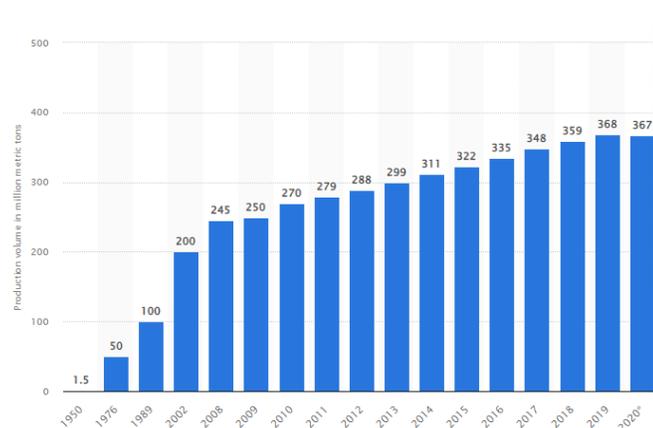


BAB II LANDASAN TEORI

2.1 Tinjauan Pustaka

2.1.1 *Green Technologies dan Green Products untuk Plastik Kemasan Makanan*

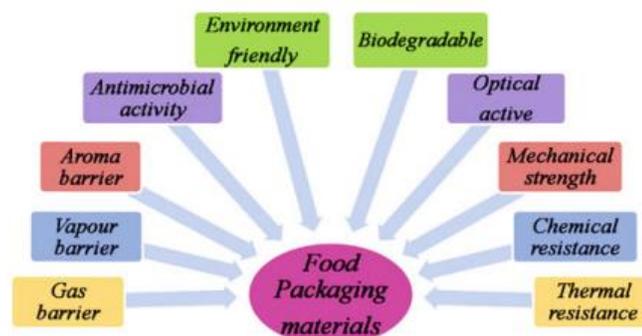
Plastik kemasan yang berasal dari petroleum seperti polietilen (*PE*), polipropilen (*PP*), polivinil klorida (*PVC*) memiliki kelebihan karena ringan, ekonomis, fleksibel, mudah dibentuk, tahan terhadap air dan kuat secara mekanis. Hal ini tentu membuat plastik tersebut lebih diminati. Akan tetapi, sifatnya yang sulit terurai menjadi masalah serius yang harus diselesaikan. Sebuah penelitian yang dipublikasikan pada tanggal 19 Juli 2017 di jurnal *Science Advances* menyatakan bahwa jumlah limbah plastik di dunia akan meningkat empat kali lipat dalam waktu yang tidak lama lagi yaitu sekitar 30 tahun ke depan. Tentu saja angka ini sangat memperingatkan karena dampak global yang akan ditimbulkan. (Geyer et al., 2017). Berdasarkan tren grafik jumlah limbah plastik di dunia setiap tahunnya, maka para peneliti membuat prediksi jumlah sampah plastik pada tahun 2050, dan diperkirakan sekitar 26 milyar ton atau sekitar 4 kali lipat dari jumlah sekarang. Grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.1 di bawah.



Gambar 2. 1 Produksi Plastik Global dalam juta metrik ton (Statista, 2022)

Isu lingkungan menjadi faktor paling penting dan mendesak bagi meningkatnya penggunaan bio polimer dalam aplikasi yang lebih luas. Dengan semakin meningkatnya produksi bio polimer dalam industri secara global, maka konsumsi polimer berbahan dasar petroleum menjadi menurun 15-20% hingga tahun 2025. Hal ini tentu saja menjadi tantangan yang memotivasi banyaknya penelitian di segala benua untuk dapat menemukan produk bio polimer dan bio plastik yang murah (karena biaya produksi bioplastik masih sekitar 3-4 kali lebih besar) dengan proses sederhana.

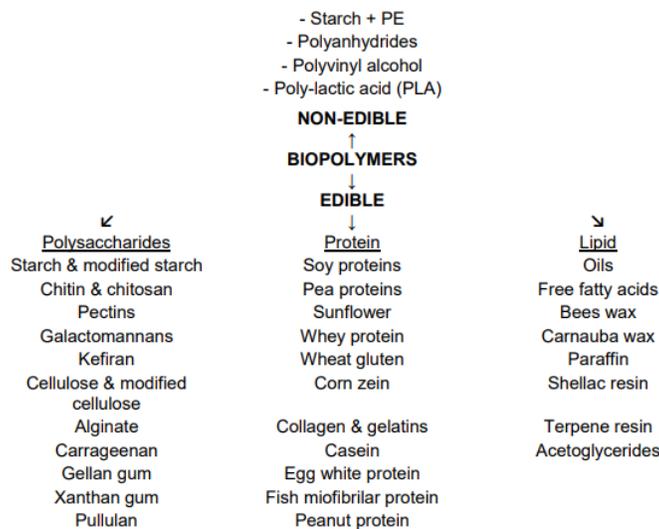
Pertumbuhan mikroba dan jamur, serta proses oksidasi adalah mekanisme yang bertanggung jawab terhadap penurunan kualitas makanan yang menyebabkan penurunan atau bahkan kehilangan nilai nutrisinya, kerusakan tekstur makanan, munculnya bau, warna yang tidak diinginkan atau bahkan dapat bersifat racun bagi manusia. Oleh sebab itu, kemasan aktif memainkan peranan penting dalam industri makanan, yang juga bisa mengurangi limbah makanan dan memperlambat waktu simpan makanan (Souza et al., 2020). Biofilm plastik yang berasal dari bahan polimer baik yang natural atau sintetik yang dapat terurai menjadi alternatif menarik yang terus dikembangkan sejalan dengan kebutuhan bahan makanan, pertambahan jumlah penduduk dan isu lingkungan. Komponen bioaktif pada polimer tersebut diharapkan bisa memiliki sifat antibakteri dan antioksidan, penahan terhadap air dan gas, dan sifat-sifat lain seperti pada gambar 2.2 di bawah ini.



Gambar 2. 2 Syarat biofilm komposit untuk kemasan makanan (Ibrahim et al., 2019)

2.1.2 Non edible dan Edible Biofilm dan Coating

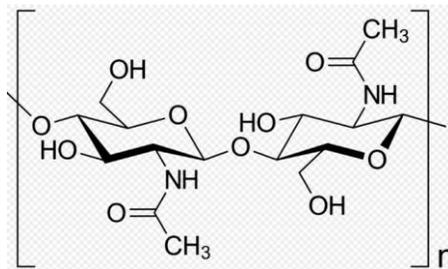
Terdapat dua jenis polimer yang dapat diurai (*biodegradable*), yaitu non edible dan edible. Biofilm biodegradable yang bersifat edible diproduksi dari bahan yang aman dikonsumsi sedangkan biofilm /coating yang non edible masih mengandung material yang tidak aman jika dikonsumsi meski tetap aman karena tidak bersifat toksik terhadap makanan tersebut yang disebabkan proses migrasi material kimia yang terkandung di dalam biofilm/coating. Pada biofilm, material polimer dalam bentuk lapisan biofilm (layer) diaplikasikan pada permukaan makanan sementara pada coating makanan dicelupkan ke dalam material polimer atau disemprotkan pada seluruh permukaan makanan yang akan dilapisi. Selain sebagai pelindung dari pengaruh lingkungan luar yang dapat menyebabkan kerusakan fisik, seperti kelembaban, panas, cahaya, oksigen dll, baik biofilm maupun coating berfungsi sebagai antioksidan/anti bakteri yang dapat menahan pertumbuhan bakteri/patogen sehingga memperambat proses pembusukan makanan. Pembagian biopolimer menjadi edible dan non edible biofilm/coating dapat dilihat pada gambar 2.3 di bawah :



Gambar 2. 3 Sumber Biopolimer (Suput et al., 2015)

2.1.3 Kitin dan Kitosan

Kitin adalah biopolimer alami melimpah urutan kedua setelah selulosa dan menjadi komponen penting dari rangka luar jenis serangga dan arthropoda lain serta fungi. Sumber kitin terbanyak diperoleh dari kelas crustaceae seperti udang, rajungan, dan kepiting. Kandungan kitin dari masing-masing jenis crustacea tadi antara lain pada 60% pada kepiting, 42-57 %, pada udang, 40% pada cumi-cumi, dan 14-35% pada kerang. Bangunan kimia senyawa kitin adalah polimer β -N-asetil-D-glukosamina, yang sama dengan molekul selulosa dalam susunan satuan β -D-piranosida di β -Nasetil-D-glukosamina dalam molekul kitin. Dengan demikian kitin dikenal sebagai 2-Nasetil-amino selulosa. Dengan rumus empiris $6(C_8H_{13}O_5N)_n$, kitin merupakan zat yang hanya dapat terlarut dalam asam-asam mineral dengan konsentrasi pekat (Gnanasekaran, 2019)



Gambar 2. 4 Struktur Kitin

Kelarutan dalam asam dari Kitosan disebabkan karena pelepasan gugus acetyl (CH_3-CO) dari senyawa kitin. Kitosan merupakan polisakarida alami berbentuk lembaran tipis, tidak memiliki aroma, bersifat tak larut dalam air tetapi tidak dalam pelarut asam seperti *acetic acid*, *citric acid* dan *formic acid* karena karakteristik kationiknya, serbuknya berwarna putih, serta memiliki dua jenis polimer, yaitu poli(2-deoksi-2-asetilamin-2-glukosa) dan poli (2-deoksi-2aminoglikosa) yang berikatan secara β (1,4), struktur kitosan terdapat pada gambar 2.4 di atas (Nambiar et al., 2019).

Kitosan mempunyai banyak kelebihan dibanding dengan biopolimer lain yang membuatnya mudah diaplikasikan pada berbagai bidang. Ia memiliki pasangan

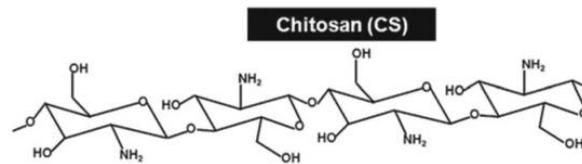
elektron bebas (*lone pair electrons*) yang berasal dari gugus amina di kedudukan atom karbon ke 2 sehingga menjadikannya mempunyai sifat sebagai kation dan merupakan nukleofil yang kuat. Sifat pelekatan (adhesion)nya yang kuat pada pada sebuah material menyebabkannya berfungsi baik dalam pembentukan biofilm. Sifat lain antara lain biokompatibel, hidrofilik, dan memiliki propertis kekuatan mekanik yang besar, dengan demikian kitosan memiliki keunggulan bahan baku biofilm di masa depan.

Secara kimia, kitosan mudah diubah ubah yang disebabkan oleh reaktifitas gugus hidroksil dan gugus amino yang fungsional. Sifat biopolimer kitosan yang anionik dapat direaksikan dengan biopolimer alam lain yang bersifat kationik (Rokhati et al., 2015). Kelebihan kitosan selain dapat digunakan sebagai material pembuat biofilm, juga memiliki sifat antimikroba/antibakteri karena dapat menghambat kerja bakteri patogen dan mikroorganisme pembusuk, diantaranya termasuk jamur, bakteri gram-positif, bakteri gram negatif.

Reaktivitas kitosan terhadap mikroba/bakteri disebabkan oleh 2 hal yaitu adanya pengaruh suatu enzim yang disebut lisozim serta adanya gugus aminopolisakarida yang berfungsi menekan mikroba bertumbuh. Enzim lisozim memiliki kemampuan untuk mencerna bagian dinding sel suatu bakteri sehingga menurunkan kemampuan bakteri tersebut dalam menyebabkan penyakit dalam tubuh (karena dengan hilangnya bagian dinding sel, maka sel bakteri terdegradasi dan mati). Kitosan memiliki kesanggupan menghambat tumbuhnya bakteri dikarenakan kandungan polikation bermuatan positif (Baharuddin, 2021). Gugus amino yang bermuatan dalam kondisi pH asam akan menyebabkan depolarisasi membran seluler mikroba sehingga mengganggu kesatuan dinding sel dalam molekul dengan demikian menghasilkan kematian sel mikroba (Darmanto et al., 2011)

Biofilm kemasam yang berasal dari biopolimer seperti kitosan pada umumnya bersifat lebih sensitif terhadap perubahan lingkungan dan memiliki sifat mekanis yang lemah, selain itu rendahnya daya kelarutan dalam air menjadi kelemahan utama kitosan, sehingga tentu saja sebagai material pengemas tunggal menjadi sangat

terbatas pemakaiannya. Untuk mengatasi hal ini, perlu digabung (*blended*) baik dengan kombinasi dengan biopolimer lain atau dengan polimer sintetik seperti Polivinil Alkohol (PVA).

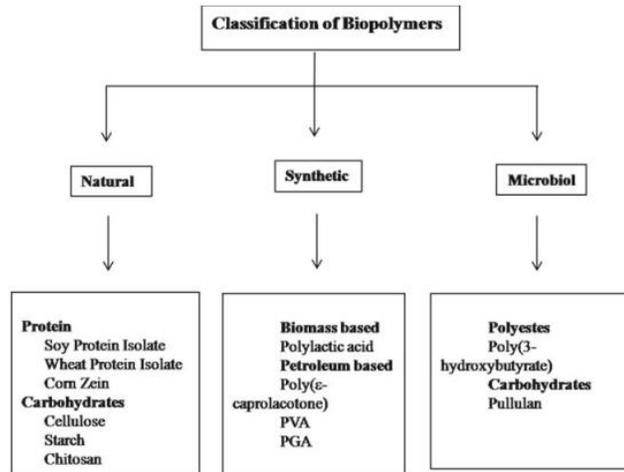


Gambar 2. 5 Struktur Kitosan

2.1.4 Polivinil Alkohol (PVA)

Senyawa PVA merupakan polimer dengan struktur semi kristalin yang memiliki aplikasi yang luas karena karakteristik fisiknya yang baik, yang disebabkan karena kehadiran gugus hidroksil dan pembentukan ikatan hidrogen. PVA bersifat dapat terurai (*biodegradable*), larut dalam air, bio kompatibel, memiliki gugus hidroksil sehingga dapat membentuk ikatan hidrogen, memiliki ketahanan yang besar terhadap bahan kimia dan sifat mekanis yang lebih baik dan pembentuk biofilm yang baik (Piliharto et al., 2017).

Penelitian untuk mengetahui fungsi PVA sebagai matriks telah banyak dilakukan, dikombinasikan dengan berbagai jenis filler yang berukuran nano seperti, seng oksida, tanah liat, nanotube karbon, titanium oksida telah luas dipakai dalam banyak aplikasi seperti bahan kosmetik, pelapis kertas, penunjang medis, makanan dan biofilm yang larut dalam air untuk dipakai dalam industri kemasan. Berbagai penggunaan tadi menimbulkan banyaknya minat penelitian dalam rangka meningkatkan sifat termal/panas, mekanik dan penghalang biofilm nanokomposit. Komoditi atau produk pangan mempunyai variasi bentuk, sehingga membutuhkan pengemas yang cukup fleksibel sehingga dapat menyesuaikan bentuk dengan produk terkemas (Pamela et al., 2016). Berikut klasifikasi biopolimer yang dapat digunakan dalam aplikasi biofilm kemasan makanan.



Gambar 2. 6 Klasifikasi Biopolimer (Ali & Shanavas, 2019)

Jika dibandingkan dengan bahan kemasan makanan yang tidak terurai, PVA termasuk dapat terurai (*biodegradable*) tetapi PVA relatif tidak mudah terurai dalam tanah karena karbon *backbond* nya tidak sesuai untuk biodegradasi. Namun dengan adanya terbetuknya komposit dnegan polisakarida alami , sifat biodegradasi nya meningkat (Wen et al., 2021).

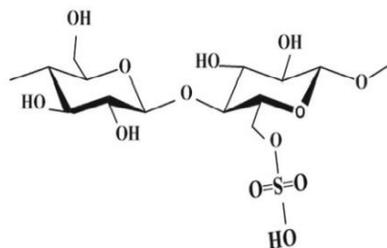
2.1.5 SiO₂ Nanopartikel

Silikon adalah logam yang ketersediaannya melimpah di alam, pada umumnya dalam bentuk SiO₂ dan silikat. Silika dioksida nano partikel (SiO₂ nanopartikel) ditambahkan pada plastik untuk meningkatkan kualitas mekanis. Karena ukurannya yang nano membuatnya reaktivitas gugus hidroksilnya sangat potensial , selain itu SiO₂ nanopartikel bersifat stabil dan sudah banyak diaplikasikan dalam pembuatan platik, bahan elastis dan material lain (NA. Al-Tayyar et al., 2020). Penambahan oksida logam, SiO₂, TiO₂, or MgO, menambahkan nilai pada kitosan karena sifat oksida tersebut antara lain efek sinergis, sifat antimikroba, ketahanan terhadap sinar

UV, sifat magnetik dan sifat penguatnya . Keberadaan gugus silanol dalam jumlah yang banyak dalam struktur nano silika menyebabkan terbentuknya ikatan hidrogen yang kuat, yang dapat menghasilkan antarmuka yang lebih kuat diantara dua polimer dalam komposir biofilm (Kariminejad et al., 2021).

2.1.6 Cellulose Nanocrystal (CNC)

Selulosa yang memiliki rantai D-glukosa yang panjang merupakan biopolimer yang bersumber dari tumbuhan sehingga jumlahnya paling melimpah di alam. Sifat lainnya adalah dapat diperbaharui dan mudah diuraikan (Perumal et al., 2019). Berdasarkan ukuran dan bentuknya, *Nanocellulose* (NC) dikelompokkan menjadi *Cellulose Nanocrystal* (CNC), *Cellulose Nanofibers* (CNF), dan selulosa bakteri [BC]. Serat tumbuhan yang memiliki kandungan selulosa yang relatif tinggi membuatnya menjadi bahan yang menarik untuk digunakan dalam bidang biokomposit yang secara efisien dapat mengurangi pencemaran lingkungan, menyelamatkan hutan dan sumber daya minyak bumi yang jumlahnya sudah sangat terbatas, dengan demikian mendorong nilai tambah serat limbah pertanian/perkebunan dan perhutanan. Gambar 2.7 di bawah adalah struktur nano selulosa.



Gambar 2. 7 Produksi Plastik Global dalam juta metrik ton (Statista, 2022)

CNC berbentuk kristal, dan memiliki kemampuan untuk membentuk struktur jaringan perkolasi yang saling berhubungan melalui ikatan hidrogen. Tantangan utama

dalam sintesis nanokomposit biofilm dengan CNC adalah untuk mendapatkan jaringan perkolasi yang sesuai, karena CNC menunjukkan interaksi ikatan hidrogen yang kuat antara satu dengan yang lain. Pembentukan gumpalan (aglomerat) besar yang tidak diinginkan di dalam polimer bisa terjadi akibat interaksi ikatan hidrogen ini. Di saat yang bersamaan, interaksi tersebut juga memainkan peranan penting dalam menciptakan jaringan *filler* yang diinginkan di dalam matriks. Sehingga, untuk dapat memaksimalkan gaya adhesi antarmuka di dalam polimer penting untuk mendispersikan CNC ke dalam matriks polimer untuk menjaga interaksi ikatan hidrogen *filler* ke *filler*. (Pinem et al., 2020). CNC terbukti memperkuat polimer karena pembentukan jaringan perkolasi yang menghubungkan CNC yang terdispersi dengan baik oleh ikatan hidrogen hal ini menunjukkan bahwa keberadaan CNC sebagai filler penguat/reinforcement dalam matriks polimer memberikan kinerja yang unggul seperti sifat mekanik dan sifat penghalang/barrier terkemuka untuk generasi berikutnya dari bahan *biodegradable* (Khan et al., 2012).

2.1.7 Plasticizer

Natural Polimer memiliki sifat yang kaku dan rapuh sehingga terbatas digunakan untuk aplikasi kemasan makanan. Untuk mengatasi sifat biofilm dengan polimer yang rapuh serta untuk meningkatkan kinerja dan fleksibilitasnya, *plasticizer* dapat diaplikasikan.. Kerapuhan struktur biofilm yang berasal dari polimer alami ini disebabkan interaksi berlebih antara molekul polimer. Sifat mekanis biofilm ini dapat ditingkatkan dengan memasukkan kelompok gugus hidrofilik dan higroskopik dari *plasticizer* yang dapat menarik molekul air, sehingga terjadi interaksi *plasticizer*-polimer sebagai ganti polimer-polimer. Peran lain dari *plasticizer* tidak hanya dapat meningkatkan modulus elastis dan sifat mekanis dari biofilm tetapi juga sifat daya tahan terhadap uap dan gas (*water and gas barrier*) (Suput et al., 2015).

2.1.8 Metode Pembuatan Biofilm Komposit Berbahan Dasar Kitosan

Pembuatan biofilm berbahan dasar kitosan dalam aplikasi kemasan makanan sudah banyak diteliti. Sebagai komponen tunggal, kitosan masih sangat terbatas penggunaannya, hal ini disebabkan banyaknya keterbatasan yang disebabkan rendahnya sifat-sifat mekanis terutama kemampuan memanjang, dan sifat pelindung terhadap uap dibandingkan dengan plastik konvensional. Untuk mengatasi hal ini adalah dengan metode *blending* dengan polimer lain baik sebagai matriks utama atau sebagai pengisi (*filler*) sebagai penguat (*reinforcement*). Hal ini dimungkinkan karena sifat kitosan yang sangat kompatibel (Pinem et al., 2020). Metode blending dua atau lebih polimer menjadi cara yang efektif, sederhana dan serbaguna untuk mengembangkan material yang baru dengan sifat-sifat tertentu yang diinginkan tanpa harus mensintesis polimer baru (Peesan et al., 2005).

2.1.9 Biofilm Komposit

Biofilm didefinisikan secara sederhana sebagai bahan polimer yang membentuk lapisan tipis yang memiliki kemungkinan secara mekanis untuk menguatkan. Biofilm tersebut dapat memiliki bentuk wadah, bungkus, kapsul, kantong, atau pelindung lapisan luar dari material yang dilindungi. Komposit biofilm dihasilkan dari biopolimer atau polimer sintetik. Biopolimer sendiri berasal dari protein, polisakarida (karbohidrat), dan lemak. Biofilm untuk aplikasi kemasan makanan memberi dampak pada kualitas produk makanan, menjaga produk terhadap kerusakan kimia, fisika, dan biologi. Manfaat lain adalah menjaga produk dari transfer kelembaban, pertumbuhan mikroba/bakteri/jamur dari permukaan, induksi cahaya yang menyebabkan perubahan kimia dan oksidasi nutrisi dan sebagainya. *Plasticizer* dan zat aditive lain dikombinasikan dengan polimer alami atau sintetik untuk memodifikasi sifat fisika dan kimia dari biofilm komposit. Polimer alami memiliki beberapa mekanisme

pembentukan biofilm, diantaranya gaya intermolekular seperti ikatan kovalen (contohnya crosslinking) dan elektrostatis, juga interaksi ionik

Penguatan sifat mekanis, daya tahan terhadap uap air dan kelarutan air yang rendah telah banyak dilaporkan sebagai hasil komposit biofilm kitosan dengan polisakarida lain seperti pati, pektin, atau alginat, polisakarida mikrobial dan protein seperti gelatin, protein whey (protein dari sisa susu). Penguatan sifat-sifat tersebut disebabkan interaksi gugus amino yang terprotonasi dengan muatan negatif rantai samping dari gugus yang dimiliki biopolimer lain pada kondisi pH tertentu. Tantangan yang dihadapi saat pembentukan komposit seperti yang telah dilaporkan adalah mendapatkan dispersi homogen dari polimer atau terbentuknya kompleks tak larut diantara polimer-polimer yang berikatan. Namun sistem bilayer dapat menolong masalah ini, dan dari hasil penelitian didapatkan bahwa sifat daya tahan terhadap air lebih baik dibandingkan pada biofilm single layer (Souza et al., 2020).

Komposit polimer yang berukuran nano terdiri dari partikel berukuran nano yang menyebar dalam matriks polimer. Sifat komposit dengan sifat yang lebih unggul didapat dengan menggabungkan sejumlah kecil *filler* berukuran nanometer yang dapat digunakan dalam industri dan teknologi. Penggabungan salah satu material dalam skala nano dalam pembentukan biofilm komposit kitosan menghasilkan nanokomposit biofilm kitosan (seperti montmorillonite, nano selulosa, nanopartikel oksida logam seperti SiO₂, ZnO). Interaksi fisika dan kimia dengan rantai polimer memberikan keuntungan dalam memperbaiki kekurangan dari dalam seperti lemahnya daya tahan terhadap air, sifat mekanis dan daya lindung yang rendah yang diakibatkan oleh sifat alami hidrofilik dari kitosan.

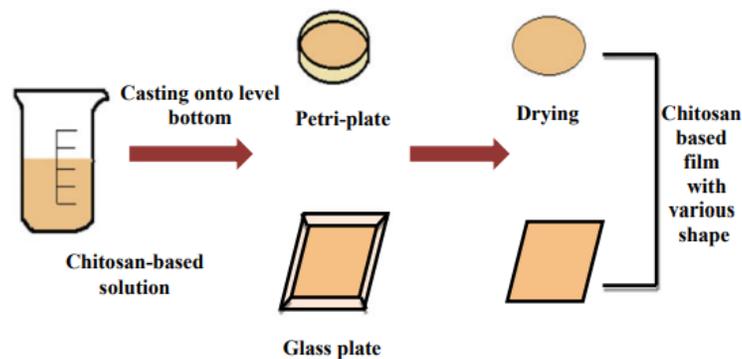
Salah satu kelemahan biofilm kitosan adalah tidak termoplastis atau tidak lentur dalam suhu tinggi karena akan terurai sebelum titik lelehnya. Dan tidak seperti polimer termoplastik konvensional (dari petroleum), kitosan tidak dapat ditekan dan dicetak dan biofilmnya tidak tahan panas. Penggabungan kitosan dengan polimer-polimer yang termoplastis seperti polivinil alkohol (PVA), poli lactic acid (PLA) telah terbukti

efisien. Komposit biofilm kitosan dengan PVA telah diuji dapat meningkatkan fleksibilitas (*Elongation Break*), menurunkan keterembesan oksigen, meningkatkan sifat daya tahan terhadap air, dan aktivitas anti bakteri yang tinggi dibandingkan dengan biofilm dari PVA tunggal, terutama pada rasio PVA/Kitosan 75:25 (Nambiar et al., 2019).

2.1.10 Metode *Solvent Casting*

Metode solution casting adalah teknik yang dikenal luas untuk mempersiapkan biofilm kitosan. Prosesnya melibatkan pelarutan bubuk kitosan dalam larutan asam untuk kemudian dituang ke dalam cawan petri, piring plastik atau kaca , dll. Larutan polimer kemudian dikeringkan dalam suhu ruangan atau pada suhu tertentu dalam desikator, oven udara panas, oven konveksi, dll hingga seluruhnya kering kemudian dikelupas dari wadahnya. Gambar 2.8 di bawah menunjukkan metode *solvent casting*

:



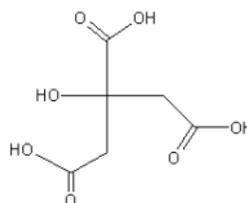
Gambar 2. 8 Teknik *Solvent Casting* (Nambiar et al., 2019)

Pembentukan biofilm kitosan pada metode ini dikarenakan interaksi intermolekuler seperti elektrostatik dan ikatan hidrogen selama proses pengeringan. Namun, interaksi jenis ini mengakibatkan sifat biofilm yang rapuh, dan diperlukan tambahan material seperti *plasticizer* dan polimer lain untuk dapat meningkatkan sifat mekanisnya.

2.1.11 Metode *Crosslinking*

Crosslinking atau ikatan silang adalah ikatan-ikatan yang menggabungkan suatu rantai polimer dengan rantai polimer lainnya. Saat rantai polimer bergabung disebabkan adanya ikatan silang, maka secara otomatis kemampuan rantai polimer tersebut untuk bergerak seperti rantai polimer tunggalnya akan menghilang. Secara garis besar, ikatan silang dibagi menjadi 2 jenis yaitu ikatan silang kimia (*Chemical crosslinking*) dan ikatan silang fisika (*Physical crosslinking*). Yang pertama, yaitu ikatan silang secara kimia dimungkinkan terjadi melalui ikatan kovalen maupun ionik. Kedua ikatan ini lebih kuat dibandingkan dengan jenis ikatan hidrogen. Ikatan silang pada polimer menyebabkan peningkatan kekuatan biofilm, derajat kekerasan dan titik leleh yang lebih tinggi serta meningkatkan sifat resistansi terhadap gas dan air (Azeredo & Waldron, 2016). Derajat swelling dipengaruhi ikatan silang sebuah polimer. Kehadiran pelarut menyebabkan ikatan silang suatu polimer mengalami penggelembungan, hal ini terjadi waktu molekul-molekul pelarut menembus jaringannya. Derajat pengembangan ini (derajat swelling) bergantung kepada derajat pengikatsilangan & afinitas antara pelarut dan polimer.

Di dalam daun dan buah-buahan bergenus jeruk-jerukan (citrus) terdapat kandungan asam sitrat. Senyawa alami yang banyak digunakan sebagai bahan pengawet yang baik, dan dapat dipakai untuk menambah rasa asam pada bahan minuman *soft drink* dan makanan. Di dalam siklus asam sitrat secara biokimia, asam ini diperoleh sebagai senyawa antara yang berperan vital dalam proses metabolisme organisme, sehingga ditemukan di hampir semua makhluk hidup. Selain itu, asam sitrat berguna sebagai *cleaning agent* yang ramah lingkungan dan sebagai antioksidan. Dengan rumus kimianya $C_6H_8O_7$, struktur molekul asam sitrat ditunjukkan pada gambar 2.9 di bawah.



Gambar 2. 9 Struktur kimia Asam Sitrat

Dalam sintesis biofilm komposit untuk kemasan makanan, asam sitrat berfungsi untuk mencegah proses oksidasi substrat fenolik oleh polifenol oksidase (polyphenol oxidase – PPO) yang dapat menyebabkan efek *browning* atau perubahan warna coklat pada buah dan sayuran. Penambahan kadar asam sitrat juga berpengaruh terhadap kuat tarik biofilm, semakin sedikit kadar asam sitrat yang ditambahkan maka semakin tinggi kuat tariknya dan melemahnya kemampuan memanjang biofilm (*elongation*) (Hardjono et al., 2016). Sifat biodegradasi dari bioplastik dipengaruhi juga dengan penambahan asam sitrat, dimana bioplastik mengalami penurunan kemampuan degradasi dengan meningkatnya kadar asam sitrat. Pengaruh interaksi ikatan antara gugus karboksil dari asam sitrat dengan gugus hidroksil pada kitosan dapat menyebabkan berkurangnya gugus hidroksil kitosan sehingga ketahanan bioplastik terhadap air meningkat (Oktaviani et al., 2019).

2.1.12 Metode Karakterisasi Komposit Biofilm

Penyelidikan struktur, morfologi, sifat termal dan mekanik komposit biofilm dilakukan dengan mengaplikasikan beberapa teknik antara lain :

1) Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) digunakan untuk menyelidiki permukaan sebuah objek padat secara langsung dengan perbesaran yang tinggi yaitu sebesar 10-3 juta kali, kedalaman yang besar yaitu sebesar 4-0,4 mm, dan resolusi yang sangat baik yaitu sebesar 1-10 nm. Dengan kemampuan ini SEM memiliki kemampuan mengenal komposisi dan informasi kristalografi sehingga dapat diaplikasikan secara luas dalam industri dan penelitian (Prasetyo, 2011). Prinsip sederhana dari alat ini adalah dengan mengatur fokus sinar elektron (*electron beam*) tepat mengenai permukaan objek dan proses pengambilan gambar dengan cara mengenali elektron yang terpancar dari permukaan obyek.

Dalam aplikasi biofilm komposit, SEM menyajikan data yang dibutuhkan tentang struktur mikro dari biofilm dan interaksi diantara penyusun biofilm (Pamela et al., 2016). Struktur morfologi biofilm sangat dipengaruhi sifat masing-masing komponen penyusun dan fase dari penggabungannya. Komposit yang membentuk dua lapisan karena tidak larut sempurna seperti kitosan dan alginat permukaannya tidak terlihat homogen dan kasar, dan terdapat retakan serat. Karena adanya fenomena pemisahan fase molekul sehingga menghasilkan kompleksitas dan kekerasan biofilm yang rendah (Rokhati et al., 2015). Proses pemanasan dan pengadukan matriks dan filler juga sangat penting agar partikel terdistribusi merata dalam pori-pori biofilm (Ainun, 2019).

2) *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Gugus fungsional dari material dapat diidentifikasi dengan menggunakan FTIR. Nanokomposit menunjukkan spektrum FTIR yang sama karena gugus fungsinya sama dengan nano filler polisakarida dan matriks. Stretching vibrasi dari gugus hidroksil (-OH) menunjukkan shift atau pelebaran (*broadening*) sebagai hasil dari pembentukan ikatan hidrogen yang baru yang didasarkan pada interaksi antara molekul nanokomposit dari polisakarida (Gowthami & Angayarkanny, 2019).

3) *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*

Kalorimetri pemindaian diferensial (DSC) adalah teknik analisis termal yang paling sering digunakan. DSC mengukur perubahan entalpi dalam sampel karena perubahan sifat fisik dan kimianya sebagai fungsi suhu atau waktu. Prinsip pengukuran Kalorimetri pemindaian diferensial (DSC) mengukur perbedaan antara aliran panas dari sampel dan sisi referensi sensor sebagai fungsi suhu atau waktu. Perbedaan aliran panas muncul ketika sampel menyerap atau melepaskan panas karena efek termal seperti peleburan, kristalisasi, reaksi kimia, transisi polimorfik, penguapan dan banyak proses lainnya. Kapasitas panas spesifik dan perubahan kapasitas panas, misalnya selama transisi gelas, juga dapat ditentukan dari perbedaan aliran panas.

Dalam aplikasi plastik biofilm, DSC sering digunakan untuk menganalisa sifat termoplastik termasuk suhu transisi gelas (T_g), suhu kristalisasi (T_c) dan suhu peleburan (T_m). Di dalam proses *heat sealing*, T_m merupakan sifat polimer yang paling penting.

4) Kekuatan Tarik (*Tensile Strength*)

Kekuatan tarik adalah salah satu sifat dasar dari bahan polimer yang terpenting dan sering digunakan untuk karakteristik suatu bahan polimer. Kekuatan tarik suatu bahan

$$\sigma = \frac{F_{maks}}{A_0}$$

Keterangan :

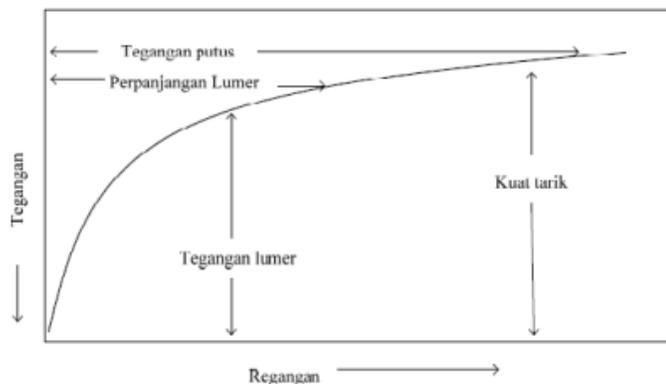
σ = kekuatan tarik bahan (kgf/mm^2)

F = tegangan maksimum (kgf)

A_0 = luas penampang (mm^2)

didefinisikan sebagai besarnya beban maksimum (E_{maks}) yang digunakan untuk memutuskan spesimennya bahan dibagi dengan luas penampang awal (A_0).

Bila suatu bahan dikenakan beban tarik yang disebut tegangan (gaya per satuan luas), maka bahan akan mengalami perpanjangan (regangan). Kurva tegangan terhadap regangan merupakan gambar karakteristik dari sifat mekanik suatu bahan. Untuk bahan polimer bentuk kurva tegangan regangan terlihat pada gambar 2.10



Gambar 2. 10 Kurva Tegangan Regangan untuk bahan Polimer (Sari, 2017)

Kuat tarik biofilm merupakan tarikan maksimal yang dapat dicapai sampai biofilm tetap bertahan sebelum biofilm sobek. Nilai kuat tarik edible biofilm dari komposit hidrokoloid dan lipid berkisar antara 136,75–355,56 kgf/cm² (Murdinah et al., 2007). Sifat kuat tarik merupakan sifat fisik yang berhubungan dengan kekuatan biofilm untuk menahan kerusakan fisik pada saat pengemasan. Biofilm dengan nilai kuat tarik paling tinggi diharapkan dapat menahan kerusakan fisik maksimal, sehingga kerusakan yang akan diterima produk menjadi minimal. Dalam jurnalnya Kariminejad, et al (2021) melaporkan hasil penelitian pengaruh penambahan SiO₂ nano partikel sebesar 0,5% dan 1% ke dalam matriks kitosan/PVA dengan perbandingan 1:1 (label P1C1) dan 1:3 (label (P3C1) terhadap sifat mekanis biofilm (Kariminejad et al., 2021), gambaran tersebut tersaji dalam tabel dibawah ini.

Films	Nano-SiO₂ (%)	Tensile strength (MPa)	Solubility in water (% dry solids)	WVP ($\times 10^{-10} \text{ g m s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}$)
P3C1	0	24.50±0.12b	70.53±1.12b	6.6±0.22b
	0.5	34.85±0.28a	66.23±0.68c	5.2±0.10c
	1	35.76±0.57a	59.77±1.08e	3.08±0.09d
P1C1	0	22.10±1.01c	73.16±0.25a	8.19±0.34a
	0.5	17.90±0.77d	69.14±0.33b	6.4±0.55b
	1	18.02±0.32d	65.29±0.17d	4.1±0.44d

Reported values for each film are means ± standard deviation.

Tabel 2. 1 Perbandingan TS dalam komposisi kitosan/PVA/SiO₂ yang berbeda (Kariminejad et al., 2021)

5) Fleksibilitas (*Elongation Break*)

Terdapat 3 jenis metode menentukan karakteristik mekanik suatu biofilm kemasan, yaitu antara lain : kuat tarik (*tensile strength*), persen pemanjangan (*elongation to break*) dan elastisitas (*elastic/young modulus*). Parameter-parameter tersebut dapat menjelaskan bagaimana karakteristik mekanik dari bahan biofilm yang berkaitan dengan struktur kimianya.

Disamping bersama kekuatan tarik (σ) sifat mekanik bahan juga diamati dari sifat kemlenturannya (ϵ) yang didefinisikan sebagai :

$$\varepsilon = \frac{l_t - l_0}{l_0} \times 100\%$$

ε = kemlenturannya (%)

l_0 = panjang spesimen mula-mula (mm)

l_t = panjang spesimen setelah diberikan beban (mm) (Sari, 2017)

2.1.13 Perbandingan Berbagai Komposit Biofilm Kitosan dengan plastik konvensional dengan Menggunakan ASTM dan JIS

Berbagai komposit biofilm kitosan yang telah dibuat seharusnya mengikuti suatu standart yang dipakai di seluruh dunia untuk plastik film kemasan makanan. Beberapa standart industri yang bisa dipakai sebagai acuan adalah ASTM (*American Standard Testing and Material*) d882 untuk film dan JIS (*Japan Industrial Standard*) Z-1707 dalam Tabel 2.2 dan 2.3 berikut :

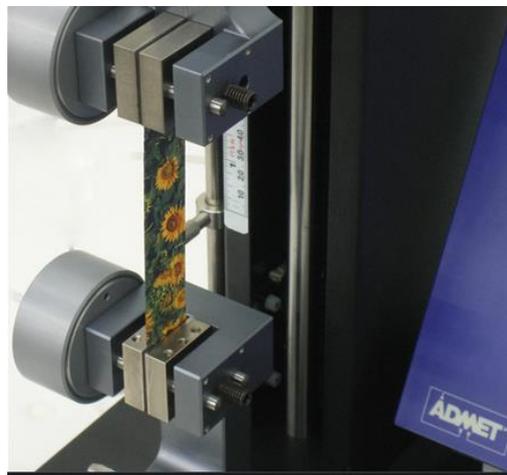
Parameter	Standar JIS Z-1707
Thickness (ketebalan)	Maksimum 0.25 mm
Tensile strength (kuat tarik)	Minimum 0.392 MPa
Extension break (elongasi)	Minimum 70%
Water vapor transmission rate (WVTR)	Maksimum 7 g/m ² /hari

Tabel 2. 2 Parameter plastik film kemasan makanan JIS Z-1707 edisi 2019

Plastic type	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation to break (%)
Plastic bag (LDPE)	156	13	126
UV degradable bag	674	24	384
Plastic bag (HDPE)	640	19	576
Plastic bag (Polypropylene)	590	27	435

Tabel 2. 3 *Mechanical properties* dari Beberapa Plastik Komersial berbahan dasar petroleum berdasarkan ASTM D882

ASTM D882-18 mencakup penentuan sifat Tarik (*tensile properties*) plastik dalam bentuk lembaran tipis dan film. Spesimen dengan penampang seragam dibebani dalam tegangan melalui alat mesin uji mekanis. Gaya dan atau ekstensi dicatat selama pengujian. Sifat seperti tegangan tarik (*tensile strength*), fleksibilitas (*elongation*) dan modulus dapat dihitung. Untuk lembaran film dengan ketebalan minimal 1 mm digunakan ASTM D882, sedangkan ketebalan kurang dari 1 mm menggunakan ASTM D638 (Admet, Inc, 2021)



Gambar 2. 11 Uji Kuat Tarik dengan Test ASTM D882

Beberapa hasil penelitian Film komposit kitosan dan PVA menunjukkan hasil pengujian sifat mekanis seperti *Tensile strength (TS)* dan *Elongation break (EB)* seperti berikut :

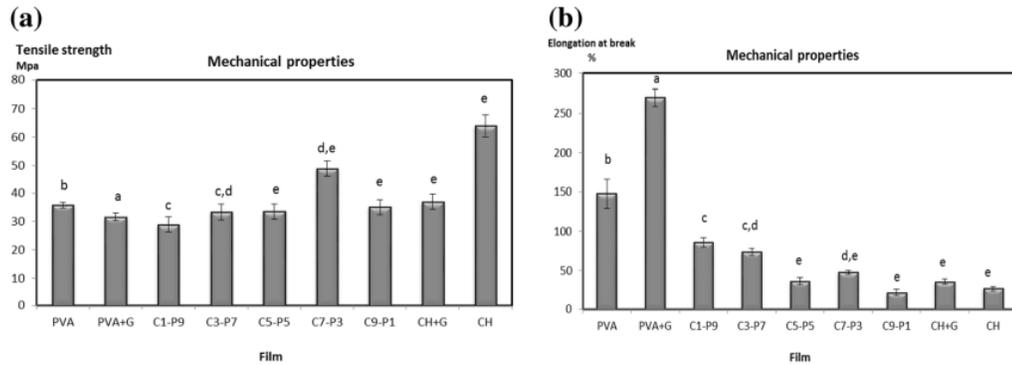
- 1) Film komposit Kitosan/PVA/Polisakarida dari Ekstrak tumbuhan *Opuntia Mucilage* pada Jurnal Martinez et al (2017) dengan komposisi bahan seperti dalam

Tabel 2.4 berikut :

Dry weight (%)				
Label	Chitosan	PVA	Mucilage	Glycerol
C1-P9	8	68	10	14
C3-P7	23	53	10	14
C5-P5	38	38	10	14
C7-P3	53	23	10	14
C9-P1	68	8	10	14

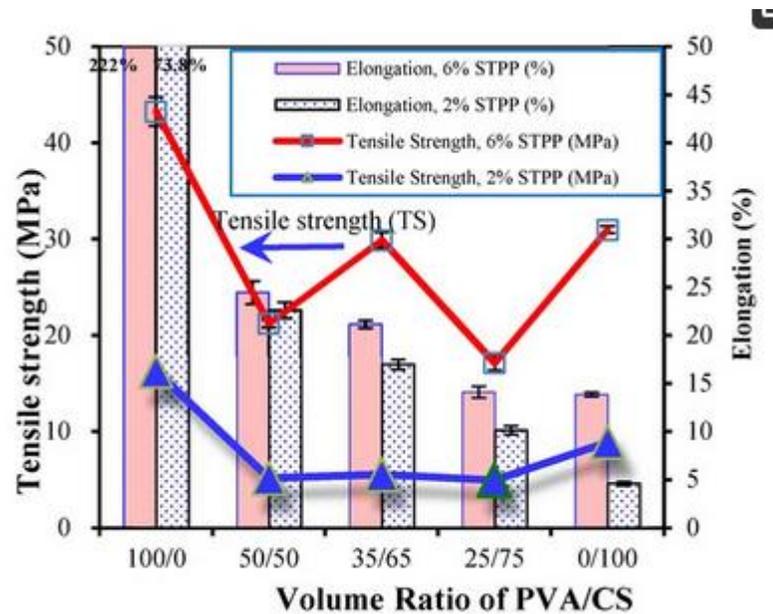
Tabel 2. 4 Komposisi Biofilm (Martinez et al., 2017)

Di dapatkan hasil TS dan EB seperti dalam Gambar 2.12 berikut :



Gambar 2. 12 Hasil Pengujian TS dan EB ((Martinez et al., 2017)

2) Film Komposit Kitosan/PVA/Sodium Tripolyphosphate (STPP)/Antosianin dari ekstrak cabai merah Pada Jurnal Vi vo et al (2019). Di dapatkan hasil pengujian TS dan EB seperti pada Gambar 2.13 di bawah ini :



Gambar 2. 13 Nilai TS dan EB (Vivo et al, 2019)

3) Perbandingan sifat mekanis plastik konvensional, biopolimer dan bio plastik berbahan dasar protein disajikan pada Tabel 2.5 di bawah ini :

Material	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	References
<i>Petrochemical based plastics</i>				
Low density polyethylene (LDPE)	210	11,000	190	(Zhao et al., 2008)
High density polyethylene (HDPE)	911	20.3	380	(Zhao et al., 2008)
Poly(ethylene tetrphthalate (PET)	2700	55	130	(Zhao et al., 2008)
<i>Biopolymer based plastics</i>				
Poly(lactic acid) PLA	3600	49.6	2.4	(Mathew et al., 2005)
Poly(hydroxyalkanoate)s PHAs	200–3500	17–40	5–680	(Sudesh et al., 2000)
<i>Protein based bioplastics</i>				
B-lactoglobulin + Glycerol	150	4.9	11.4	(Wihodo and Moraru, 2013)
Whey protein isolate + Glycerol	106	3.4	36	(Wihodo and Moraru, 2013)
Casein + Transglutaminase	—	2.5	220	(Wihodo and Moraru, 2013)

Tabel 2. 5 Perbandingan Sifat Mekanis pada beberapa jenis Plastik

Hasil pengujian TS dan EB yang di dapat dalam penelitian ini akan dibandingkan dengan standart industri sehingga di dapatkan kesimpulan apakah film komposit bisa digunakan sebagai alternatif plastik kemasan makanan yang ramah lingkungan pengganti plastik konvensional atau tidak.

2.2 Hipotesis Penelitian

Hipotesis pada penelitian ini dapat diuraikan sebagai berikut :

1. Penambahan 2,5% w/w nanopartikel SiO₂ pada komposit biofilm Kitosan/PVA dapat meningkatkan nilai kuat tarik (*tensile strength*), hal ini disebabkan interaksi antarmuka yang baik antara matriks dengan nanopartikel SiO₂, sehingga membatasi pergerakan dari matriks dan menjadikannya lebih kaku. Sedangkan penambahan filler CNC pada kasar 2,5-10% dapat meningkatkan sifat-sifat mekanis nya yang disebabkan oleh kekuatan ikatan hidrogen dan ionik yang tersedia dalam interaksi matriks kitosan/PVA dengan CNC.
2. Nanopartikel SiO₂ tidak memberikan efek positif terhadap nilai *elongation break*, hal ini disebabkan karena nanopartikel SiO₂ berinteraksi kuat secara kimia dengan

matriks (dengan ikatan antara O pada SiO₂ dan OH pada PVA) sehingga tidak berpengaruh terhadap fleksibilitas mereka.

3. Penambahan asam sitrat akan meningkatkan nilai kuat tarik , disebabkan sifat hidrofilik dari asam sitrat yang berinteraksi kuat dengan matrik (Ki/PVA) sehingga permukaan biofilm menjadi lebih kaku. Jika dibandingkan dengan asam asetat, asam sitrat lebih mampu meningkatkan kekuatan biofilm karena efek *crosslinkingnya*.
4. Keberadaan asam sitrat sangat mempengaruhi *elongation break* biofilm komposit yang dihasilkan, hal ini disebabkan karena asam sitrat dapat memberikan efek *plasticizing* terhadap biofilm. Efek *plasticizing* ini dapat melemahkan gaya intermolekul antara rantai polimer yang berdekatan, sehingga fleksibilitas dan ekstensibilitas biofilm meningkat waktu yang sama.
5. Inkorporasi masing-masing baik nanopartikel SiO₂ dan asam sitrat dapat meningkatkan nilai kristalinitas, hal ini disebabkan nanopartikel SiO₂ yang bersifat kristalin dan asam sitrat yang akan membentuk kristal pada kisi kristalnya sendiri.
6. Biofilm dengan penambahan SiO₂ nanopartikel atau CNC, dan asam sitrat akan menghasilkan struktur biofilm yang kasar dan tidak teratur dibandingkan dengan struktur biofilm Kitosan/PVA yang lebih halus , hal ini disebabkan terjadinya pembentukan dua fase yaitu fase polimer dan lemak, serta *flocculation, coalescence* selama pengeringan sehingga mengubah struktur biofilm.