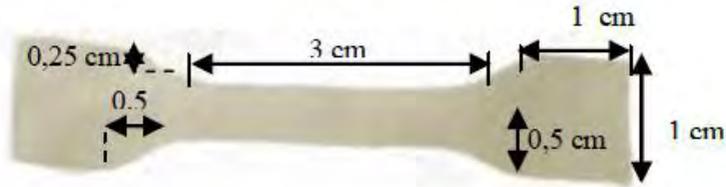
Ketebalan film pati kulit ari singkong/kitosan dipilih dengan ketebalan merata yang diukur menggunakan mikrometer manual dengan pengukuran 0-25 mm dengan akurasi ± 0,01 mm. Film dipotong membentuk spesimen untuk pengujian kuat tarik.

Pengukuran ketebalan dilakukan pada tiga titik bagian sampel yaitu atas (T_a), tengah (T_t) dan bawah (T_b) sehingga diperoleh ketebalan rata-rata film. Pengambilan titik-titik tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.1. Ketebalan film digunakan untuk menentukan sifat kuat tarik film.



Gambar 3. 1 Pengambilan titik ketebalan film
(Argo B.D., 2013)

Analisis *tensile strenght* (kuat tarik) dilakukan dengan menggunakan alat Instron Model 4501 Universal Testing Machine (UTM) yang berada di Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA-ITS. Dimensi pengujian kuat tarik dapat dilihat pada Gambar 3.2. Sampel film dibentuk sesuai dengan ASTM D 638 M untuk polimer plastik yaitu dengan panjang film 2,5 cm, lebar 1 cm dan ditempatkan dalam sel dengan diameter 5,6 cm dan berlubang untuk mengetahui titik putus. Tujuan dari pengujian kuat tarik ini adalah untuk mengetahui karakteristik mekanik, yaitu kekuatan dan deformasi dari film pati kulit ari singkong/kitosan/asam oleat pada titik putus.



Gambar 3. 2 Dimensi sampel pengujian kuat tarik
(Argo B.D., 2013)

3.2.6 Pengukuran *Water Uptake*

Sifat ketahanan film terhadap air ditentukan dengan pengukuran *water uptake*, yaitu persentase pengembangan plastik oleh adanya air. Pengukuran dilakukan dengan memotong film dengan ukuran 1 cmx1 cm ditimbang berat sampel kering (M_0), kemudian dimasukkan dalam wadah yang berisi aqua DM pada suhu ruang. Potongan film diambil setelah 24 jam dan air yang terdapat pada permukaan film dihilangkan dengan tissue dan kemudian ditimbang kembali, yaitu berat sampel setelah dikondisikan dalam aqua DM (M). Untuk menentukan persentase *water uptake* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan yang dikemukakan oleh (Li Y.S., 2010):

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \% \dots\dots\dots (3.1)$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi Kitosan dari Limbah Kulit Udang

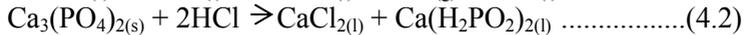
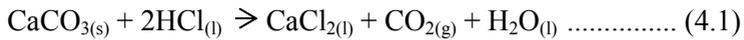
4.1.1 Ekstraksi Kitin

Bahan baku kitin dan kitosan yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari cangkang udang vanami berupa kulit pada bagian badan, kepala dan ekor yang diperoleh dari pabrik pengalengan udang di daerah industri Gresik, Jawa Timur. Proses yang dilakukan untuk mendapatkan kitosan dari serbuk kulit udang adalah dengan melalui tiga tahap, yaitu proses deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi.

Proses ekstraksi kitin dari limbah kulit udang adalah meliputi dua tahap, yaitu deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi merupakan tahap penghilangan protein pada kulit udang dengan menggunakan larutan basa seperti NaOH atau KOH dkonsentrasi rendah. Penggunaan larutan NaOH encer sebagai larutan basa dimana tujuannya adalah untuk memutuskan ikatan kovalen antara protein dan kitin membentuk Na-proteinat yang dapat larut. Pada penelitian ini serbuk kulit udang yang telah dihaluskan (425 mesh) direndam dengan NaOH 3,5% dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65⁰C. Hal ini mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Hong dkk (2002) bahwa kondisi optimum deproteinasi adalah menggunakan larutan NaOH 3,5% (1:10 b/v) dan diaduk selama 2 jam pada suhu 60-65⁰C. Pelepasan protein dari kulit udang ditandai dengan warna larutan yang berubah menjadi kekuning-kuningan dan terbentuk busa. Hasil yang diperoleh adalah berupa serbuk berwarna agak kecoklatan dengan berat 26,5729 gram dari berat awal 35 gram yang mengindikasikan bahwa kadar protein dalam kulit udang cukup tinggi karena pengurangan jumlah sampel yang signifikan.

Proses selanjutnya adalah proses demineralisasi yang dilakukan untuk menghilangkan kandungan mineral yang

terdapat pada kulit udang karena pada dasarnya kulit udang juga mengandung mineral yang cukup tinggi. Menurut Marganof (2003), kulit udang memiliki kandungan mineral berupa CaCO_3 sebanyak 45-50% dan sedikit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ yang dapat larut dan mudah dihilangkan dengan menggunakan asam klorida (HCl) encer. Proses demineralisasi yang efektif dilakukan dengan menggunakan HCl 1 N pada suhu ruang dan direndam selama 30 menit (Hong, 2002). Oleh karena itu, dilakukan proses demineralisasi menggunakan larutan HCl 1N (1:15 b/v) yang diaduk selama 30 menit pada suhu ruang. Pada reaksinya akan membentuk garam-garam klorida dan pelepasan gas CO_2 dimana reaksinya adalah sebagai berikut:



Penggunaan konsentrasi HCl dan suhu pada proses demineralisasi perlu diperhatikan karena kitin dapat terdepolimerisasi pada konsentrasi HCl dan suhu tinggi. Hasil yang diperoleh adalah berupa serbuk berwarna kecoklatan dengan berat 13,2607 gram dari berat awal 26,5729 gram yang mengindikasikan bahwa kadar mineral kulit udang juga cukup tinggi. Setelah melalui proses deproteinasi dan demineralisasi, maka serbuk yang diperoleh adalah kitin.

4.1.2 Transformasi Kitin menjadi Kitosan

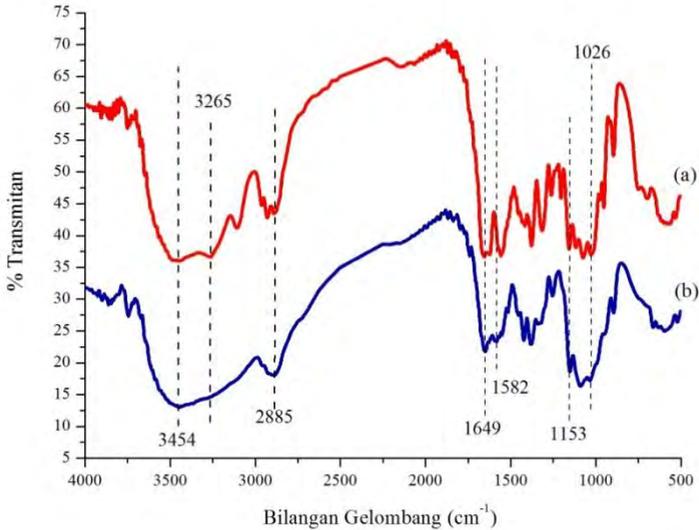
Kitosan merupakan senyawa turunan kitin yang diperoleh melalui proses deasetilasi. Deasetilasi adalah penghilangan gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) dari kitin dengan menggunakan larutan basa kuat. Kitin memiliki struktur kristalin yang panjang dengan ikatan kuat antara atom hidrogen dan gugus karboksil (Hendri, 2008). Oleh karena itu, dibutuhkan larutan basa dengan konsentrasi tinggi untuk menghilangkan gugus asetil pada kitin. Berdasarkan

penelitian yang telah dilakukan Hong dkk (2002), kondisi optimum proses deasetilasi adalah dengan menggunakan larutan NaOH 50% (1:10 b/v) dengan lama pengadukan 4 jam pada suhu 120 °C. pada reaksinya, gugus hidroksil (OH) dari basa kuat NaOH akan menyerang gugus asetil sehingga gugus ester dari asetil dapat terlepas dan membentuk gugus amina (-NH₂) pada kitosan (lihat Gambar 4.1). Secara kualitatif keberhasilan transformasi kitin menjadi kitosan dapat ditentukan dengan melihat puncak yang muncul pada spektrum FTIR antara kitin dan kitosan, sedangkan secara kuantitatif dapat diperoleh dengan cara menghitung derajat deasetilasi kitosan. Adapun kitosan yang diperoleh setelah proses deasetilasi adalah sebesar 9,5820 gram.

Parameter awal untuk mengetahui transformasi kitin menjadi kitosan adalah dengan melihat puncak spektrum FTIR. Analisis FTIR dapat digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada suatu senyawa organik maupun senyawa polimer pada daerah sidik jari 500-4000 cm⁻¹. Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui hasil dari proses ekstraksi kitin dan kitosan dari kulit udang dan juga mengetahui perbedaan kemurnian kitosan hasil ekstraksi dengan kitosan komersil. Perbedaan-perbedaan ini dapat dilihat berdasarkan serapan-serapan yang muncul. Gambar 4.1 menunjukkan pola spektrum FTIR dari kitin dan kitosan.

Berdasarkan Gambar 4.1a, spektrum FTIR kitin menunjukkan adanya puncak serapan sekitar 3454 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* gugus -OH, puncak serapan sekitar 3625 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi *stretching* N-H asimetrik (NHCOCH₃, Amida II), puncak serapan pada 2885 cm⁻¹ menunjukkan serapan *stretching* CH₃ dan C-H alifatik dari alkana. Puncak serapan yang lain muncul pada daerah 1649 cm⁻¹ yang menunjukkan *stretching* gugus C=O (NHOCH₃, Amida I); puncak serapan pada daerah 1311,5 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi *stretching* C-N (Ariyanti, 2013). Selain itu juga muncul serapan pada daerah 1153 cm⁻¹

(*asymmetric stretching* C-O-C) dan pada daerah 1026 cm^{-1} (vibrasi *stretching* C-O) yang merupakan karakteristik dari struktur senyawa golongan sakarida (Ramadhan, 2012).



Gambar 4.1 Spektrum FTIR (a) Kitin dan (b) Kitosan

Transformasi kitin menjadi kitosan (Gambar 4.1b) dari proses deasetilasi ditandai dengan perubahan serapan sekitar 3454 cm^{-1} menjadi lebih lebar dan bergeser ke arah bilangan gelombang lebih kecil, intensitas puncak serapan sekitar 3103 cm^{-1} yang menunjukkan gugus N-H (Amida II) semakin rendah dan hilang. Hal ini kemungkinan disebabkan terjadi tumpang tindih dengan serapan $-\text{NH}_2$ dan $-\text{OH}$. Indikasi lain yang menunjukkan pelepasan gugus asetil dari kitin adalah semakin rendahnya intensitas serapan pada daerah 1649 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *stretching* gugus $\text{C}=\text{O}$ dan semakin meningkatnya serapan pada daerah 1582 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi *bending* N-H dari $-\text{NH}_2$.

Analisis mutu kitosan cangkang udang vanami yang diperoleh pada penelitian ini adalah dengan penentuan derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi adalah suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil pada kitosan yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin sehingga dihasilkan kitosan. Derajat deasetilasi sering kali digunakan sebagai parameter mutu kitosan karena adanya gugus asetil pada kitosan yang dapat menurunkan efektifitas kitosan, dimana semakin tinggi derajat deasetilasi maka gugus asetil yang terdapat pada kitosan akan semakin rendah, sehingga kitosan yang dihasilkan semakin murni (Knorr, 1982). Konsentrasi gugus asetil yang besar dalam kitosan dapat menyebabkan lemahnya interaksi antar ion dan ikatan hidrogen yang dapat mempengaruhi efektifitas kitosan (Ornum, 1992). Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan mengindikasikan semakin banyak gugus asetil yang terdeasetilasi menjadi gugus amina pada kitosan sehingga interaksi antar ion dan ikatan hidrogennya akan semakin kuat (Ma, 2013). Adapun beberapa faktor yang mempengaruhi besar derajat deasetilasi yaitu konsentrasi NaOH, suhu dan lama pengadukan.

Berdasarkan hasil spektra FTIR kitosan tersebut maka dapat dihitung derajat deasetilasi kitosan untuk menguji tingkat kemurnian kitosan hasil isolasi dengan menggunakan metode *baseline* yang dikemukakan oleh Khan (2002) yaitu dengan membandingkan serapan pada bilangan gelombang sekitar 1655 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus amida (ciri khas kitin) dengan gugus hidroksil pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1} (ciri khas kitosan) (lihat Lampiran 3). Derajat deasetilasi kitosan dalam penelitian ini adalah sebesar 66%.

4.2 Pati dari Kulit Ari Singkong

Dalam proses pembuatan film, terlebih dahulu dibuat bahan baku yaitu pati kulit ari singkong yang kering. Preparasi pati kulit ari singkong dilakukan melalui proses

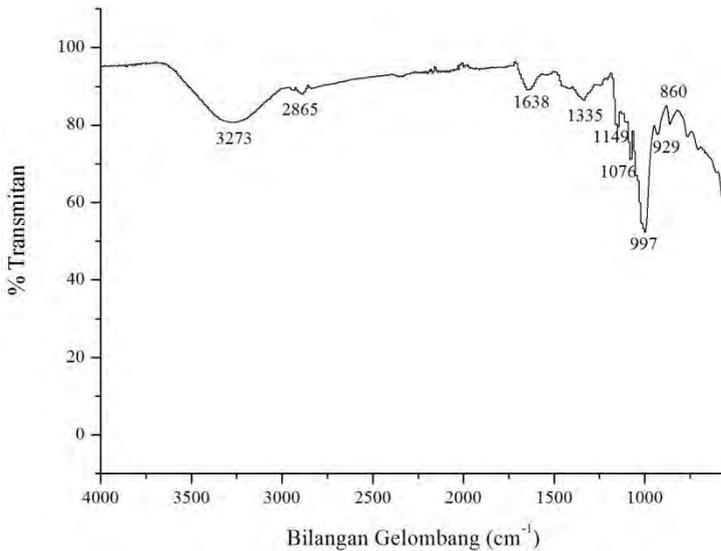
ekstraksi. Proses ekstraksi pembuatan pati diawali dengan cara membersihkan kulit ari singkong sebanyak 100 gram sehingga dihasilkan kulit ari singkong yang bersih. Kulit ari singkong tersebut kemudian dihancurkan menggunakan blender setelah sebelumnya ditambah dengan air sebanyak 100 ml yang berfungsi untuk mempermudah penghancuran hingga dihasilkan bubur singkong. Bubur singkong kemudian disaring dan didiamkan selama 30 menit hingga terbentuk endapan dari bubur kulit ari singkong. Setelah 30 menit, endapan disaring untuk memisahkannya dengan filtrat. Endapan yang diperoleh selanjutnya ditambahkan lagi dengan air dan didiamkan kembali selama 30 menit. Endapan disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C selama 6 jam.

Pati kulit ari singkong yang dihasilkan memiliki beberapa karakteristik secara fisik, yaitu berbentuk serbuk, berwarna putih kecoklatan dan beraroma singkong. Adapun hasil uji FTIR pati kulit ari singkong disajikan dalam Gambar 4.2 berikut.

Berdasarkan Gambar 4.2, hasil identifikasi gugus fungsi dengan FTIR menunjukkan pola serapan pada beberapa bilangan gelombang khas untuk pati kulit ari singkong. Adapun gugus fungsi yang terdeteksi oleh FTIR ditunjukkan dalam Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Karakterisasi FTIR Pati Kulit Ari Singkong

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)
O-H alkohol	3273,10
C-H alkana	2885,00
NH	1638,66
C-C	997,18



Gambar 4.2 Spektrum FTIR Pati Kulit Ari Singkong

4.3 Pembentukan Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat

Pembuatan film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Pada penelitian ini, pati kulit ari singkong bertindak sebagai matriks, kitosan sebagai biopolimer pencampur dan asam oleat sebagai lipida. Tahap awal sintesis film dilakukan dengan melarutkan serbuk kitosan (1% b/b) dalam larutan asam asetat (1,0% v/b) dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 40 °C selama 45 menit, untuk mendapatkan larutan kitosan (CH). Disamping itu, disiapkan larutan pati kulit ari singkong (CS) dengan melarutkan pati kulit ari singkong (1% b/b) dalam aqua DM dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 70 °C selama 45 menit. Kemudian keduanya dicampurkan dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 70

$^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit untuk mendapatkan larutan pati kulit ari singkong/kitosan (CS/CH) (Bonilla, 2013).

Tween 80 (0,1% b/v) ditambahkan untuk memperbaiki keterbasahan (Choi, 2002). Tween 80 merupakan surfaktan anionik. Tween 80 adalah *emulsifying agent* larut air sehingga mampu membentuk emulsi tipe M/A (minyak dalam air). Dalam *interfacial film theory*, adanya *stable interfacial complex condensed film* yang terbentuk saat *emulsifying agent* yang bersifat larut air dicampurkan dengan *emulsifying agent* yang bersifat larut lemak mampu membentuk dan mempertahankan emulsi dengan lebih efektif dibandingkan penggunaan *emulsifying agent* tunggal. Pada sistem gel, *gelling agent* akan berperan dalam menentukan sifat fisik dan stabilitas fisik gel. Oleh karena itu, *emulsifying agent* dan *gelling agent* akan mempengaruhi sifat fisik dan kestabilan sistem emulgel (Kim, 2005).

Setelah 8 jam diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*, asam oleat ditambahkan pada larutan pati kulit ari singkong/kitosan dan pengadukan dilanjutkan lagi hingga mencapai konsentrasi akhir larutan sebesar 0% dan 1% (b/w). Hal tersebut didasarkan pada penelitian yang telah dilaporkan Vargas dkk (2009) yang menggunakan biopolimer kitosan dan lipida asam oleat bahwa kinerja terbaik terdapat pada variasi komposisi dengan penambahan asam oleat untuk mencapai konsentrasi larutan akhir sebesar 1% (b/v). Peningkatan penambahan asam oleat secara signifikan dapat meningkatkan ukuran partikel rata-rata ($p < 0,05$), dan pada saat yang bersamaan dapat meningkatkan luas antarmuka dari fase terdispersi. Pada pH yang sama, penggabungan asam oleat juga menyebabkan penurunan potensial ζ partikel dibandingkan dengan nilai-nilai dispersi kitosan. Dengan demikian, peningkatan penambahan asam oleat menyebabkan tetesan emulsi lebih besar dengan muatan listrik rendah. Pengurangan muatan listrik partikel kitosan-asam oleat (penurunan potensial ζ) bersama dengan peningkatan

penambahan asam oleat dijelaskan oleh interaksi elektrostatik antara kitosan-asam oleat pada pH FFD (Vargas, 2009). Distribusi ukuran partikel menunjukkan adanya dua jenis partikel dalam sistem, yaitu misel asam oleat dan misel asam oleat/tween 80, yang bermuatan negatif dan dapat berinteraksi dengan kitosan untuk membentuk partikel yang lebih besar. Oleh karena itu, hipotesis untuk struktur misel kitosan/asam oleat/tween 80 adalah sistem rantai kitosan yang teradsorpsi pada misel asam oleat atau misel asam oleat/tween 80 membentuk partikel lebih besar yang bermuatan positif dan menunjukkan sebuah monomodal distribusi. Stabilisasi sterik dipromosikan oleh adsorpsi antarmuka kitosan dan nilai potensial ζ yang tinggi (secara signifikan lebih tinggi dari +30 mV) dapat memastikan stabilitas sistem emulsi (Roland, 2003), partikel juga tersebar untuk waktu yang lama tanpa *creaming* ataupun penggumpalan.



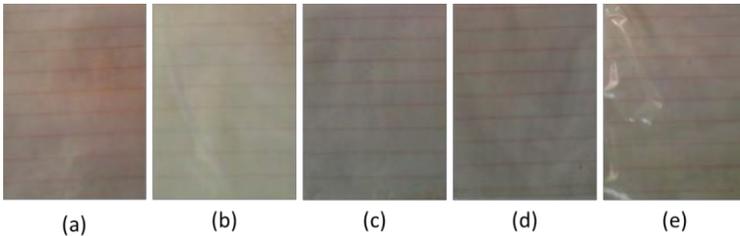
Gambar 4.3 Proses Pencetakan Film

Adapun formulasi larutan diberi nama sebagai berikut: CS₇₅ OA 0%, CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0%, CH₇₅/OA 0%, CS₇₅/OA 1%, CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1%, dan CH₇₅/OA 1%. CS merupakan pati kulit ari singkong, CH merupakan kitosan dan OA merupakan asam oleat. Sedangkan angka bercetak *script* merupakan tanda persentase

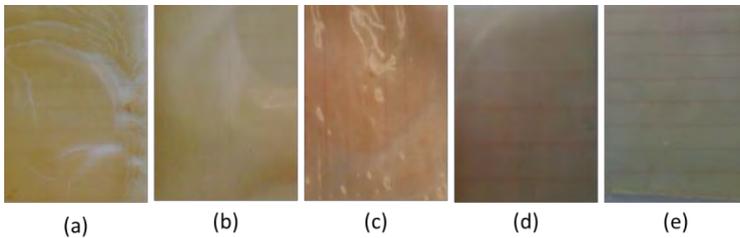
komposisinya dalam total FFD. Asam oleat ditambahkan hingga mencapai konsentrasi akhir larutan FFD sebesar 0% dan 1% (v/b).

Semua larutan pembentuk film disonikasi menggunakan ultrasonik selama 20 menit pada suhu ruang yang berfungsi untuk memaksimalkan interaksi yang terjadi antara matriks pati kulit ari singkong, biopolimer pencampur kitosan dan lipida asam oleat sehingga campuran akan membentuk gel. Selanjutnya larutan pembentuk film dicetak pada cetakan yang terbuat dari bahan poliakrilat (Gambar 4.3) dan dikeringkan dalam *cabinet drying* pada suhu 50 °C. Pada saat pengeringan, pelarut asam asetat akan menguap. Seiring dengan hilangnya pelarut, maka ikatan yang terbentuk antara matriks pati kulit ari singkong, biopolimer pencampur kitosan dan lipida asam oleat semakin kuat sehingga akan membentuk film.

Gambar 4.4 dan Gambar 4.5 menunjukkan bahwa film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat memiliki penampakan visual transparan dan homogen. Hal ini mengindikasikan bahwa pati kulit ari singkong, kitosan dan asam oleat mampu berinteraksi dengan baik.



Gambar 4.4 Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS₇₅/OA 0%, (b) CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, (c) CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, (d) CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% dan (e) CH₇₅/OA 0%



Gambar 4.5 Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS₇₅/OA 1%, (b) CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, (c) CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, (d) CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1% dan (e) CH₇₅/OA 1%

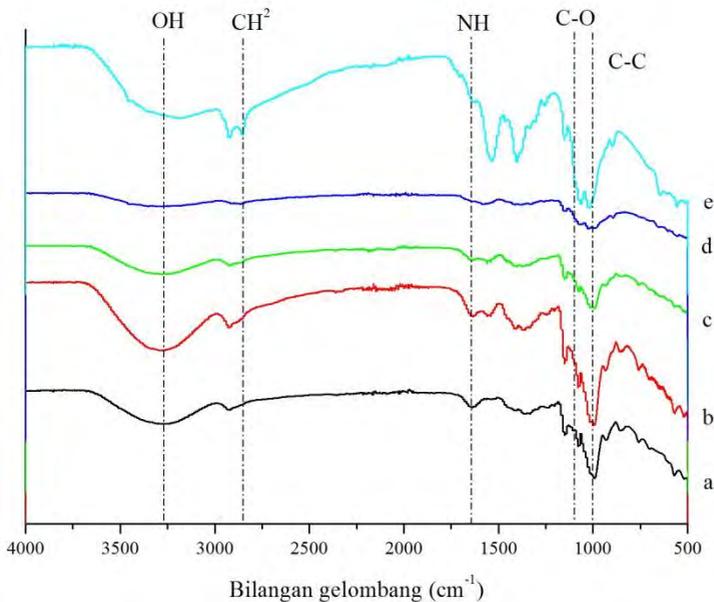
4.4 Karakterisasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat

4.4.1 Interaksi Ikatan yang Terbentuk melalui Analisis Gugus Fungsi Menggunakan FTIR

Analisis gugus fungsi film dengan menggunakan FTIR dilakukan dalam setiap tahap pencampuran. Hal ini bertujuan untuk mengetahui mekanisme pencampuran yang terjadi yakni dengan cara mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam setiap tahap pencampuran film tersebut sehingga dapat ditentukan ada atau tidaknya gugus fungsi yang baru sebagai akibat terjadinya interaksi ikatan yang terbentuk dalam film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat.

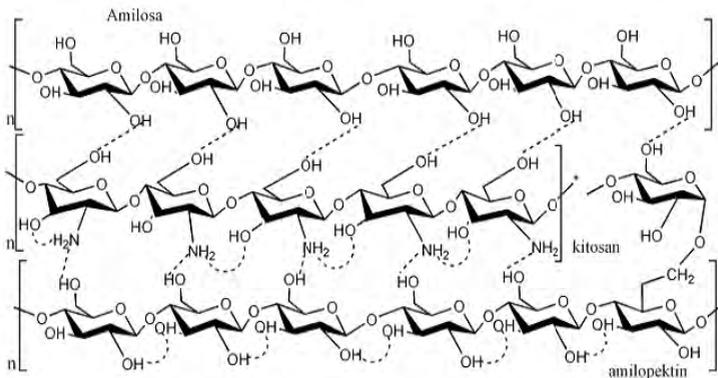
Gambar 4.6 menunjukkan bahwa mula-mula hasil FTIR formulasi CS₇₅/OA 0% terlihat ada serapan gugus C-C pada bilangan gelombang 992,10 cm⁻¹, gugus -OH pada serapan 3273,29 cm⁻¹, dan gugus NH pada serapan 1645,2 cm⁻¹ namun dalam intensitas serapan yang sangat kecil. Setelah ditambahkan kitosan, yaitu pada formulasi CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, intensitas serapan NH menurun pada bilangan gelombang 1625,96 cm⁻¹. Intensitas serapan OH meningkat dan cukup tajam pada bilangan gelombang 3277,85 cm⁻¹ yang

menunjukkan terdapat pengaruh gugus OH dari kitosan. Pada formulasi CS₄₅/CH₃₀/OA 0% terlihat bahwa intensitas serapan -OH, C-C, dan CH₂ semakin menurun. Hal yang sama juga terjadi pada formulasi CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% yang menunjukkan penurunan intensitas serapan gugus OH, NH dan CH₂. Pada formulasi ini, akibat adanya keseimbangan formulasi antara pati kulit ari singkong dan kitosan yang ditambahkan, maka intensitas serapan yang dihasilkan terlihat tidak begitu jelas, karena adanya interaksi antara pati dan kitosan.



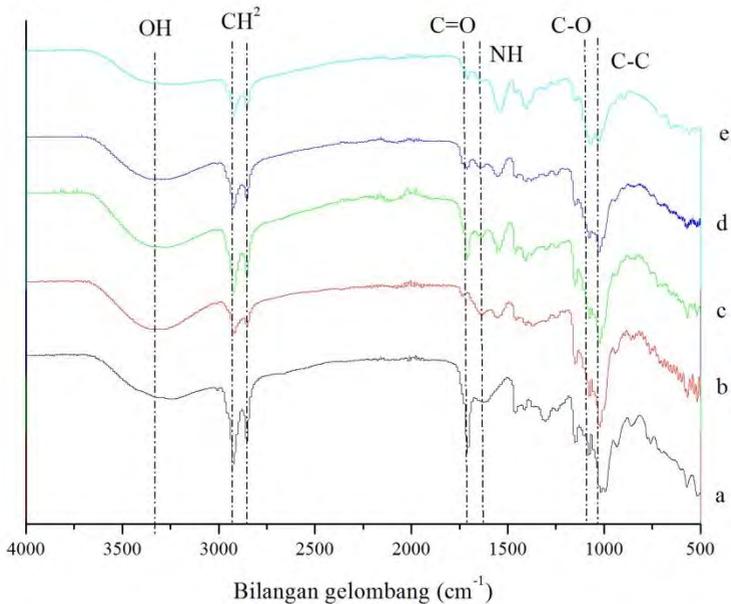
Gambar 4.6 Spektra Inframerah Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS₇₅/OA 0%, (b) CS₆₀/CH₁₅/OA 0%, (c) CS₄₅/CH₃₀/OA 0%, (d) CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% dan (e) CH₇₅/OA 0%

Pada formulasi film CH₇₅/OA 0% terdapat puncak khas yang merupakan milik matriks polimer kitosan yakni puncak lebar pada 3184,39 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* gugus -OH dan puncak pada daerah 2822,29 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *stretching* gugus -CH₂. Selain itu, terdapat pula serapan cukup kuat muncul pada daerah 1537,29 cm⁻¹ yang merupakan ikatan N-H dari gugus amina (-NH₂). Ramadhan (2012) juga melaporkan hal yang sama.



Gambar 4.7 Usulan Interaksi Hidrogen Antar Molekul Amilosa, Amilopektin dan Kitosan dalam *Edible Film* (Setiani, 2013)

Berdasarkan hasil FTIR menunjukkan bahwa proses pembuatan film merupakan proses pencampuran secara fisik dengan adanya interaksi hidrogen antar rantai. Usulan interaksi hidrogen antar rantai amilosa, amilopektin dan kitosan dalam film telah pernah dilaporkan dan dapat dilihat pada Gambar 4.4. Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui bahwa terdapat ikatan hidrogen dalam film yang terjadi karena adanya molekul atom O maupun N yang terdapat dalam kitosan yang berinteraksi dengan atom H dari amilosa, amilopektin ataupun dari kitosan itu sendiri.



Gambar 4.8 Spektra Inframerah Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat dengan Formulasi (a) CS₇₅/OA 1%, (b) CS₆₀/CH₁₅/OA 1%, (c) CS₄₅/CH₃₀/OA 1%, (d) CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1% dan (e) CH₇₅/OA 1%

Pada gambar 4.8, dua pita serapan tajam pada 2928,42 dan 2853,08 cm⁻¹ menunjukkan uluran CH₂ asimetris dan CH₂ simetris. Pada serapan 3323,41 cm⁻¹ terdapat gugus -OH. Serapan -OH ini terlihat bergeser setelah sebelumnya pada Gambar 4.7 berada pada serapan 3273,29 cm⁻¹. Hal ini menunjukkan adanya pengaruh penambahan asam oleat 1% (b/v) pada film pati kulit ari singkong/kitosan. Pita serapan yang kuat pada 1710,55 cm⁻¹ berasal dari adanya uluran C=O. Sedangkan pita serapan 1643,26 cm⁻¹ merupakan milik gugus -NH. Adsorpsi yang kuat pada bilangan gelombang 1080,77

cm^{-1} muncul dari ikatan tunggal C-O, sedangkan serapan pada bilangan gelombang $1022,25 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2 Analisis Tensile Strength

Spesifikasi bahan baku yang digunakan dalam pembuatan film berbasis pati kulit ari singkong/kitosan ini menentukan sifat film pati kulit ari singkong/kitosan. Di samping itu, karakteristik film juga bergantung pada penggunaan bahan tambahan (Purwanti, 2010). Sehingga semua komponen penyusun film baik pati kulit ari singkong, kitosan sebagai biopolimer pencampur dan asam oleat sebagai *plasticizer* sangat berpengaruh terhadap sifat mekanik film yang dihasilkan.

Film berbahan hanya pati saja bersifat kurang elastis serta memiliki nilai kuat tarik dan modulus young rendah. Jika kandungan kitosan lebih banyak dibandingkan dengan kandungan pati, kuat tarik dan modulus Young bahan film akan lebih optimal. Dengan penambahan kitosan pada film berbahan pati dapat menyebabkan peningkatan afinitas sehingga memberi pengaruh terhadap sifat mekanik film. Penyebabnya adalah faktor penting yang mempengaruhi sifat mekanik bahan film adalah afinitas antara komponen penyusunnya. Afinitas merupakan suatu fenomena atom atau molekul tertentu untuk memiliki kecenderungan bersatu dan berikatan (Ban, 2005). Semakin besar afinitas, maka semakin banyak ikatan antar molekul yang terjadi. Kekuatan suatu bahan dipengaruhi oleh ikatan kimia penyusunnya. Ikatan kimia yang kuat bergantung pada jumlah ikatan molekul dan jenis ikatannya. Ikatan kimia yang kuat akan sulit diputus, sehingga untuk memutuskan ikatan yang kuat tersebut dibutuhkan energi yang besar pula.

Uji tarik dilakukan di Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA-Kimia ITS dengan menggunakan alat Autograph AG-10TE Shimadzu. Pengukuran dengan autograph ini meliputi % elongation,

stress (tensile strength) dan modulus young. Hasil uji ini tidak digunakan untuk meneliti keadaan cacat, tetapi untuk memeriksa kualitas produk yang dihasilkan berdasarkan standar spesifikasi tertentu. Tabel 4.2 dan tabel 4.3 merupakan tabel data sifat mekanik film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat yang meliputi % elongation, stress (tensile strength) dan modulus Young terhadap variasi komposisi film CS/CH/OA 0% dan film CS/CH/OA 1%. Film yang diuji adalah film yang dihasilkan melalui pengeringan larutan film di dalam oven bersuhu 50 °C dan mempunyai ketebalan 0,05 mm.

Tabel 4.2 Data Sifat Mekanik Film CS/CH/OA 0%

Cuplikan	Elongation %	Stress MPa	Modulus Young MPa
CS ₇₅	1,43	22,3	0
CS ₆₀ /CH ₁₅	1,82	39,4	2373,7
CS ₄₅ /CH ₃₀	2,42	33	1775,4
CS _{37,5} /CH _{37,5}	2,25	31,7	1514,2
CH ₇₅	9,63	38,4	2303,2

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa kuat tarik terbaik terjadi pada formulasi CS₆₀/CH₁₅/OA 0% dengan nilai kuat tarik (stress) 39,4 MPa. Nilai kuat tarik tersebut tidak sesuai dengan penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Setiani (2013) dimana nilai kuat tarik berbanding lurus dengan jumlah kitosan yang ditambahkan, yakni semakin banyak kitosan yang ditambahkan maka nilai kuat tariknya

cenderung meningkat. Kecenderungan tersebut benar namun jika faktor CH tidak diperhitungkan.

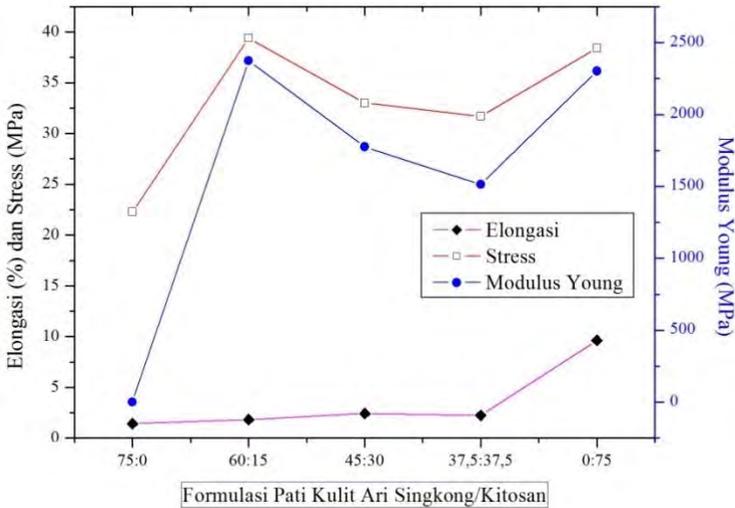
Tabel 4.3 Perbandingan sifat mekanik polietilena (LDPE dan HDPE) dengan plastik berbahan pati kulit ari singkong/kitosan-termodifikasi-asam oleat

No	Sifat mekanik	LDPE	HDPE	CS/CH/OA0%*	CS/CH/OA1%*
1	Tensile strength	12-15,2,4	31,72	39,4	29,9
2	Modulus Young	166	800	2373,7	82,8

* : Film dengan ketahanan mekanik optimum

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa kitosan sebagai biopolimer pencampur cenderung meningkatkan nilai kuat tarik pada formulasi tertentu karena kitosan mempunyai kemampuan untuk membentuk ikatan hidrogen antar rantai sehingga film menjadi lebih rapat. Film dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan jika mendekati standar sifat mekanik tertentu dari suatu polipropilena seperti Low Density Poly Ethylene (LDPE) dan High Density Poly Ethylene (HDPE). Film dari bahan pati/kitosan harus memiliki kesamaan sifat mekanik agar dapat menggantikan plastik sintesis (polipropilena atau polietilen) tersebut. Sifat mekanik dari polipropilena dan polietilen (LDPE dan HDPE) yang dibandingkan dengan film berbahan pati/kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.3. Tabel tersebut menunjukkan bahwa sifat mekanik film yang optimum dengan formulasi CS/CH/OA 0% telah memenuhi standar sifat mekanik plastik berbahan polietilena, sehingga dapat digunakan untuk aplikasi keperluan tertentu. Sedangkan sifat mekanik film yang optimum dengan formulasi CS/CH/OA 1% belum memenuhi standar sifat mekanik plastik polipropilena.

% elongasi terbaik adalah pada formulasi CH₇₅/OA 0% dengan nilai % elongasi sebesar 9,63% dan modulus Young terbaik adalah pada formulasi CS₆₀/CH₁₅/OA 0% dengan nilai sebesar 2373,7 MPa. Berikut grafik formulasi pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat dengan modulus Young dan elongasi terhadap kuat tarik film.



Gambar 4.9 Grafik Hubungan antara Formulasi Pati Kulit Ari Singkong-Kitosan dengan *Plasticizer* Asam Oleat 0% dengan Modulus Young dan Elongasi terhadap Kuat Tarik Film

Gambar 4.9 menunjukkan bahwa kuat tarik berbanding lurus dengan modulus Young dan berbanding terbalik dengan elongasi. Pada formulasi tertentu, semakin besar persentase kitosan yang ditambahkan, maka nilai kuat tariknya akan cenderung meningkat. Sebabnya adalah semakin banyak interaksi hidrogen yang terdapat dalam film ikatan antar rantai akan semakin kuat dan sulit untuk diputus

karena memerlukan energi yang besar untuk memutuskan ikatan tersebut. Alasan ini juga pernah dilaporkan Setiani (2013).

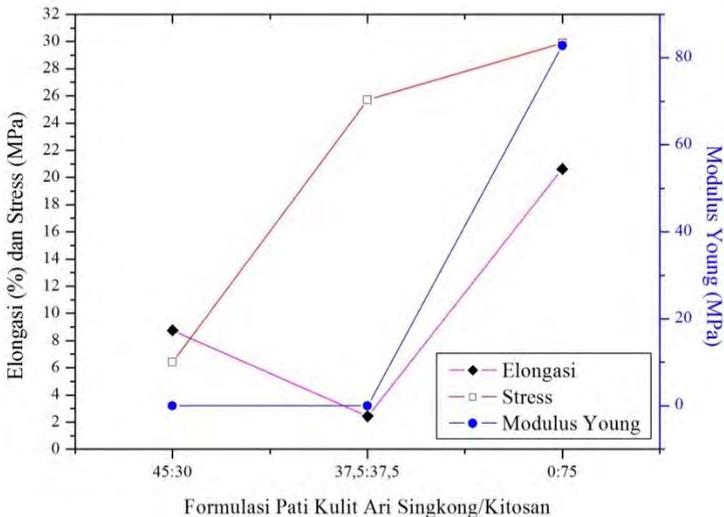
Nilai kuat tarik film CS₇₅/OH 0% adalah paling rendah di antara formulasi film lain dan ini menunjukkan film berbahan dasar pati saja menghasilkan sifat mekanik yang sangat rendah. Sedangkan pada formulasi film CS₄₅/CH₃₀/OA 0% dan CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% juga mengalami penurunan nilai kuat tarik.

Tabel 4.4 Data Sifat Mekanik Film CS/CH/OA 1%

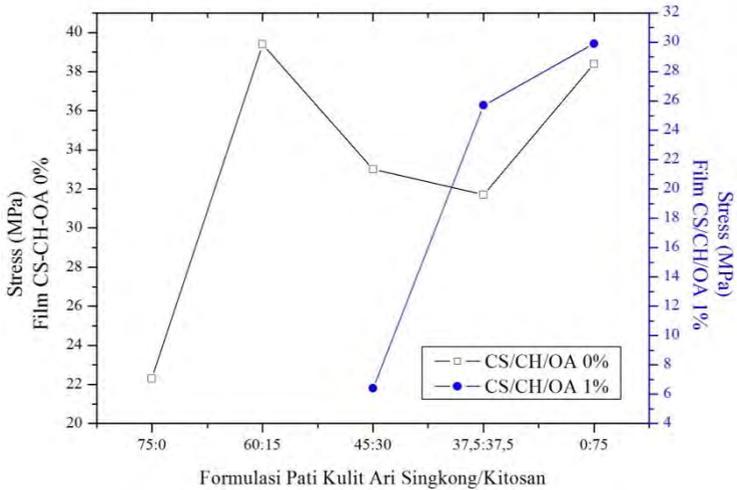
Cuplikan	Elongation %	Stress MPa	Modulus Young MPa
CS ₇₅ OA 1%	-	-	-
CS ₆₀ /CH ₁₅ OA 1%	-	-	-
CS ₄₅ /CH ₃₀ OA 1%	8,75	6,4	0
CS _{37,5} /CH _{37,5} OA 1%	2,43	25,7	0
CH ₇₅ OA 1%	20,62	29,9	82,8

Tabel 4.4 dan Gambar 4.10 menunjukkan bahwa kuat tarik, elongasi dan modulus Young terbaik adalah pada formulasi CS₇₅/OA 1% yaitu dengan nilai berturut-turut 29,9 MPa, 20,62% dan 82,8 MPa. Hasil uji sifat mekanik pada Tabel 4.4 sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa penambahan asam lemak jenuh (asam oleat) ke dalam matriks kitosan menyebabkan berkurangnya kuat tarik, elongasi dan modulus young ketika rasio kitosan/asam oleat sebesar 1:1 (Srinivasa, 2007). Sebaliknya,

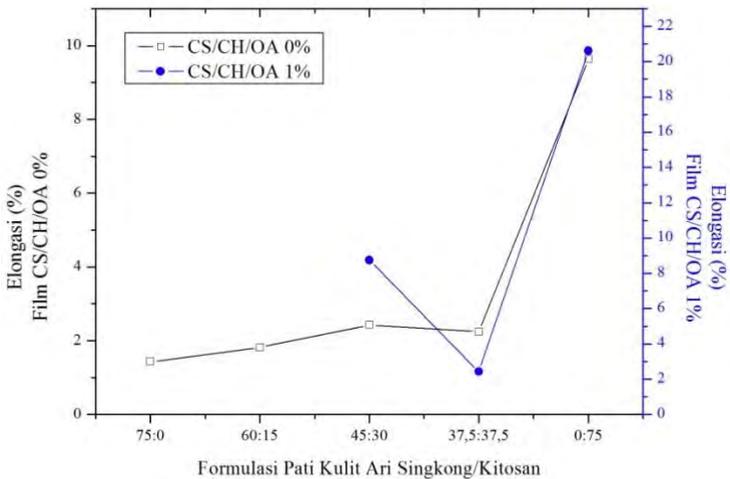
pada formulasi film CH₇₅/OA 1%, modulus young dan kuat tarik cenderung meningkat. Pada rasio kitosan/asam oleat sebesar 1:1, interaksi molekul dapat meningkatkan struktur ikatan dalam jaringan polimer sehingga dapat meningkatkan kuat tarik film, namun menurunkan *stretch*. Ikatan silang (*cross-linking*) antara kitosan dan asam oleat dapat disimpulkan dari pola isoterm penyerapan air, dimana interaksi partikel antara asam lemak dan polimer diamati untuk film CH/OA 1% (Vargas, 2009).



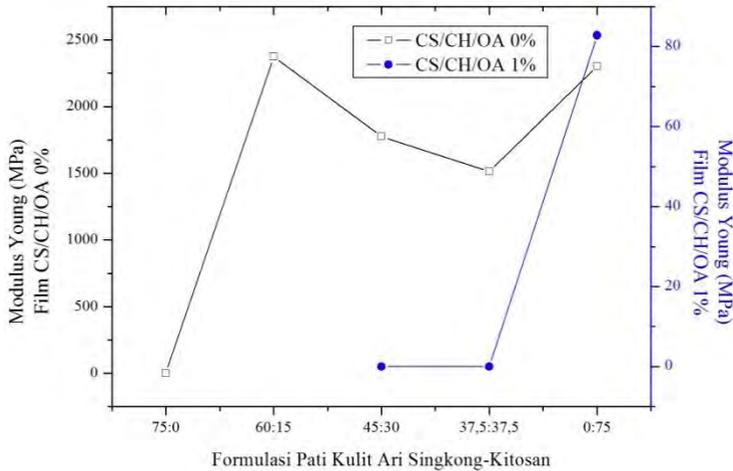
Gambar 4.10 Sifat Mekanik Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat 1%



Gambar 4.11 Perbandingan Kuat Tarik Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%



Gambar 4.12 Perbandingan % elongasi Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%



Gambar 4.13 Perbandingan Modulus Young Film pada Formulasi CS/CH/OA 0% dan CS/CH/OA 1%

Berdasarkan Gambar 4.11, Gambar 4.12 dan Gambar 4.13, sifat mekanik pada formulasi CS₇₅/OA 0% dan CS₇₅/OA 1% tidak dapat dibandingkan, karena tidak dapat terbetuknya film CS₇₅/OA 1%. Adapun film CS₇₅/OA 1% yang dihasilkan adalah film dengan fisik sangat rapuh, kaku, dan pecah-pecah, sehingga tidak dapat dilakukan analisa *tensile strength* terhadap film tersebut. Pada umumnya, *edible film* berbasis pati murni (*native starch*) mempunyai sifat fleksibilitas rendah dan laju transmisi uap air tinggi. Untuk memperbaiki kelemahan *edible film* tersebut dapat dilakukan dengan penambahan lipida dan *plasticizer* dalam formulasi film (Kester, 1989). Selain itu, struktur matrik film pati murni sangat mudah mengalami proses retrogradasi. Proses retrogradasi pati akan menyebabkan matrik film bersifat kaku dan mudah retak walaupun telah ditambahkan lipida maupun *plasticizer*. Untuk menghambat proses retrogradasi tersebut,

salah satunya dengan cara memodifikasi pati secara kimia melalui ikatan silang (cross-linking) dengan menggunakan senyawa POCl₃ sebagai agen pereduksi (Santoso, 2012).

Film CS₆₀/CH₁₅/OA 1% juga tidak dapat diuji sifat mekaniknya. Hal ini menunjukkan bahwa persentase pati yang terlalu besar daripada kitosan menghasilkan sifat mekanik yang rendah walaupun telah ditambahkan asam oleat sebagai lipida. Secara umum, dengan penambahan asam oleat sebagai lipida, molekul-molekul asam oleat di dalam larutan tersebut akan berada di antara rantai ikatan antar polimer sehingga menyebabkan interaksi antara molekul biopolimer menjadi semakin berkurang. Hal ini menyebabkan berkurangnya kuat tarik film dengan adanya penambahan *plasticizer* asam oleat tersebut.

4.4.3 Analisis *Water Uptake*

Hubungan formulasi pati kulit ari singkong/kitosan terhadap *water uptake* (daya serap air) dapat dilihat pada Gambar 4.14. Penambahan kitosan pada formulasi tertentu cenderung meningkatkan ketahanan film terhadap air. Ketebalan film yang sama digunakan dengan tujuan untuk dapat mengetahui pada formulasi pati kulit ari singkong/kitosan berapa dihasilkan film yang memiliki ketahanan air yang tinggi. Ketebalan film diukur menggunakan mikrometer manual.

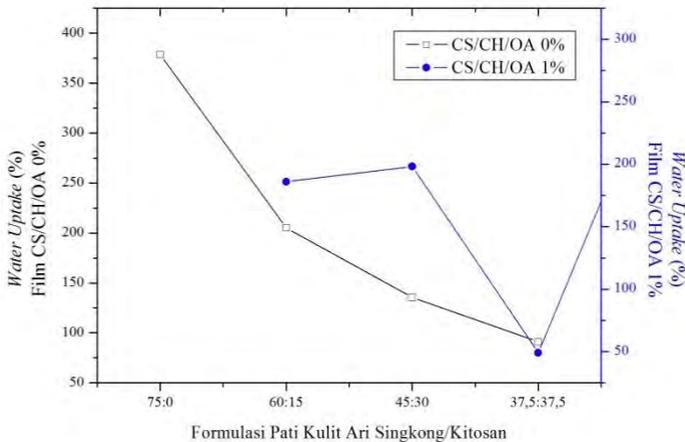
Sifat ketahanan film terhadap air ditentukan dengan analisis *water uptake*. Berdasarkan Tabel 4.5 menunjukkan bahwa formulasi CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% memiliki ketahanan terhadap air terbaik dibandingkan yang lainnya (untuk film dengan formulasi CS/CH/OA 0%) yang ditunjukkan dengan nilai % *water uptake* yang paling kecil yaitu sebesar 91,11%. Sedangkan untuk film dengan formulasi CS/CH/OA 1%, film CH_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1% memiliki ketahanan air terbaik dengan nilai % *water uptake* yang paling kecil yaitu sebesar 49%.

Tabel 4.5 Pengaruh Konsentrasi Asam Oleat terhadap Sifat Ketahanan Air Film

Asam Oleat	Sampel	% <i>Water uptake</i>
0%	CS ₇₅	378,94
	CS ₆₀ /CH ₁₅	205
	CS ₄₅ /CH ₃₀	135,38
	CS _{37,5} /CH _{37,5}	91,11
	CH ₇₅	-
1%	CS ₇₅	-
	CS ₆₀ /CH ₁₅	186
	CS ₄₅ /CH ₃₀	198,18
	CS _{37,5} /CH _{37,5}	49
	CH ₇₅	292,25

Semakin besar konsentrasi kitosan, ketahanan airnya cenderung meningkat dengan persentase *water uptake* semakin kecil yang berarti bahwa proses penyerapan air paling kecil. Semakin besar konsentrasi pati maka nilai *water uptakenya* semakin besar dikarenakan kecenderungan pati yang memiliki lebih banyak gugus hidroksil (OH) sehingga lebih banyak dalam menyerap air yang dibuktikan dengan film pati berbahan dasar pati kulit ari singkong saja CS₇₅ memiliki nilai *water uptake* terbesar dan dikatakan kurang tahan terhadap air. Sedangkan film CH₇₅ tidak dilakukan uji

ketahanan terhadap air dikarenakan film CH₇₅ larut seluruhnya dalam air, sehingga film tidak dapat diambil dari dalam air yang mengakibatkan tidak didapatkannya berat setelah dikondisikan dalam aqua demineralisasi (W).



Gambar 4.14 Grafik Hubungan Formulasi Film Pati Kulit Ari Singkong/Kitosan/Asam Oleat terhadap *Water Uptake*

Dalam penelitian ini, diperoleh nilai % *water uptake* sebesar 91,11% untuk ketahanan air optimum dalam formulasi film CS/CH/OA 0% dan 49% untuk ketahanan air optimum dalam formulasi film CS/CH/OA 1%. Hal ini menunjukkan masih rendahnya nilai *water uptake* film pati kulit ari singkong/kitosan/asam oleat jika dibandingkan dengan plastik konvensional polipropilen dengan nilai *water uptake* sebesar 0,01% (Setiani, 2013).

Pati kulit ari singkong kitosan lebih banyak mengandung amilopektin yang memiliki banyak percabangan. Percabangan ini mengakibatkan ikatan antar rantai dalam amilopektin mudah putus. Dengan sifat amilopektin yang lebih *amorf* maka banyak ruang kosong sehingga rapat massa

antar rantai dalam pati kulit ari singkong tidak terlalu besar dan penyerapan terhadap airnya cukup besar sehingga ketahanan airnya rendah. Penambahan kitosan mampu meningkatkan rapat massa film dan menyebabkan jumlah air yang terserap semakin kecil. Ruang kosong akan diisi oleh kitosan yang memiliki sifat hidrofobik sehingga film yang dihasilkan akan lebih rapat dan meningkatkan ketahanan terhadap air.

Sifat ketahanan air suatu molekul berhubungan dengan sifat dasar molekul penyusunnya (Darni Y. dan Herti Utami, 2010). Bahan pati yang digunakan dalam penelitian ini bersifat hidrofilik, yaitu menyukai air.

Selain formulasi pati kulit ari singkong/kitosan, penambahan asam oleat hingga mencapai konsentrasi akhir larutan sebesar 1% juga berpengaruh terhadap nilai *water uptake* film. Penambahan senyawa lipid seperti asam lemak, lilin alami, surfaktan dan resin sering ditambahkan ke dalam film berbasis hidrokloid untuk meningkatkan sifat penghalang terhadap air (Butler, 1996). Pada komposit film kitosan-asam oleat terjadi penurunan kelembaban monolayer secara signifikan ketika sejumlah asam oleat dalam film ditingkatkan. Hal tersebut menyebabkan bagian-bagian penyerapan air berkurang dan meningkatkan rantai hidrofobik dalam matriks polimer akibat adanya asam lemak. Molekul kitosan menyebabkan sifat hidrofilik film berkurang karena adanya netralisasi elektrostatis pada gugus amino dari kitosan akibat gugus karboksilat dari asam oleat (Vargas, 2009).

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan data yang diperoleh dan analisis yang telah dilakukan, maka kesimpulan pada penelitian ini adalah :

1. Film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat telah berhasil dibuat, yaitu dengan melarutkan kitosan hasil ekstraksi dari kulit udang vanami dengan derajat deasetilasi sebesar 66% (CH) dan pati hasil ekstraksi dari kulit ari singkong (CS) dengan penambahan asam oleat (OA) sebagai *plasticizer* hingga mencapai konsentrasi akhir larutan sebesar 0% dan 1% (v/b). Sehingga dihasilkan dua kelompok formulasi film, yaitu film CS/CH/OA 0% dan film CS/CH/OA 1%. Film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat memiliki penampakan visual transparan dan homogen. Hal ini mengindikasikan bahwa pati kulit ari singkong, kitosan dan asam oleat mampu berinteraksi dengan baik.
2. Komposisi terbaik antara matriks pati kulit ari singkong, kitosan biopolimer pencampur dan lipida asam oleat terhadap sifat kuat tarik film diperoleh pada formulasi film CS₆₀/CH₁₅/OA 0% (untuk film pati kulit ari singkong/kitosan tanpa penambahan asam oleat) dan CH₇₅/OA 1% (untuk film pati kulit ari singkong/kitosan dengan penambahan asam oleat). Hal ini terlihat dari hasil uji *Tensile Strength* pada film CS₆₀/CH₁₅/OA 0% yang optimum dengan nilai stress (*tensile strength*) sebesar 39,4 MPa dan nilai modulus Young sebesar 2373,7 MPa. Sedangkan hasil uji *Tensile Strength* film CH₇₅ /OA 1% optimum dengan nilai % elongation, stress (*tensile strength*) dan modulus Young berturut-turut 20,62 %, 29,9 MPa dan 82,8 MPa.

3. Komposisi terbaik film pati kulit ari singkong/kitosan dengan *plasticizer* asam oleat terhadap sifat *water uptake* diperoleh pada formulasi CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 0% dan CS_{37,5}/CH_{37,5}/OA 1% dengan nilai % *water uptake* berturut turut 91,11 % dan 49 %.
4. Penambahan asam oleat hingga mencapai konsentrasi akhir larutan 1% (v/b) mempengaruhi sifat fisik film pada formulasi tertentu, yaitu meningkatkan % elongasi, namun menurunkan nilai stress, nilai Modulus Young dan nilai *water uptake* secara signifikan.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian dan karakterisasi lebih lanjut untuk mengetahui kinerja film pati kulit ari singkong-kitosan dengan *plasticizer* asam oleat terhadap aplikasinya sebagai pengemas buah.

LAMPIRAN 2

PEMBUATAN LARUTAN

1. Pembuatan Larutan NaOH 3,5%

Pembuatan larutan NaOH 3,5 % dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}
 3,5\% &= \frac{3,5}{100} \\
 \frac{3,5 \text{ g}}{100 \text{ ml}} &= \frac{x \text{ g}}{100 \text{ ml}} \\
 \text{massa} &= 3,5 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 3,5 gram NaOH ditimbang, dimasukkan dalam beaker gelas dan dilarutkan dengan aqua DM secukupnya hingga larut. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 100 ml dan diencerkan hingga tanda batas.

2. Pembuatan Larutan NaOH 50%

$$\begin{aligned}
 50\% &= \frac{50}{100} \\
 \frac{50 \text{ g}}{100 \text{ ml}} &= \frac{x \text{ g}}{100 \text{ ml}} \\
 \text{massa} &= 50 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 50 gram NaOH beaker gelas ditimbang, dimasukkan dalam beaker gelas dan dilarutkan dengan akuades secukupnya hingga larut. Selanjutnya dimasukkan dalam labu ukur 100 ml dan diencerkan hingga tanda batas.

3. Pembuatan Larutan HCl 1N

Perhitungan konsentrasi HCl 1N

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{37}{100} \times 1,19 \times 1000 \times \frac{1}{36,5} \\
 &= 12,063 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Pembuatan larutan HCl 1 N dilakukan berdasarkan perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}
 V_{HCl\ 37\%} \times N_{HCl\ 37\%} &= V_{HCl\ 1\ N} \times N_{HCl\ 1\ N} \\
 12,063\ N \times V_1 &= 1000\ ml \times 1\ N \\
 V_1 &= 82,89\ ml
 \end{aligned}$$

4. Pembuatan Larutan CH₃COOH 1%

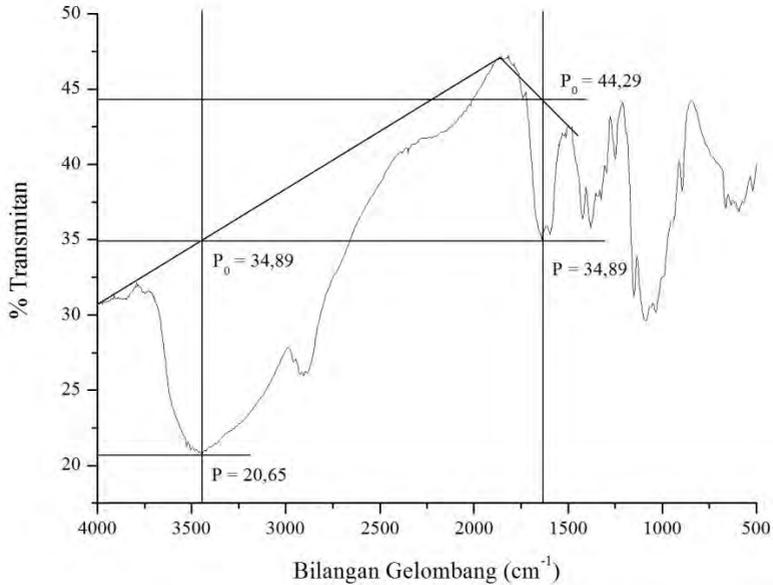
Pembuatan larutan CH₃COOH 1 % dilakukan dengan mengencerkan CH₃COOH 100% melalui perhitungan berikut ini :

$$\begin{aligned}
 V_1 \times M_1 &= V_2 \times M_2 \\
 V_1 \times 100\% &= 100\ ml \times 1\ \% \\
 V_1 &= 1\ ml
 \end{aligned}$$

Sehingga :

Sebanyak 1 ml larutan CH₃COOH 100 % dipipet kemudian dimasukkan dalam labu ukur 100 ml. Selanjutnya diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.

LAMPIRAN 3
PERHITUNGAN DERAJAT DEASETILASI
KITOSAN METODE *BASELINE*



Rumus penentuan derajat deasetilasi :

$$A = \log \frac{P}{P_0}$$

Dimana,

A = absorbans

P_0 = % transmitan pada garis dasar

P = % transmitan pada puncak maksimum

$$\% DD = 1 - \left[\frac{A_{1633,86678}}{A_{3442,90657}} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

Dimana :

$A_{1633,86678}$ = serapan dari gugus amida

$A_{3442,90657}$ = serapan gugus hidroksil

1,33 = konstanta untuk kitin yang terdeasetilasi sempurna

Berdasarkan spektrum FTIR kitosan di atas, maka % DD dapat dihitung sebagai berikut ini :

$$A_{3442,90657} = \log \frac{34,8961077}{20,6577407} = 0,227$$

$$A_{1633,86678} = \log \frac{44,2932397}{34,8961077} = 0,103$$

$$\% DD = 1 - \left[\frac{0,103}{0,227} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

$$= (1 - 0,342) \times 100\%$$

$$= 66\%$$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. (2005). *Khitin dan Kitosan*. Dipetik Desember 25, 2007, dari <http://info@adevpm.com>.
- Argo B.D., H. M. (2013). Pengaruh Suhu dan Lama Pengeringan terhadap Karakteristik Fisikokimiawi Plastik Biodegradable dari Komposit Pati Lidah Buaya (Aloe Vera)-Kitosan. *Jurnal Bioproses Komoditas Tropis Vol. 1 No. 1*, 73-79.
- Ariyanti, D. (2013). *Peran Filler Abu layang Termodifikasi terhadap Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termodifikasi dalam Aplikasi Fuel Cell*. Surabaya: Jurusan Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Averous, L. (2004). Biodegradable Multiphase System Based on Plasticized Starch : A Review. *Journal of Macromolecular Science*.
- Baldwin, E. A. (1997). Use of lipids in coatings for food products. *Food Technology*, 51(6), 56–64.
- Ban, W. (2005). Improving the physical and chemical functionality of starch-derived films with biopolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 10, 118-129.
- Ban, W. (2006). Influence of natural biomaterials on the elastic properties of starch-derived films: An optimization study. *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 30-38.
- Bonilla, J. A. (2013). Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering 114*, 303-312.

- Bonilla, J. A. (2013). Properties of Wheat Starch Film-Forming Dispersions and Films as Affected by Chitosan Addition. *Journal of Food Engineering* 114, 303-312.
- Brzeski, M. (1987). Chitin and Chitosan Putting Waste to Good Use. *Infofish.5*, 31-33.
- Butler, B. L., Vergano, P. J., Testin, J. M., Bunn, J. M., & Wiles, J. L. (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 61(5), 953-955.
- Choi, W. Y. (2002). Wettability of chitosan coating solution on ‘Fuji’ apple skin. *Journal of Food Science*, 67(7), 2668-2672.
- Cowd, M. (1991). *Kimia Polimer. Terjemahan: Harry Firman*. Bandung: Penerbit ITB.
- Cuero, R. G. (1999). Antimicrobial action of exogenous chitosan. In P. Jolle' s, & R. A. A. Muzzarelli (Eds.). In *Chitin and chitinases* (pp. (pp. 315-333)). Berlin: Birkha" user Verlag.
- Cui, S. (2005). *Food Carbohydrates Chemistry, Physical Properties and Applications*. London: CRC Press.
- Dallan, P. R. (2006). Effects of Chitosan Solution Concentration and Incorporation of Chitin and Glycerol on Dense Chitosan Membrane Properties. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 394-405.
- Damayanthi, D. (2003). *Teknologi proses pembuatan dan karakterisasi biodegradable plastik dari bahan campuran polipropilen dan tapioka [skripsi]*. Bogor: Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

- Darni Y. dan Herti Utami. (2010). Studi Pembuatan dan Karakteristik Sifat Mekanik dan Hidrofobisitas Bioplastik dari Pati Sorgum. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 7(4): 88-93.
- David, K. P. (1984). *Biodegradable Polymers*. United Kingdom, New York: Smithers Raphra limited.
- Durango, A. S. (2006). Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. *Food Control*, 17(5), 336–341.
- El Ghaouth, A. G. (1994). Effect of chitosan on cucumbar plant suppression of phylum aphanidenidermatum and induction of defence reaction. *Phytopathology*. 83, 3.
- Eliasson, A. C. (2004). *Starch in Food*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Feris, F. A. (2004). Potensi Limbah Padat Cair Industri Tepung Tapioka Sebagai Bahan Baku Film Plastik Biodegradable. *Logika Volume I No 2*.
- Firdaus. (2010). Retrieved June 15, 2010, from <http://firdaus.unhalu.ac.id/?p=755>
- Flieger, M. K. (2002). *Biodegradable Plastic from Renewable Sources*. Czechia: Academy of science of the Czech Republic.
- Focher, B. A. (1992). Structural Differences between Chitin Polymorphs and their Precipitates from Solution Evidence from CP-MAS 13 C-NMR, FT-IR and FR-Raman Spectroscopy. *Carbohydr Polym*. 17 (2), 97-102.
- Griffin, G. (1994). *Advance Chemistry Ser 134-159*. USA: US Patent.

- Hargono, A. S. (2008). Pembuatan Kitosan dari Limbah Cangkang Udang serta Aplikasinya dalam Mereduksi Kolesterol Lemak Kambing. *Jurnal Reaktor, Vol.12, No.1, 53-37.*
- Hendri, J. (2008). *Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (portunus pelagius) Secara Enzimatik dengan Menggunakan Bakteri pseudomonas aeruginosa Untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya.* Universitas Lampung: Seminar Hasil Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat.
- Heriawan, Y. (2007). *Formalin No..!! Chitosan Yes..!!* Dipetik Desember 25, 2007, dari <http://www.dkp-banten.go.id/berita/07/feb07-info.pdf>.
- Hirano, S. (1986). *Chitin and Chitodan. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th edition 231-232.* Germany: Republic of Germany.
- Hong, K. N. (2002). Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams. *Agricultural and Food Chemistry, 37, 580-583.*
- Huda, T. F. (2007). Karakteristik Fisikokimiawi Film Plastik Biodegradable dari Komposit Pati Singkong-Ubi Jalar. *Jurnal Penelitian Sains dan Teknologi Vol. 4, No. 2, 3-10.*
- Hustiany, R. (2006). *Modifikasi asilasi dan suksinilasi pati tapioka sebagai bahan enkapsulasi komponen flavor [disertasi].* Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Julianti, E. M. (2006). *Teknologi Pengemasan.* Medan: Univeristas Sumatera Utara.

- Kester, J. J. (1989). An edible film of lipids and cellulose ethers; barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *Journal of Food Science* 54, 1383-1389.
- Kim, C.-j. (2005). *Advanced Pharmaceutics : Physicochemical Principles, 214-235*. Florida: CRC Press LLC.
- Kim, D. Y. (2003). Biodegradation of Microbial and Synthetic Polyesters by Fungi. *Appl Microbiol Biotechnol*, 61:300–308.
- Knorr, D. (1982). Functional properties of chitin and chitosan. *Journal of Food Science* 48, 36-41.
- Krogars, K. (2003). *Aqueous-based Amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coating, Helsinki*. Retrieved Oktober 7, 2004, from <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisud/mat/farma/vk/krogars/aqueousb.pdf>.
- Kusnandar, F. (2010). *Kimia Pangan Komponen Mikro*. Jakarta: PT Dian Rakyat.
- Li Y.S., Z. T. (2010). Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5656-5665.
- Ma, J. &. (2013). Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications. *Carbohydrate Polymers*, 92, 955– 975.
- Marganof. (2006). *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan*. Dipetik Februari 15, 2008, dari http://rudycet.topcities.com/pp702_71034/marganof.htm.

- Martaningtyas, D. (2004). *Potensi Plastik "Biodegradable"*. Dipetik Desember 24, 2006, dari <http://www.pikiran-rakyat.com/cetak/0904/02/cakrawala/lainnya06.htm>.
- Maryati, M. I. (2014). Karakterisasi Plastik Biodegradable Nata de Soya menggunakan Plasticizer Asam Oleat. *Jurnal Saintek Vol. VI No. 1*, 65-70.
- Masykuri, M. (2007). *Rekayasa Bioplastik Berbahan Dasar Limbah Jagung dengan Plasticizer Asam Lemak Inti Sawit dan Aplikasinya sebagai Pengemas Biodegradable untuk Bahan Pangan dan Farmasi*. Semarang: Univeristas Negeri Semarang.
- Mujiarto, I. (2005). Sifat dan Karakteristik Material Plastik dan Bahan Aditif. *Jurnal Traksi*, 3, 2.
- Najiyati, S. d. (1999). *Palawija Budidaya dan Analisa Usaha Tani*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Ornum, J. (1992). Shrimp waste must it be waste? *Info Fish*, 6: 48-52.
- Oxtoby, D. G. (2003). *Prinsip-prinsip Kimia Modern*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Park, S. Y. (2002). Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science*, 67(1), 194–197.
- Pasaribu, N. (2004). *Berbagai ragam pemanfaatan polimer. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan*. Medan : Universitas Sumatera Utara.
- Pelczar, M. d. (1986). *Dasar-dasar Mikrobiologi. Volume ke 1-2*. Jakarta: UI-Press.

- Pranamuda, H. (2001). *Pengembangan bahan plastik biodegradable berbahan baku pati tropis*. *Sinergy Forum-PPI Tokyo*. Japan: Institut of Technology.
- Prasetyo, K. W. (2004). *Pemanfaatan Limbah Cangkang Udang*. Dipetik Februari 9, 2008, dari <http://www.kompas.com/teknologi/index.htm>.
- Purwanti, A. (2010). Analisis Kuat Tarik dan Elongasi Plastik Kitosan Terplastisasi Sorbitol. *Jurnal Teknologi Volume 3 Nomor 2*, 99-106.
- Ramadhan, L. C. (2012). Synthesis and characterization of Polyelectrolyte Complex N-Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membrane. *Procedia Chemistry*, 114-122.
- Rodri'guez, M. S. (2002). Emulsification capacity of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 48, 271–276.
- Roland, I. P. (2003). Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. *International Journal of Pharmaceutics*, 263, 85-94.
- Sanjaya, I G. M. H dan Puspita, T. (2011) . PKM Pengaruh Penambahan Khitosan Dan Plasticizer Gliserol Pada Karakteristik Plastik Biodegradable Dari Pati Limbah Kulit Singkong. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Santoso, B. P. (2012). Perbaikan sifat mekanik dan laju transmisi uap air edible film dari pati ganyong termodifikasi dengan menggunakan lilin lebah dan sufaktan. *Agritech*, Vol. 32, No.1, 9-14.

- Setiani, W. (2013). Preparasi dan Karakterisasi Edible Film dari Poliblend Pati Sukun-Kitosan. *Valensi Vol. 3 No. 2*, 100-109.
- Srinivasa, P. C. (2007). Effect of plastizicers and fatty acids on mechanical and permepermeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1113-1122.
- Stevens, M. (2001). *Kimia Polimer. Terjemahan: Iis Sopyan*. Jakarta: Pradnya Paramita.
- Suprpti, L. (2005). *Tepung Tapioka Pembuatan dan Pemanfaatannya*. Yogyakarta: Penerbit Kanisius.
- Suryani. (2006). *Sintesa dan Uji Biodegradasi Polimer Alami [skripsi]*. Lhokseumawe: Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Lhokseumawe.
- Swinkels. (1985). *Source of Starch, Its Chemistry and Physic. Di dalam : G.M.A.V.Beynum dan J.A Roels (eds.). Starch Conversion Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Utami, S. S. (2012). *Formulasi dan Uji Penetrasi In Vitro Nanoemulsi, Nanoemulsi gel dan Gel Kurkumin [skripsi]*. Depok: Program Studi Farmasi FMIPA UI.
- Vargas, M. A. (2009). Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids* 23, 536-547.

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Meliana Wahyuningtyas, dilahirkan di Sidoarjo, 18 Mei 1993, adalah anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal, yaitu SDN Balasklumprik 1 Surabaya (1999-2005), SMPN 16 Surabaya (2005-2008), dan SMAN 18 Surabaya (2008-2011). Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN Tulis dan terdaftar dengan NRP 1411100071. Selama masa perkuliahan, penulis aktif di kepanitiaan acara jurusan, seperti Chemistry Week. Pada tahun pertama dan kedua masa perkuliahan, penulis juga aktif dalam kegiatan non-akademik UKM KSR PMI ITS sebagai pengurus. Di Jurusan Kimia, penulis mengambil bidang Kimia Polimer dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 di bawah bimbingan Bapak Lukman Atmaja, Ph.D. Penulis juga pernah mengikuti beberapa Lomba Karya Tulis Ilmiah bidang pertanian. Selain itu, penulis juga mengikuti serangkaian pelatihan Technology for Indonesia dan XL Future Leader Batch 3 yang diadakan oleh Yayasan Karya Salemba Empat selaku pemberi beasiswa. Penulis menerima pertanyaan, kritik, saran, dan diskusi melalui meliana.wahyuningtyas11@mhs.chem.its.ac.id.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”