

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Rumput Laut

2.1.1 *Eucheuma cottonii*

Salah satu bahan baku pangan yang mengandung kadar iodium dan serat tinggi adalah rumput laut. Menurut Astawan *et al.* (2004), mengingat pentingnya peranan iodium dan serat pangan, dalam upaya menuntaskan masalah GAKI serta mencegah meluasnya penyakit degeneratif akibat rendahnya mengkonsumsi dietary fiber, maka perlu dilakukan pemanfaatan rumput laut secara optimal, yaitu melalui pendekatan ketersediaan dan konsumsi pangan (food based approach). Ditambahkan oleh Winarno (1996), kandungan iodium pada rumput laut yaitu 0.1-0.8 % pada ganggang coklat dan 0.1-0.15% pada ganggang merah.

Penelitian tentang manfaat rumput laut terutama jenis *Eucheuma cottonii* telah banyak dilakukan. Rumput laut telah teridentifikasi dapat meningkatkan daya tahan tubuh, anti kanker, mencegah penuaan dini, menjaga kehalusan kulit. Selain itu, rumput laut juga teridentifikasi mengandung senyawa antioksidan. Antioksidan adalah zat yang dapat menunda, memperlambat, dan mencegah terjadinya proses oksidasi. Antioksidan sangat bermanfaat bagi kesehatan dan berperan penting untuk mempertahankan mutu produk pangan. Manfaat antioksidan bagi kesehatan dan kecantikan, misalnya untuk mencegah penyakit kanker dan tumor, penyempitan pembuluh darah, penuaan dini, dan lain-lain. Antioksidan yang berasal dari sumber alam dapat meningkatkan ketahanan makanan. Oleh karena itu, konsumsi antioksidan dan penambahan antioksidan pada bahan makanan melindungi tubuh dengan baik dari bahan reaktif oksidatif (Sirat dan Sukei, 2012). Komposisi kimia rumput laut *Eucheuma cottonii* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia rumput laut *Eucheuma cottonii*

Komponen	Jumlah
Protein (%)	0,7
Lemak (%)	0,2
Abu (%)	3,4
Serat pangan tidak larut (g/100g)*	58,6
Serat pangan larut (g/100g)*	10,7
Mineral Zn (mg/g)	0,01
Mineral Mg (mg/g)	2,88
Mineral Ca (mg/g)	2,80
Mineral K (mg/g)	87,10
Mineral Na (mg/g)	11,93

Sumber : (Ulfah 2009)

Berdasarkan klasifikasi taksonomi (Cholik *et al.*, 2005), *Eucheuma cottonii*

digolongkan ke dalam :

Kingdom	: Plantae
Divisio	: Rhodophyta
Kelas	: Rhodophyceae
Bangsa	: Gigartinales
Suku	: Solierisceae
Marga	: <i>Eucheuma</i>
Jenis	: <i>Eucheuma cottonii</i> (<i>Kappaphycus alvarezii</i>)

Untuk lebih jelasnya mengenai rumput laut jenis *Eucheuma cottonii* ini dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. *Eucheuma cottonii*
Sumber: Dokumentasi penelitian

2.1.2 *Eucheuma spinosum*

Eucheuma spinosum atau *E. denticulatum* di daerah beberapa dikenal dengan nama agar-agar patah tulang. Jenis ini tumbuh tersebar di perairan Indonesia pada dasar yang berbatu, air jernih dengan salinitas 28-36 ppt, ada arus atau tekanan gerakan air dan cukup sinar matahari. Upaya budidaya telah dilakukan dan telah menjadi komoditi ekspor. Di dalam negeri, rumput laut ini banyak dimanfaatkan sebagai bahan makanan, sayuran dan lalapan seperti yang dijumpai di Lombok Barat dan Jawa Barat (Wibowo 2014).

Eucheuma spinosum merupakan rumput laut telah dibudidayakan di Indonesia. Rumput laut dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan tepung agar-agar, keraginan dan alginat. Agar-agar, karagenan dan algin (alginat) banyak dimanfaatkan dalam industri tekstil, kosmetik, dan lain-lain. Fungsi utamanya adalah sebagai bahan pemantap, bahan pengemulsi, bahan pengental, bahan pengisi dan bahan pembuat gel (Farnani *et al.*, 2013). Komposisi kimia rumput laut *Eucheuma spinosum* dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia rumput laut *Eucheuma spinosum*

Komponen	Jumlah
Air (%)	12,90
Protein kasar (%)	5,12
Lemak (%)	0,13
Karbohidrat (%)	13,38
Serat kasar (%)	1,39
Abu (%)	14,21
Kalsium (ppm)	52,85
Besi (ppm)	0,108
Tembaga (ppm)	0,768
Vitamin B ₁ (mg/100 g)	0,21
Vitamin B ₂ (mg/100 g)	2,26
Vitamin C (mg/100 g)	43,00
Karagenan (%)	65,75

Sumber : (Ulfah 2009)

Adapun klasifikasi *Eucheuma spinosum* menurut Cholik *et al.* (2005), adalah sebagai berikut:

Phylum : Hallophyta
Kelas : Rhodophyceae
Ordo : Gigartinales
Familia : Soliriaceae
Genus : *Eucheuma*
Spesies : *E. spinosum*.

Untuk lebih jelasnya mengenai rumput laut jenis *Eucheuma spinosum* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. *Eucheuma spinosum*
Sumber: Dokumentasi penelitian

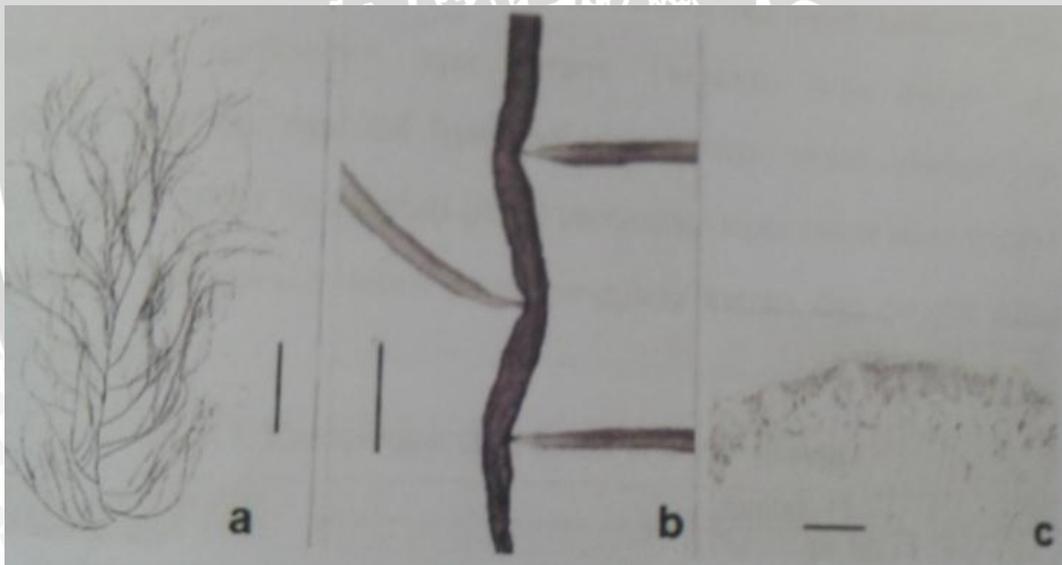
2.1.3 *Gracilaria verrucosa*

Gracilaria verrucosa merupakan salah satu agarofit yang memiliki nilai komersil. Keberadaan spesies ini cukup bervariasi yaitu sekitar seratus spesies tersebar di wilayah lautan baik tropis dan subtropis. Selain itu juga terdapat berbagai cara penanaman pada *Gracilaria* yang didasarkan pada morfologi, anatomi dan organ reproduksinya (Risjani, 2004). Klasifikasi *Gracilaria verrucosa* menurut Kraft (2001) adalah sebagai berikut :

Phylum : Rhodophyta
Subphylum : Eurhodophytina
Class : Rhodophyceae
Subclass : Rhodymeniophycidae
Ordo : Gracilariales
Family : Gracilariaceae

Genus : Gracilaria
Spesies : *Gracilaria verrucosa*

Sejarah hidup spesies ini adalah dri jenis polysiphonia dan siap dipanen dalam waktu sekitar 140 hari. Cystocarps, spermatangia dan tetrasporangia dibentuk hanya di sepanjang bagian tengah sumbu utama dan cabang-cabang lateral yang panjang dari daun betina, jantan dan tetrasporangial. Pola spermatangial adalah dari jenis verrucosa (Gambar 3c; Yamamoto, 1975) dan tetrasporangia. Basis yang sangat terbatas dari cabang-cabang yang merupakan ciri khas dari takson ii masih dipertahankan dalam generasi kedua gametophytic pada proses budaya (Gambar 3b). Warna daun adalah mirip dengan jenis tetrasporophytes asli (Yamamoto, 1991). Penampang *G. verrucosa* dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Penampang *G.verrucosa* (Yamamoto, 1991)

Gambar 3 menunjukkan gambar *G.verrucosa* (jantan) yang dibesarkan dalam budidaya. Gambar (a) *G.verrucosa* tumbuh normal sepenuhnya berbentuk daun palem. Gambar (b) menunjukkan basis cabang secara jelas, menunjukkan adanya penyempitan. Gambar (c) merupakan penampang melintang, menunjukkan konsep spermatangial yang berbentuk pot (tipe verrucosa).



Gambar 4. *Gracilaria verrucosa*
Sumber: Dokumentasi penelitian

Gambar 4. Menunjukkan bentuk *G.verrucosa* yang memiliki bentuk thalus silindris dengan percabangan mulai dari yang sederhana sampai pada yang bercabang-cabang, diatas percabangan umumnya bentuk thalus agak mengecil, warna bervariasi mulai dari warna hijau-coklat sampai merah-coklat. Substansi thallus menyerupai gel atau lunak seperti tulang rawan (Aslan, 1998). Komponen gizi *G.verrucosa* dapat dilihat Tabel 3.

Tabel 3. Komponen Gizi *Gracilaria verrucosa*

Komponen	Jumlah (%)
Kadar Air	11,6
Protein	25,35
Lemak	1,05
Karbohidrat	43,1
Abu	11,4
Serat	7,5

Sumber : Yunizal (2002).

2.2 Bahan Pembuatan *Edible film*

2.2.1 *Kappa Dan Iota Karagenan*

Menurut Sirat dan Sukesni (2012), karagenan merupakan suatu zat dengan sifat hidrokoloid yang disebabkan adanya ester galaktosa dari natrium, kalium, magnesium, dan kalsium sulfat dan unit 3,6-anhidrogalaktosa. Karagenan merupakan senyawa yang berukuran besar, molekul yang fleksibel yang dapat membentuk struktur helix. Karagenan secara luas digunakan pada makanan dan

industri-industri lain sebagai pengental dan stabilisator. Kebanyakan karagenan yang digunakan sebagai pengental diekstrak dari rumput laut jenis *Kappaphycus alvarezii* (*Eucheuma cottonii*) dan *Eucheuma spinosum* ke dalam air atau alkali encer dan diakhiri oleh pengendapan dengan alkohol. *Kappaphycus alvarezii* atau yang biasa disebut dengan *Eucheuma cottonii* merupakan salah satu jenis rumput laut (alga) merah yang banyak dikembangkan di daerah tropis seperti Indonesia.

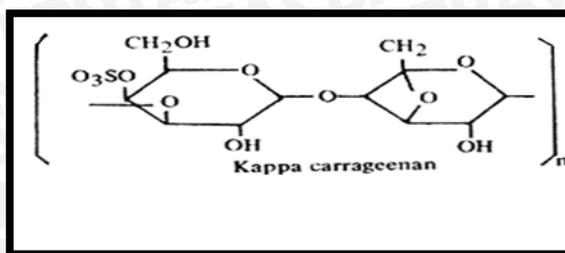
Kappa karagenan tersusun dari ikatan 1,3 D-galaktosa-4 sulfat. Rasio D-galaktosa, 3,6 anhidro-D-galaktosa dan gugus ester sulfat adalah 5 : 6 : 7. Secara teoritis kandungan 3,6, anhidro-D-galaktosa pada karagenan adalah 35%. Kappa karagenan mengandung lebih dari 34% 3,6-anhidro-D-galaktosa dan 25% ester sulfat (Pebrianata, 2005). Struktur ideal kappa karagenan terdiri dari ikatan 1-3 galaktosa 4-sulfat dengan ikatan 1-4 3,6 anhidro-D-galaktosa (Tamaela dan Lewerissa, 2008). Peningkatan kandungan unit 3,6-anhidro-D-galaktosa akan menyebabkan peningkatan sensitivitas terhadap ion kalium yang pada akhirnya dapat meningkatkan kekuatan gel dari karagenan. Kappa karagenan yang baik mempunyai kandungan 3,6-anhidro-Dgalaktosa yang hampir mendekati 35% (Ulfah 2009).

Menurut Diova *et al.* (2013), karagenan dari rumput laut *E. cottonii* yang merupakan jenis kappa karagenan, berpotensi untuk dikembangkan sebagai edible film karena sifatnya dapat membentuk gel, bersifat stabil, dapat dimakan dan dapat diperbarui serta banyak mengandung serat. Selain itu juga tidak terlepas dari tingginya produksi rumput laut terutama *E. cottonii* dalam negeri yang dapat diolah menjadi semirefined karagenan. Pemanfaatan semirefined karagenan menjadi edible film diharapkan mampu mendorong berkembangnya

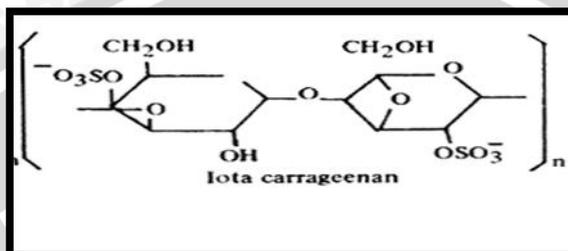
sektor pengolahan karaginan di dalam negeri. Selain itu juga karagenan tersedia secara luas, harganya relatif murah dan tidak toksik atau beracun.

Iota karagenan mempunyai sifat larut dalam air dingin dan larutan garam natrium. Di dalam larutan garam kation lain seperti K^+ dan Ca^{2+} tidak dapat larut dan hanya menunjukkan pengembangan, yaitu dipengaruhi oleh beberapa factor yaitu jenis dan konsentrasi kation, densitas karagenan, suhu, pH, adanya ion penghambat dan yang lainnya. Larutan iota stabil pada lingkungan elektrolit kuat seperti NaCl 20-25% (Pebrianata, 2005). Iota karagenan cenderung bereaksi kuat terhadap kation kalsium dan membentuk gel lemah serta lebih fleksibel daripada kappa karagenan. Iota karagenan tidak rentan sineresis (Fonkwe *et al.*, 2005).

Iota karagenan merupakan jenis karagenan dengan kandungan sulfat berada di antara lamda dan kappa karagenan. Iota karagenan dapat membentuk gel dengan sifat yang elastis. Iota karagenan ditandai dengan adanya ikatan 1,3-D-galaktosa-4-sulfat dan ikatan 1,4 dari unit 3,6-anhidro-D-galaktosa-2-sulfat. Iota karagenan terbentuk karena hilangnya sulfat pada atom C6 dari ν (nu) karagenan sehingga terbentuk 3,6-anhidro-D-galaktosa yang selanjutnya menjadi iota karagenan (Ulfah, 2009). Gugusan 2-sulfat ester tidak dapat dihilangkan oleh proses pemberian alkali seperti halnya kappa karagenan. Iota karagenan sering mengandung beberapa gugusan 6-sulfat ester yang menyebabkan kurangnya keseragaman molekul yang dapat dihilangkan dengan pemberian alkali (Winarno, 1996). Untuk lebih jelasnya tentang struktur kimia kappa dan iota karagenan dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6.



Gambar 5. Struktur Kimia *Kappa* Karagenan (Pebrianata, 2005).



Gambar 6. Struktur Kimia *Iota* Karagenan (Ulfah, 2009).

Menurut Basmal *et al.* (2003), jenis rumput laut penghasil kappa-karagenan yang banyak terdapat di perairan Indonesia dan telah dibudidayakan secara masal adalah rumput laut jenis *Eucheuma cottonii*. Berdasarkan struktur kimianya karagenan dapat dibagi menjadi: kappa, iota, dan lambda karagenan. Adanya intrusi kation ke dalam masing-masing karagenan tersebut akan mempengaruhi kekuatan gel seperti kappa-karagenan dengan adanya kation K^+ cenderung membentuk gel yang kuat, iota dengan adanya kation Ca^{2+} gel sangat kuat, sedangkan pada lambda karagenin tidak membentuk gel apabila ditambahkan kation. Pembentukan gel pada hidrokoloid dapat dilakukan dengan meningkatkan atau memperbesar gaya antar molekul terlarut dengan cara: menambahkan bahan yang tidak melarutkan koloid, menguapkan zat pelarut dan menambahkan bahan pengikat atau pengatur reaksi kimia yang bertujuan untuk mengurangi kelarutan koloid. Daya kestabilan pH dan daya kelarutan karagenan pada berbagai media pelarut tercantum pada Tabel 4 dan Tabel 5.

Tabel 4. Daya kestabilan ketiga jenis karagenan terhadap perubahan pH

Stabilitas	Kappa	Iota	Lambda
Pada keadaan pH netral dan alkali	Stabil -Terhidrolisis bila dipanaskan -Stabil dalam keadaan gel	Stabil -Terhidrolisis dalam bentuk gel	Stabil -Terhidrolisis

Sumber : (Kasim 2013)

Tabel 5. Daya kelarutan karagenan pada berbagai media pelarut

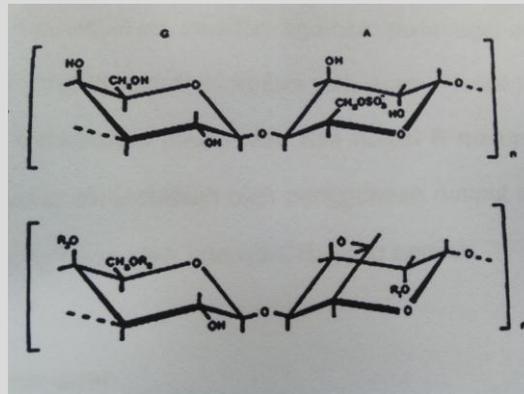
Medium	Kappa	Iota	Lambda
Air panas	Larut di atas 60°C	Larut di atas 60°C	Larut
Air dingin	Garam natrium larut, Garam K, Ca, tidak larut	Garam Na, garam Ca	Larut
Susu panas	Larut	Larut	Larut
Susu dingin	Garam Na, Ca, K tidak larut tetapi akan mengembang	Tidak larut	Larut
Larutan pekat gula	Panas, larut	Larut, sukar	Larut, panas
Larutan pekat garam	Tidak larut	Larut, panas	Larut, panas

Sumber : (Kasim 2013)

2.2.2 Agar (*Gracillaria verrucosa*)

Agar-agar disebut sebagai gelosa atau gelosa bersulfat, dengan rumus molekul $(C_6H_{10}O_5)_n$ atau $(C_6H_{10}O_5)_n H_2SO_4$. Selain mengandung polisakarida sebagai senyawa utama, agar-agar juga mengandung kalsium dan mineral lainnya (Angka dan Suhartono, 2000). Menurut Glicksman (1983), agar-agar merupakan kompleks polisakarida linier yang mempunyai berat molekul 120.000 Dalton, tersusun dari beberapa jenis polisakarida seperti 3,6-anhidro-Lgalaktosa, D-galaktopiranososa dan sejumlah kecil metal D-galaktosa. Agar-agar memiliki daya gelasi (kemampuan membentuk gel, viskositas (kekentalan), *gelling point* (suhu pembentukan gel), dan *melting point* (suhu mencairnya gel) yang sangat menguntungkan untuk digunakan pada industri pangan maupun nonpangan (Armisen dan Galatas, 2000).

Agar-agar merupakan asam sulfanik, yaitu ester dari galakto linier dan diperoleh dengan mengekstraksi ganggang *Agarophyte* (ganggang yang mengandung agar-agar). Telah diketahui, agar-agar bersifat tidak larut dalam air dingin, tetapi larut dalam air panas (Indriani, 2003). Gambar 7, menggambarkan struktur agarobiose dan agarobiose yang mengulang unit dan prekursor dari agarobiose diisolasi dari spesies *Gracilaria* yang berbeda, dikonfirmasi oleh struktur kii dan C-NMR metode spektroskopi. Bagian A, menunjukkan prekursor biogenetis dari agarobiose (*Gracilaria gjeostetii*) dan bagian B merupakan gambar berbagai macam agarobiose.



Gambar 7. Unit Disakarida Berulang Agar-agar.

Menurut Poncomulyo *et al* (2006), beberapa sifat fisikokimia agar-agar antara lain :

- Pada suhu 25°C dengan kemurnian tinggi tidak larut dalam air dingin tetapi larut dalam air panas.
- Pada suhu 32-39°C berbentuk padat dan mencair pada suhu 50-97°C pada konsentrasi 1,5%.
- Dalam keadaan kering agar-agar sangat stabil, pada suhu tinggi dan pH rendah agar-agar mengalami degradasi.
- Viskositas agar-agar pada suhu 45°C, pH 4,5-9 dan konsentrasi larutan 1% adalah 2-10 cp.

Fungsi utama agar-agar adalah sebagai bahan pemantap, penstabil, pengemulsi, pengental, pengisi, penjernih, pembuat gel dan lain-lain. Agar-agar digunakan pada industri makanan, yaitu untuk meningkatkan viskositas. Agar-agar paling banyak digunakan sebagai hidrokoloid, terutama pada pangan, farmasi dan kosmetik (Dewanti, 2006). Standar mutu agar-agar dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Standar mutu agar-agar

No	Komponen	Spesifikasi
1	Ukuran partikel	80-100 mesh
2	Kadar air	< 18%
3	Kadar abu	< 6,9%
4	Logam berat	< 10 ppm
5	Arsenik	< 3 ppm
6	pH	6,8 - 7,0
7	Kelarutan	Larut pada temperatur 100°C dalam waktu 15 menit

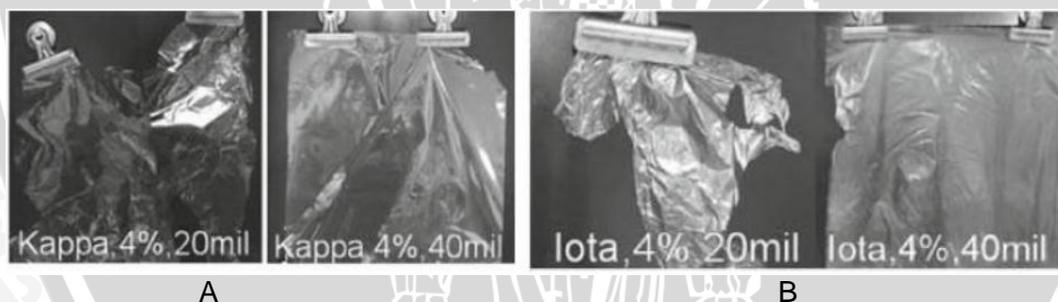
Sumber : Poncomulyo *et al* (2006).

2.3 Edible Film

Menurut Kusumawati dan Putri (2013), edible film merupakan suatu lapis tipis yang melapisi bahan pangan yang layak dikonsumsi, dan dapat terdegradasi oleh alam secara biologis. Selain bersifat biodegradable, edible film dapat dipadukan dengan komponen tertentu yang dapat menambah nilai fungsional dari kemasan itu sendiri seperti edible film berantioksidan. Dengan kelebihan dan kelemahan menurut Zaidar *et al.* (2003), yaitu kelebihan edible film yang dibuat dari hidrokoloid diantaranya memiliki kemampuan yang baik untuk melindungi produk terhadap oksigen, karbondioksida, dan lipida serta memiliki sifat mekanis yang diinginkan dan meningkatkan kesatuan struktur produk. Kelemahannya, film

dari karbohidrat yang kurang bagus digunakan untuk mengatur migrasi uap air, sementara film dari protein sangat dipengaruhi oleh perubahan pH.

Edible film merupakan lapisan tipis yang digunakan untuk melapisi makanan, atau diletakkan di antara komponen yang berfungsi sebagai penahan terhadap transfer massa seperti air, oksigen, dan lemak. Edible film dapat bergabung dengan bahan tambahan makanan untuk mempertinggi kualitas warna, aroma, dan tekstur produk (Sinaga *et al.*, 2013). Edible film merupakan suatu lapisan tipis yang dibuat dari bahan yang dapat dimakan, dibentuk untuk melapisi makanan (coating) atau berfungsi sebagai penghalang (barrier) terhadap perpindahan massa (misalnya, kelembaban, oksigen, cahaya, lipida, zat terlarut) dan atau sebagai pembawa aditif serta untuk meningkatkan penanganan suatu makanan (Tamaela & Lewerissa, 2008). Gambar edible film dari kappa dan iota karagenan menurut Embuscado & Huber (2009), dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. (a) edible film dengan bahan kappa karagenan; (b) edible film dengan bahan iota karagenan

Menurut Sudaryati *et al.* (2010), *edible film* merupakan salah satu alternatif kemasan sintetis. Berhubung sifatnya yang dapat didegradasi yang berasal dari bahan alami seperti protein, lipid, dan polisakarida, *edible film* telah mendapat perhatian yang besar. Walaupun *edible film* tidak dapat secara sempurna menggantikan kemasan sintetis, *edible film* dapat memperpanjang umur simpan produk pangan karena sifat mekanisnya dan kemampuannya sebagai

barrier. *Edible film* merupakan kemasan pangan dalam bentuk lapisan tipis yang aman untuk dimakan. Standar edible film komersil dapat dilihat pada Tabel 7 dan Tabel 8.

Tabel 7. Standar edible film komersil

Grade	Tensile Strength (N/cm ²)	Elongasi (%)	Transmisi Uap Air (g/cm ² .jam)
1	20 min	1000 min	0,1 maks
2	15 min	700 min	0,15 maks
3	10 min	300 min	0,2 maks
4	7,0 min	100 min	0,3 maks
5	5,0 min	70 min	0,5 maks
6	4,0 min	50 min	0,7 maks
7	3,0 min	30 min	1,0 maks
8	2,0 min	20 min	1,5 maks
9	1,5 min	10 min	2,0 maks
10	1,0 min	5 min	2,5 maks
11	0,7 min	-	3,0 maks
12	0,5 min	-	4,0 maks
13	0,3 min	-	5,0 maks
14	0,2 min	-	10,0 maks
15	0,1 min	-	20,0 maks

Sumber: (SNI, 2014)

Tabel 8. Standar *Edible Film*

Jenis Standar <i>Edible Film</i>	Standar
Waktu pengeringan di oven pada suhu 40 – 45°C	40 – 72 jam
Kadar air	dibawah 20%
Ketebalan	0,1 – 0,20 cm
Waktu hancur	0,5 – 0,8 menit
Perpanjangan	1 – 1,08 cm

Sumber: Arifin *et al.* (2009).

2.4 Plasticizer

Plasticizer adalah bahan tambahan untuk membentuk polimer film. Plasticizer mengurangi gaya antarmolekul, meningkatkan mobilitas rantai polimer dan meningkatkan sifat mekanik dari film. Penambahan plasticizer diperlukan untuk mengurangi kerapuhan dan meningkatkan fleksibilitas melalui penurunan kohesi film, meskipun plasticizer juga dapat meningkatkan

permeabilitas film. Plasticizer harus bersifat kompatibel dengan polimer, jika memungkinkan akan mudah larut dalam pelarut (Aydinli *et al.*, 2004).

Film yang terbentuk dari bahan murni polimer cenderung rapuh. Plasticizer biasanya ditambahkan ke matriks polimer untuk mengatasi kerapuhan film. Plasticizer menurunkan gaya antarmolekul di sepanjang rantai polimer dan meningkatkan fleksibilitas film karena kemampuan meningkatkan jarak molekuler dan mengurangi ikatan internal hidrogen antara rantai polimer. Senyawa hidrofilik seperti poliol (gliserol, sorbitol, dan polietilen glikol) biasanya digunakan sebagai plasticizer dalam pembentukan film hidrofilik. Karena sifat yang hidrofilik, film berbasis polisakarida cenderung menyerap sejumlah besar air pada kondisi kelembaban relatif tinggi (Suppakul *et al.*, 2006). Beberapa plasticizer perlu ditambahkan ke dalam larutan pelapis untuk menjaga film menjadi rapuh. Beberapa plasticizer yang food grade antara lain yaitu gliserol, manitol, sorbitol, dan sukrosa (Embuscado dan Huber, 2009).

Plasticizer seperti sorbitol, gliserol, dan polietilen glikol memiliki viskositas rendah yang bila ditambahkan akan memberikan sifat fleksibilitas (Tamaela dan Lewerissa, 2008). Dan ditambahkan oleh (Widyaningsih *et al.* 2012), poliol merupakan plasticizer yang cukup baik untuk mengurangi ikatan hidrogen internal sehingga akan meningkatkan jarak intermolekul. Bentuk, jumlah atom karbon dalam rantai dan jumlah gugus hidroksil yang terdapat dalam molekul plasticizer akan mempengaruhi sifat mekanis suatu film. Penambahan plasticizer akan mengurangi kekuatan ikatan hidrogen intermolekul polimer sehingga mengurangi ketahanan sobek dan meningkatkan fleksibilitas film.

Plasticizer ditambahkan pada pembuatan edible film mengurangi sifat rapuh film selain itu juga untuk meningkatkan permeabilitas terhadap gas,

uap air, dan zat terlarut serta meningkatkan elastisitas film. Plasticizer mempengaruhi sifat mekanik dan permeabilitas film. Plasticizer mengurangi intermolekuler dan ektramolekuler dalam polimer film menurunkan kerapuhan (Tamaela & Lewerissa 2008). Sifat jenis plasticizer dapat dilihat pada Tabel 9.

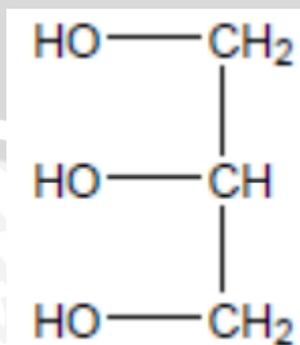
Tabel 9. Sifat jenis plasticizer

Plasticizer	Berat molekul (g/mol)	Jumlah atom oksigen	Bentuk
Gliserol	92	3	$C_3H_8O_3$, rantai lurus
Sorbitol	182	6	$C_6H_{14}O_6$, rantai lurus
Polietilen glikol	400	9	$H(OCH_2CH_2)_nOH_{(n-8,2-9,1)}$, rantai lurus

Sumber: (Antoniou et al. 2014)

2.4.1 Gliserol

Gliserol banyak digunakan sebagai bahan baku industry kimia, farmasi, dan kosmetika (Widyaningsih *et al.*, 2012). Menurut Sinaga *et al.* (2013), gliserol merupakan plasticizer yang bersifat hidrofilik, sehingga cocok untuk bahan pembentukan film yang bersifat hidrofobik. Gliserol dapat meningkatkan penyerapan molekul seperti air. Peran gliserol sebagai plasticizer dan konsentrasinya meningkatkan fleksibilitas film. Gliserol (gliserin) merupakan senyawa polifenol sederhana yang tidak berwarna, tidak berbau, cairan kental yang banyak digunakan dalam formulasi farmasi. Struktur gliserol dapat dilihat pada Gambar 8.

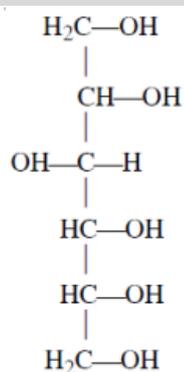


Gambar 9. Struktur gliserol

Gliserol merupakan cairan jernih seperti sirup, tidak berwarna, rasa manis, hanya boleh berbau khas lemah (tajam atau tidak enak), higroskopik, dan netral terhadap lakmus. Nama lain gliserol adalah gliserin dengan rumus molekul $C_3H_8O_3$ dan bobot molekul 92,09. Gliserol dapat bercampur dengan air dan etanol, tidak larut dalam kloroform, minyak lemak, eter, dan minyak menguap. Penyimpanan gliserol harus dalam wadah tertutup rapat (Herma 2007). Penambahan gliserol pada matrik film sangat diperlukan, karena gliserol mempunyai kemampuan mengurangi ikatan hydrogen pada matrik ikatan intermolekuler. Kemampuan ini menjadikan gliserol sebagai plasticizer dan penambahan dalam edible film diperlukan untuk mengatasi sifat rapuh film (Santoso *et al.*, 2011). Penambahan gliserol dalam pembuatan edible film akan meningkatkan fleksibilitas dan permeabilitas film terhadap gas, uap air, dan gas terlarut (Winarti *et al.*, 2012).

2.4.2 Sorbitol

Penambahan sorbitol pada film meningkatkan kelarutan dalam air. Hal ini karena sorbitol memiliki sifat hidrofobil. Semakin banyak penggunaan plasticizer maka akan meningkatkan kelarutan (Widyaningsih *et al.*, 2012). Menurut Yulianti dan Ginting (2012), penambahan sorbitol dapat meningkatkan nilai pemanjangan sehingga kerapuhan edible film menurun dan permeabilitasnya meningkat. Gambar rantai sorbitol dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 10. Rumus kimia sorbitol

Dibandingkan dengan gliserol, sorbitol merupakan plasticizer yang lebih efektif yaitu memiliki kelebihan untuk mengurangi ikatan hidrogen internal pada ikatan intermolekuler sehingga baik untuk menghambat penguapan air dari produk, dapat larut dalam tiap-tiap rantai polimer sehingga akan mempermudah gerakan molekul polimer, sifat permeabilitas O_2 yang lebih rendah, tersedia dalam jumlah yang banyak, harganya murah, dan bersifat non toksik (Setiani *et al.*, 2013). Dengan penambahan sorbitol sebagai plasticizer molekul-molekul plasticizer di dalam larutan tersebut terletak diantara rantai ikatan biopolimer dalam rantai ikatan antar polimer sehingga menyebabkan interaksi antara molekul biopolimer menjadi semakin berkurang. Hal inilah yang menyebabkan berkurangnya kuat tarik film dengan adanya penambahan bahan tambahan (plasticizer) (Purwanti, 2010).

2.5 Mekanisme Penambahan Plasticizer pada Edible Film

Mekanisme proses plasticizer polimer sebagai akibat penambahan plasticizer Widyaningsih *et al.* (2012), yaitu melalui adsorbs, pemecahan, difusi, pemutusan pada bagian amorf, dan pemotongan struktur. Penambahan konsentrasi plasticizer mampu mengurangi kerapuhan dan meningkatkan fleksibilitas film polimer dengan cara mengganggu ikatan hidrogen antara molekul polimer yang berdekatan sehingga kekuatan tarik-menarik intermolekul rantai polimer menjadi berkurang. Penambahan plasticizer dapat menurunkan ikatan hidrogen intermolekuler antar polimer/kekuatan intermolekuler (mengatasi sifat rapuh lapisan film), meningkatkan fleksibilitas film dan menurunkan sifat-sifat penghalang film (Fatimah dan Marpongahtun 2013).

Menurut Setiani *et al.* (2013), adanya plasticizer maka molekul plasticizer akan mengganggu kekompakan pati, plasticizer akan menurunkan interaksi

intermolekul dan meningkatkan mobilitas polimer. Seiring meningkatnya konsentrasi plasticizer juga menyebabkan peningkatan elongasi dan menurunkan kuat tarik. Penurunan interaksi intermolekul dan peningkatan mobilitas molekul akan memfasilitasi migrasi molekul uap air. Tanpa plasticizer amilosa dan amilopektin akan membentuk suatu film dan suatu struktur yang bifasik dengan satu daerah kaya amilosa dan amilopektin. Interaksi-interaksi antara molekul-molekul amilosa dan amilopektin mendukung formasi film, menjadikan film pati jadi rapuh dan kaku. Keberadaan dari plasticizer di dalam film pati bisa menyela pembentukan double helices dari amilosa dengan cabang amilopektin, lalu mengurangi interaksi antara molekul-molekul amilosa dan amilopektin, sehingga meningkatkan fleksibilitas film pati.

Plasticizer menurunkan gaya inter molekuler dan meningkatkan mobilitas ikatan polimer memperbaiki fleksibilitas dan extensibilitas film. Ketika plasticizer menyatu, terjadi beberapa modifikasi struktural di dalam jaringan pati, matriks film menjadi lebih sedikit rapat dan di bawah tekanan, Bergeraknya rantai polimer dimudahkan, meningkatkan fleksibilitas film (Rachmawati 2009).

2.6 Proses Pembuatan *Edible Film*

Menurut Tamaela dan Lewerissa (2007), langkah – langkah pembuatan edible film yaitu pertama ditimbang tepung karagenan masing-masing 2,3 dan 4 gr, masukkan masing-masing kedalam gelas kimia kemudian panaskan dengan 80 ml aquades diatas hot plate stirer pada suhu 85°C, tambahkan dengan gliserol masing-masing 1, 1,5 dan 2 ml dan volumenya dijadikan 100 ml, lalu panaskan pada suhu 90°C selama 5 menit. Larutan kemudian dituang dalam plat plastik selanjutnya dilakukan pengeringan dengan oven pada suhu 50°C selama

24-36 jam. Pengeringan dihentikan setelah film mudah lepas dari plat. Setelah dikeringkan lalu didinginkan pada suhu ruang selama 15 menit. Film kemudian dilepas dari plat plastik dan dipotong untuk selanjutnya dilakukan pengukuran ketebalan, kelarutan, dan laju transmisi uap air.

Proses pembuatan edible film menurut Prasetyaningrum *et al.* (2010) meliputi persiapan bahan, pembuatan larutan film, pencetakan edible film, dan pengujian edible film. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada proses berikut:

a. Bahan

Bahan yang digunakan adalah Sodium Alginate atau selanjutnya disebut alginat yang merupakan hidrokoloid yang berasal dari alga coklat. Alginat ini diperoleh dari hasil ekstraksi alga coklat. Gliserol yang berfungsi sebagai plasticizer atau bahan dengan berat molekul yang rendah yang berfungsi menambah elastisitas dari film yang nantinya akan dihasilkan. Aquades sebagai pelarut dalam pembuatan larutan edible film. Lilin lebah (beeswax) sebagai bahan utama dari lipid yang berfungsi menghambat laju transmisi uap air. Berbentuk pellet dengan diameter ± 5 mm.

b. Pembuatan Larutan *Film*

Pencampuran alginat dan aquades (sesuai variabel) menggunakan hot plate stirrer hingga mendidih. Masukkan alginat sedikit demi sedikit ke dalam aquades yang telah dipanaskan sebelumnya untuk mencegah penggumpalan, lakukan hingga semua larut dan larutan mendidih. Kemudian pendinginan larutan hingga suhu 50°C . Lalu penambahan gliserol 2 % berat ke dalam larutan sebagai plasticizer. Homogenisasi larutan pada 50°C selama 15 menit menggunakan hot plate stirrer. Penambahan lilin lebah (sesuai variabel). Lakukan hingga lilin lebah larut ke dalam larutan. Kemudian pemanasan pada suhu operasi (sesuai variabel). Penyaringan

larutan film hingga didapatkan larutan film yang jernih. Pendinginan larutan hingga suhu ruangan. Perhitungan densitas dan viskositas larutan densitas menggunakan alat picnometer dan viskositas menggunakan Viskosimeter Ostwald.

c. Pencetakan *Edible Film*

Larutan yang telah disaring dan dihitung viskositas dan densitas siap untuk dicetak. Tuang larutan ke dalam kaca yang telah dibersihkan sebelumnya. Meratakan larutan hingga diperoleh ketebalan yang sama. Kemudian masukkan ke dalam oven suhu 50°C selama 60 menit. Agar hasil lebih sempurna lakukan pengeringan dalam suhu kamar selama 24 jam.

d. Pemamenan *Film*

Menghitung pemanjangan edible film dalam cetakan. Kemudian lepaskan edible film dari dalam cetakan. Kemudian lakukan uji karakterisasi edible film berupa kuat tarik, kuat tekan modulus young dan sifat fisik lain menggunakan alat FG/SPAG 01/2650 Texture Analyser.

2.7 Pengujian *Edible Film*

2.7.1 Kadar Air

Penentuan kadar air menurut Sudarmadji *et al.* (2003) sebagai berikut, sampel seberat 3 gram dimasukkan kedalam cawan alumunium. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 4-6 jam. Setelah itu sampel yang kering ditimbang lalu dihitung berat konstannya dan didapatkan hasil kadar air. Adapun rumus perhitungan kadar air adalah sebagai berikut:

$$\text{Kadar air} = \frac{\text{bobot sampel awal (g)} - \text{bobot sampel akhir (g)}}{\text{bobot sampel (g)}} \times 100\%$$

2.7.2 Transmisi Uap Air

Menurut Amaliya dan Putri (2014), analisa laju transmisi uap air dilakukan dengan cara edible film dipotong berdiameter ± 5 cm dan diletakkan diantara dua wadah (minuman gelas). Wadah 1 diisi air dan wadah 2 diisi dengan slika gel yang telah diketahui beratnya (konstan). Kemudian didiamkan selama 1 jam dan transmisi uap air dihitung dengan rumus :

$$\text{Transmisi uap air} = W/A$$

Dimana : W = perubahan berat

$$A = \text{luas area film (cm}^2\text{)}.$$

2.7.3 Tensile Strength

Tensile strength merupakan nilai hasil pengujian kekuatan (daya tahan) maksimum *film* setelah diberikan gaya tarik agar merenggang sampai putus (Handito, 2011). Menurut Amaliya dan Putri (2014), analisis *tensile strength* dan *elongasi* dilakukan dengan menggunakan alat Imada *Force Measurement* tipe ZP-200N. Dengan mengikuti prosedur kerja alat maka akan mendapatkan data untuk *tensile strength* dan *elongasi edible film*. Dari alat tersebut akan didapatkan data untuk gaya (*force*) yang diperlukan untuk memutuskan *edible film* dan perpanjangan *edible film* sampai *edible film* tersebut putus. Berikut ini adalah rumus untuk menghitung *tensile strength* dan *elongasi edible film*:

$$\text{Tensile strength (N/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Gaya}}{\text{Satuan luas (cm}^2\text{)}}$$

2.7.4 Elongasi

Elongasi merupakan nilai hasil pengujian kemampuan *film* untuk melakukan perpanjangan (elastisitas) (Handito, 2011). Adapun rumus untuk menghitung nilai *elongasi edible film* menurut Amaliya dan Putri (2014), adalah sebagai berikut:

$$\text{Elongasi (\%)} = \frac{\text{Perpanjangan edible film (cm)}}{\text{Panjang awal edible film}} \times 100\%$$

2.7.5 Ketebalan

Pengukuran ketebalan *edible film* diukur dengan menggunakan *hand micrometer* dengan ketelitian 0,01 mm pada beberapa titik, kemudian dirata – rata. Ketebalan *film* dinyatakan dalam satuan *micrometer* (μm). Pengukuran ketebalan digunakan untuk menghitung kekuatan renggang putus Pranoto (2007).

Menurut Huri dan Fithri (2014), uji ketebalan dilakukan dengan menggunakan alat *micrometer* pada 3 tempat yang berbeda kemudian hasil pengukuran dirata-rata sebagai hasil ketebalan *film*. Ketebalan dinyatakan dalam μm sedangkan *micrometer* yang digunakan memiliki ketelitian 0,01 mm.

2.7.6 Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) *Edible Film*

Cuplikan yang akan dianalisis dalam kolom SEM perlu dipersiapkan ydahulu, walaupun telah ada jenis SEM yang tidak memerlukan penyepuhan (*coating*) cuplikan. Tahap persiapan cuplikan, antara lain pelet dipotong menggunakan gergaji intan. Dibersihkan seluruh kandungan air, larutan, dan semua benda yang dapat menguap apabila divakum. Cuplikan dikeringkan pada suhu 60°C minimal 1 jam. Cuplikan non logam harus dilapisi dengan emas tipis (Gunawan dan Citra, 2009).