

## STUDI KARAKTERISTIK PATI SINGKONG UTUH BERBASIS *EDIBLE FILM* DENGAN MODIFIKASI *CROSS-LINKING* ASAM SITRAT

### *Study of Characteristics Whole Cassava Starch Based Edible Film With Citric Acid Cross-Linking Modification*

Kawijia, Windi Atmaka, Sri Lestariana\*

Jurusan Ilmu dan Teknologi Pangan – Fakultas Pertanian – Universitas Negeri Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami No. 36A Ketingan, Surakarta, Jawa Tengah

\*Penulis Korespondensi: email: lestariana.sri@gmail.com

#### ABSTRAK

Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh penggunaan asam sitrat sebagai agen cross-linking terhadap karakteristik dari *edible film* pati singkong utuh. Pati singkong utuh didapat dari ekstraksi pati singkong tanpa proses pengupasan yang akan membuat pekerjaan lebih efisien dan menghasilkan rendemen pati yang lebih banyak. Pembuatan *edible film* dilakukan dengan menggunakan 5 g pati singkong utuh, 2 ml gliserol, dan asam sitrat kristal (0%, 10%, 20%, dan 30% dari berat pati kering). Hasil analisis ANOVA dengan signifikansi 5% menunjukkan penambahan asam sitrat dapat meningkatkan ketebalan dan kelarutan *edible film* serta penurunan laju tranmisi uap air dan pemanjangan. Penambahan asam sitrat 10% akan meningkatkan kuat tarik, pada penambahan 20% dan 30% akan menyebabkan penurunan kuat tarik *edible film*. Pada pengujian FTIR adanya reaksi *cross-linking* pada pembuatan *edible film* dari pati singkong utuh yang menghasilkan gugus ester dapat terbaca pada rentang 1725.4 - 1730.22  $\text{cm}^{-1}$

Kata kunci : Asam Sitrat, *Cross-linking*, *Edible Film*, Pati Singkong Utuh

#### ABSTRACT

*The aim of the research is to study effect of citric acid as cross-linking agent on whole cassava starch based edible films. Whole cassava starch was extracted from cassava without peeling which had more starch content and more efficient. Edible film made from 5 g of whole cassava starch, 2 ml gliserol and citric acid (0%, 10%, 20%, 30% w/w starch). Results of ANOVA analysis with 5% significance shows added citric acid could improved thickness and solubility of edible film, and shows degrease of water vapor tranmission rate and elongation. Whole cassava starch based edible film with 10% citric acid show improved tensile streght, but added 20% and 30% citric acid shows reduction tensile streght. In FT-IR analysis, crosslinking reaction in whole cassava starch based edible films recognized at the peak 1725.4 - 1730.22  $\text{cm}^{-1}$  which demonstrates the existence of an ester group*

Keywords: Whole Cassava Starch, *Edible Film*, Crosslinking, Citric Acid

#### PENDAHULUAN

Pengemasan digunakan untuk melindungi makanan dari interaksi dengan lingkungan yang dapat merusak kualitas dan mengurangi umur simpan produk (Krochta dan de Mulder-Johnson, 1997). Jenis pengemas yang lebih ramah lingkungan dan aman adalah *edible film*. *Edible film* memiliki beberapa keunggulan yaitu murah, dapat diuraikan oleh mikroorganisme dan dapat dimakan (Jaya, 2010). Salah satu bahan pembuatan *edible film* adalah pati.

*Edible film* dari pati bersifat non isotropik, tak beracun, tak berasa, tak berbau, transparan, and biodegradable. *Edible film* dari pati bersifat rapuh. Untuk memperbaiki sifat rapuh dan meningkatkan kelenturan dari *edible film* dapat dilakukan penambahan *plasticizer* (Garcia et al., 2011). Namun *edible film* dan *coating* dari pati memiliki permeabilitas air yang tinggi karena sifat pati yang hidrofilik (Pareta dan Edirisinghe, 2006). Perbaikan sifat hidrofilik dan higroskopis dari pati dapat dilakukan modifikasi kimia seperti *cross-linking* (Menzel et al., 2013). Namun bahan kimia yang biasanya

digunakan sebagai agen *cross-linking* bersifat toksin, mahal, dapat merusak karakteristik film, dan pemanfaatannya untuk bahan biopolimer terbatas (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011; Reddy dan Yiqi, 2010).

Asam sitrat (2-hydroxy-propane-1,2,3-tricarboxylic acid) adalah senyawa asam organik utama yang ada dalam buah jeruk dan nanas yang memiliki satu gugus hidroksil dan tiga gugus karboksil. Asam sitrat merupakan produk hasil metabolisme (siklus krebs) yang tidak beracun (Yang *et al.*, 2004), sehingga aman digunakan untuk tambahan pembuatan bahan mengemas bahan pangan. Reaksi antara gugus karboksil pada asam sitrat dan gugus hidroksil pada pati mampu membentuk ikatan kuat serta dapat mengurangi gugus hidroksil bebas pada pati yang akan membuat pati bersifat lebih hidrofobik (Thiebaud *et al.*, 1997). Struktur multikarboksil yang dimiliki asam sitrat memungkinkan asam sitrat memiliki fungsi yang berbeda seperti menjadi agen *cross-linking*, agen hidrolitik serta menjadi *plasticizers* (jika jumlahnya berlebihan) (Shi *et al.*, 2007; Garcia *et al.*, 2011). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh penggunaan asam sitrat sebagai agen *cross-linking* terhadap karakteristik *edible film* dari pati singkong utuh.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah singkong varietas jalaktuwo, pati singkong utuh, *plasticizers* (gliserol), akuades, asam sitrat, silica gel, dan natrium klorida.

### Alat

Alat yang digunakan dalam pembuatan pati singkong utuh adalah mesin parut, kain saring, mesin press, ayakan, *cabinet dryer*. Alat yang digunakan untuk pembuatan *edible film* adalah gelas ukur, beaker glass, *hot plate*, timbangan analitik, pipet volume, pro pipet, *magnetic stirrer*, termometer, nampan plastik berukuran 16x24 cm, dan *cabinet dryer*. Alat yang digunakan dalam pengujian adalah *beaker glass*, pengaduk, timbangan analitik, oven, desikator, kertas saring, corong, *stopwatch*, toples, higrometer, cawan WVTR, Micrometer Krisbow 0.01 mm, *Texture Analyzer* tipe Llyod TAPlus, Spektrofotometer FTIR tipe FT-IR-8201 PC.

## Metode

### Pembuatan Pati Singkong Utuh

Singkong varietas Jalaktuwo yang digunakan dipilih yang memiliki ukuran antara 15 - 100 cm dan berat 0.5 - 2.0 kg. Pati singkong utuh didapat dari ekstraksi pati singkong tanpa proses pengupasan hanya dilakukan penghilangan kulit gabus. Pembuatan pati dilakukan dengan prinsip pemisahan pati dari sel-sel parenkim umbi singkong dengan cara pamarutan, pengepressan, pengendapan selama 12 jam dengan perbandingan pati:air sebesar 1:4, pengeringan dengan *cabinet dryer* dengan suhu 60 °C selama 5 jam atau hingga didapat kadar air  $\leq 14\%$ .

### Pembuatan *Edible Film*

Proses pembuatan *edible film* diawali dengan melarutkan 5 g pati singkong dalam 100 ml akuades, kemudian ditambahkan gliserol 2 ml dan asam sitrat (0%, 10%, 20%, dan 30% dari berat pati kering (b/b)). Larutan tersebut dipanaskan sampai suhu 90 °C atau sampai larutan tergelatinisasi dan dipertahankan selama 30 menit. Larutan didinginkan pada suhu ruang hingga suhu 50 °C dan dilakukan pencetakan pada nampan ukuran 16x24 cm. Selanjutnya dilakukan pengeringan pada suhu 70 °C selama 12 jam menggunakan *cabinet dryer* yang dipasangi rak kaca.

### Uji Kadar Air

Botol timbang yang akan digunakan dikeringkan dalam oven selama 15 menit, lalu dinginkan dalam desikator selama 15 menit. Berat botol timbang kosong sebagai berat botol timbang awal (b). Selanjutnya, pati singkong utuh ditimbang sebanyak 2 g (c), kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C selama 2 jam, kemudian dilakukan penimbangan botol timbang dan sampel hingga berat konstan (a).

$$KA = \frac{a-b}{c} \times 100\% \text{ (wb)} \dots\dots\dots(1)$$

### Uji Ketebalan

Ketebalan film diukur pada lima titik yaitu pada pojok kanan atas, pojok kanan bawah, pojok kiri atas, pojok kiri bawah, dan tengah menggunakan mikrometer dan dihitung ketebalan rata-rata (McHugh *et al.*, 1993).

### Uji Laju Transmisi Uap Air

Silica gel sebanyak 10 g dimasukkan dalam cawan WVTR dan kemudian direkatkan menggunakan *edible film*. Cawan WVTR ditempatkan dalam toples tertutup (RH 70%) yang didalamnya terdapat larutan NaCl 27%. Cawan WVTR akan ditimbang setiap 1 jam selama 8 jam. Data yang diperoleh dibuat persamaan regresi linearnya. Untuk memperoleh laju tranmisi uap air, hasil yang diperoleh dimasukkan dalam Persamaan 2 (Gontard *et al.*, 1993).

$$WVTR = \frac{\text{slope kenaikan berat cawan } \left(\frac{g}{\text{jam}}\right)}{\text{luas permukaan film } (m^2)} \dots(2)$$

### Uji Kelarutan

*Edible film* sebanyak 500 mg dikeringkan selama 2 jam dalam oven menggunakan suhu 105 °C. *Edible film* ditimbang beratnya kemudian dimasukkan ke dalam akuades 50 ml dan didiamkan selama 24 jam dengan pengadukan secara berkala. Film dipisahkan dari akuades kemudian dikeringkan kembali selama 6 jam dalam oven menggunakan suhu 105 °C. Persen kelarutan dihitung dengan menggunakan Persamaan 3 (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

$$\text{kelarutan} = \frac{\text{berat awal}-\text{berat akhir}}{\text{berat awal}} \times 100\% \dots(3)$$

### Uji Kuat tarik dan Pemanjangan

Pengujian kuat tarik dan pemanjangan *edible film* diukur menggunakan *Texture analyzer* Llyod TAPlus. *Edible film* dipotong dengan ukuran panjang 20 cm dan lebar 1 cm dan dipasang pada alat. Data yang dihasilkan akan dimunculkan dalam program Llyod instrument's.

$$\text{kuat tarik } (N/m^2) = \frac{\text{load at maximum } (kgf) \times 9.80665}{\text{Area } (m^2)} \dots(4)$$

$$\text{pemanjangan} = \frac{\text{kuat tarik}}{\text{Modulus young}} \dots\dots\dots(5)$$

### Uji FT-IR (Fourier Transform Infrared)

Pengujian FT-IR digunakan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terjadi. Pengujian menggunakan spektro-

fotometer FTIR tipe FT-IR-8201 PC. Data yang dihasilkan ditampilkan dalam bentuk grafik.

### Rancangan Percobaan

Rancangan percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan satu faktor, yaitu kadar penambahan asam sitrat. Variasi konsentrasi asam sitrat yang digunakan adalah 0%, 10%, 20%, 30% (b/b dari berat pati kering) dengan tiga kali pengulangan sampel dan dua kali analisis tiap sampel.

### Analisis Data

Data yang diperoleh akan dianalisis menggunakan *one way* ANOVA pada taraf signifikan 5%. Jika terdapat beda nyata akan dilanjutkan menggunakan uji DMRT (*Duncan's Multiple Range Test*) pada taraf signifikan 5%.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakteristik Pati Singkong Utuh

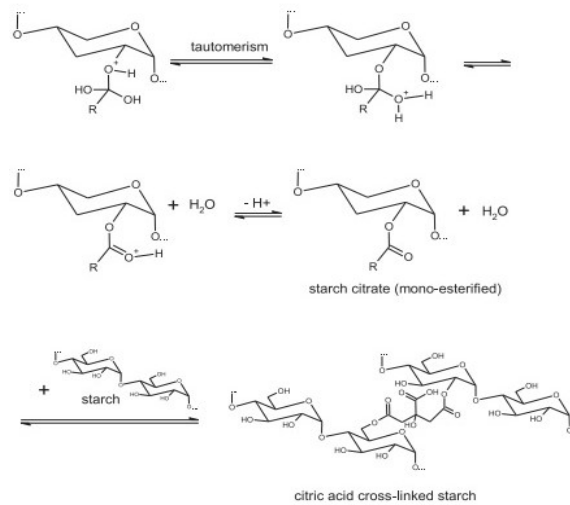
Pada pembuatan *edible film* digunakan pati singkong utuh. Singkong terdiri dari tiga bagian utama yaitu kulit bagian luar (kulit gabus/periderma), kulit bagian dalam (korteks) dan daging singkong (parenkima). Pati singkong utuh diambil dari bagian kulit (korteks) dan daging singkong (parenkima). Pengupasan dilakukan hanya pada kulit bagian luar (kulit gabus) yang akan membuat pekerjaan lebih efisien dan menghasilkan rendemen pati yang lebih banyak (Onwueme, 1978; Nuwamanya *et al.*, 2012; Chavarriaga-Aguirre *et al.*, 2016; Šárka *et al.*, 2017).

Pati tersusun dari amilopektin (poly- $\alpha$ -1,4-D-glukopiranosida dan  $\alpha$ -1,6 -D-glukopiranosida dan amilosa (poly- $\alpha$ -1,4-D-glukopiranosida) yang terdiri dari dua gugus fungsional yaitu gugus hidroksil (-OH) dan ikatan eter (C-O-C) (Vroman dan Tighzert, 2009). Tingginya kandungan amilopektin dalam Pati singkong yaitu 83% menyebabkan pati memiliki sifat mirip amilopektin yaitu sangat jernih, tidak mudah menggumpal, memiliki daya pemekat yang tinggi, tidak mudah pecah, dan suhu gelatinisasi rendah (Onwueme, 1978; Tjokroadikoesoemo, 1986; Laohaphatanaleart *et al.*, 2010; Jaiswal dan Chibbar, 2017; Tan *et al.*, 2017). Namun pati

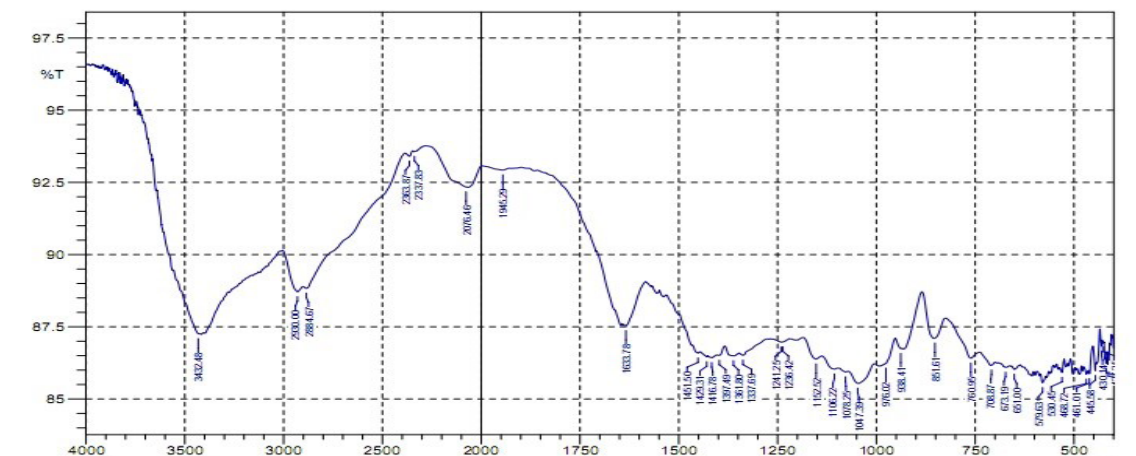
Tabel 1. Pengaruh penambahan asam sitrat terhadap karakteristik *edible film*

Konsentrasi asam sitrat	Ketebalan (mm)	Laju tranmisi uap air (g/jam m <sup>2</sup> )	Kelarutan (%)	Kuat tarik (MPa)	Pemanjangan (%)
0%	0.1017 <sup>a</sup>	11.4877 <sup>c</sup>	36.8867 <sup>a</sup>	0.1275 <sup>a</sup>	145.9899 <sup>b</sup>
10%	0.1275 <sup>b</sup>	10.7232 <sup>bc</sup>	41.4633 <sup>a</sup>	0.9007 <sup>c</sup>	25.0967 <sup>a</sup>
20%	0.1475 <sup>c</sup>	9.3723 <sup>a</sup>	50.3733 <sup>b</sup>	0.5316 <sup>b</sup>	21.8702 <sup>a</sup>
30%	0.1812 <sup>d</sup>	9.9591 <sup>ab</sup>	62.8917 <sup>c</sup>	0.2626 <sup>a</sup>	28.8747 <sup>a</sup>

Keterangan: notasi huruf yang berbeda pada satu kolom yang sama menunjukkan beda nyata pada taraf  $\alpha=0.05$  dengan DMRT

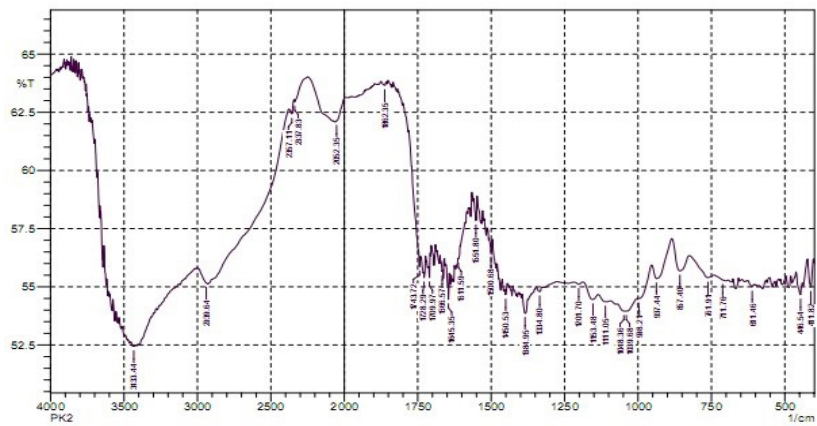


Gambar 1. Skema reaksi esterifikasi asam sitrat dan pati pada pembuatan *edible film* (Olsson *et al.*, 2013)

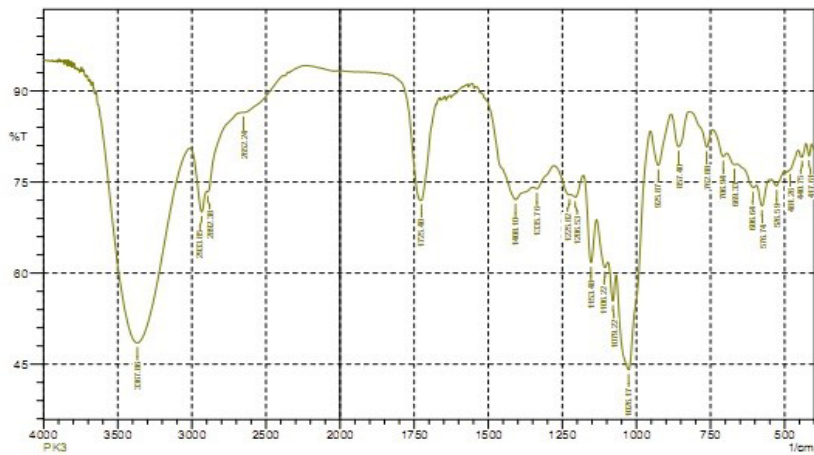


Gambar 2. Hasil uji FT-IR *edible film* dengan penambahan asam sitrat 0%

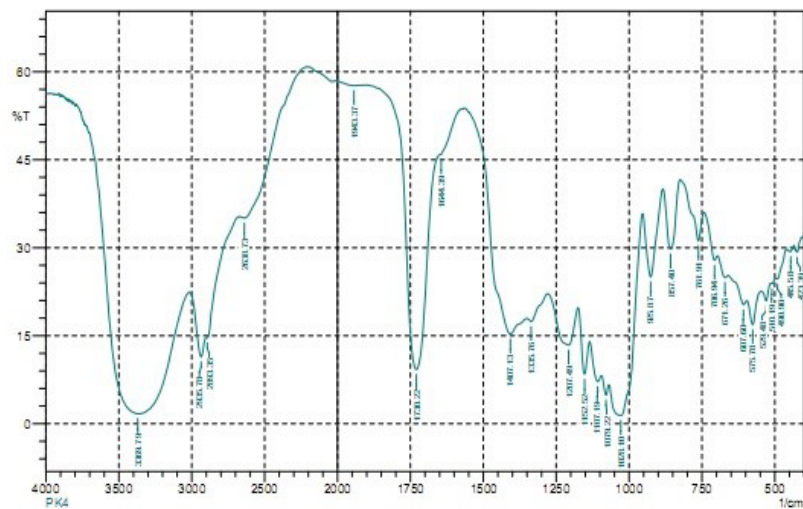




Gambar 3. Hasil uji FT-IR *edible film* dengan penambahan asam sitrat 10%



Gambar 4. Hasil uji FT-IR *edible film* dengan penambahan asam sitrat 20%



Gambar 5. Hasil uji FT-IR *edible film* dengan penambahan asam sitrat 30%

singkong memiliki kelemahan yaitu sangat kohesif, viskositas tinggi, serta mudah rusak karena perlakuan panas dan asam (Tjokroadikoesoemo, 1986).

Singkong yang digunakan merupakan singkong varietas jalaktuwo. Kandungan pati singkong utuh dari singkong varietas jalaktuwo sebesar 26.66% (berat basah). Kandungan pati dari umbi singkong utuh (korteks dan parenkima) sebesar 20-36% pati berat basah atau 77% pati berat kering (Alves, 2017; Ogbo dan Okafor, 2015; Charles *et al.*, 2016; Luchese *et al.*, 2017).

Menurut Onwueme (1978) pati yang berkualitas baik berwarna putih dengan kadar air 10-13.5%. Kadar air pada pati menunjukkan kandungan air dalam pati, semakin banyak air dalam pati menunjukkan semakin sedikit padatan kering dalam pati (Akpa *et al.*, 2012). Kadar air dari pati singkong utuh sebesar 9.32%. Bila kadar air lebih dari 14%, maka pati dikhawatirkan dapat menjadi tempat pertumbuhan mikroorganisme yang dapat menyebabkan bau dan *off flavour* pada pati (Akpa *et al.*, 2012).

#### **Karakteristik *Edible Film* Ketebalan**

Data yang diperoleh dari penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1. Ketebalan *edible film* tertinggi diperoleh pada penambahan asam sitrat dengan konsentrasi 30% sebesar 0.1812 mm. Hal ini sesuai dengan Skurtys *et al.* (2010) bahwa ketebalan *edible film* tidak lebih dari 0.25 mm, jika ketebalan lebih dari 0.25 disebut lembaran.

Penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh berpengaruh secara signifikan ( $\rho=0.05$ ) terhadap peningkatan ketebalan *edible film*. Hasil uji statistik menggunakan DMRT ( $\alpha=0.05$ ) menunjukkan adanya beda nyata ketebalan pada variasi konsentrasi asam sitrat yang digunakan. Menurut Santoso *et al.* (2013) hal ini dikarenakan semakin tinggi konsentrasi asam sitrat yang digunakan akan meningkatkan total padatan terlarut yang akan meningkatkan ketebalan *edible film* yang dihasilkan. Hal ini dapat disebabkan karena jumlah asam sitrat yang bereaksi dengan pati jumlahnya terbatas. Sisa asam sitrat yang tidak bereaksi dengan pati akan menambah total padatan terlarut dari *edible film*.

#### **Laju Transmisi Uap Air**

Pada penelitian ini laju transmisi uap air terendah sebesar 9.3723 g/jam m<sup>2</sup>. Hasil penelitian ini masih menunjukkan nilai laju transmisi uap air yang lebih tinggi dari penelitian Harris (2001) yang menggunakan pati singkong, gliserol 3%, CMC 1%, dan lilin lebah yaitu sebesar 8.79 g/jam m<sup>2</sup>. Data hasil pengujian ANOVA menunjukkan adanya pengaruh secara signifikan ( $\rho=0.05$ ) penambahan asam sitrat terhadap penurunan laju transmisi uap air *edible film*. Menurut Gutiérrez *et al.* (2015) kemampuan permeabilitas *edible film* dapat dipengaruhi karena ketebalan *edible film*. Semakin tebal *edible film* akan meningkatkan kemampuan permeabilitas *edible film* yang berarti akan menurunkan laju transmisi uap air. Penambahan asam sitrat 10% dan 20% menyebabkan terjadinya penurunan laju transmisi uap air. Pada penambahan asam sitrat dari 20% ke 30% terjadi peningkatan ketebalan tetapi menunjukkan kenaikan laju transmisi uap air. Hal ini menunjukkan laju transmisi uap air tidak hanya dipengaruhi ketebalan tetapi juga kandungan yang dimiliki *edible film* itu sendiri. Pada singkong utuh selain kandungan pati juga mengandung holoselulosa yang terdapat pada kulit singkong (Aripin *et al.*, 2013; Bayitse *et al.*, 2015).

Menurut Olivato *et al.* (2012) penurunan permeabilitas uap air diakibatkan karena adanya pengurangan gerakan rantai polimer yang menyebabkan sulitnya difusi air melalui *edible film*. Menurut Ghanbarzadeh *et al.* (2011) pada batasan tertentu penambahan asam sitrat dapat menyebabkan penurunan permeabilitas uap air karena gugus hidroksil yang bersifat hidrofilik digantikan dengan gugus ester yang bersifat hidrofobik. Jika konsentrasi asam sitrat yang digunakan sudah melebihi batasan dapat menyebabkan terbentuknya jarak antar ikatan karena adanya sisa molekul asam sitrat diantara rantai polimer yang mempermudah difusi uap air melalui film yang dapat mempercepat transmisi uap air. Menurut Olivato *et al.* (2012) kenaikan permeabilitas uap air terjadi karena adanya reaksi hidrolitik yang menyebabkan gerakan molekul pada *edible film* yang menjadi lebih cepat sehingga *edible film* lebih permeable dengan air.

#### **Kelarutan**

Penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh ber-

pengaruh secara signifikan ( $\rho=0.05$ ) terhadap peningkatan kelarutan *edible film*. Hal ini sesuai dengan Zuraida *et al.* (2012) yang menyatakan penambahan asam sitrat akan meningkatkan kelarutan pati. Menurut Olivato *et al.* (2012) peningkatan persen kelarutan karena penggunaan asam organik seperti asam sitrat yang dapat menghidrolisis pati saat proses pembuatan *edible film* dan adanya asam bebas dalam *edible film* yang mudah larut dalam air menambah persentase berat *edible film* yang hilang dalam air.

Pada Ghanbarzadeh *et al.* (2011) penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* dari pati jagung hingga konsentrasi 10% mampu menurunkan kelarutan *edible film*, namun pada penambahan lebih dari 10% terjadi peningkatan kelarutan *edible film*. Hal ini disebabkan karena konsentrasi asam sitrat yang berlebih yang menyebabkan sulit terjadi interaksi asam sitrat dengan molekul pati. Selain itu, terjadinya interaksi dengan air dapat mengganggu ikatan yang terbentuk antara asam sitrat dengan molekul pati yang dapat mengurangi kestabilan molekul pati dan menyebabkan terjadinya peningkatan kelarutan *edible film*. Pada penelitian Menzel *et al.* (2013) penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* dari pati kentang hingga konsentrasi 30% menyebabkan penurunan kelarutan *edible film*.

#### Kuat tarik

Penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh pengaruh secara signifikan ( $\rho=0.05$ ) terhadap kuat tarik *edible film*. Hasil kuat tarik *edible film* pati singkong utuh penambahan asam sitrat 0% sebesar 0.1275 MPa. Pada Yuniter (2016) pada pembuatan *edible film* menggunakan pati komersil dengan penambahan gliserol 40% menghasilkan kuat tarik sebesar 0.1088 MPa. Kisaran kuat tarik *edible film* pati singkong utuh dengan penambahan asam sitrat (10-30% b/b) antara 0.2626-0.9007 (MPa). *Edible film* dari pati singkong utuh dengan penambahan asam sitrat memiliki kualitas kurang baik, karena menurut Krochta dan de Mulder-Johnson (1997) *edible film* yang layak memiliki kuat tarik antara 10-100 MPa. Rendahnya nilai kuat tarik yang dihasilkan dapat dikarenakan bahan yang terkandung dalam *edible film* dapat menyebabkan sulitnya terjadi perpindahan posisi antar molekul (Warkoyo *et al.*, 2014).

Pada Tabel 1 menunjukkan adanya kenaikan nilai kuat tarik pada penambahan asam sitrat 10% yang diikuti penurunan nilai kuat tarik pada penambahan asam sitrat lebih dari 20%. Pada umumnya seiring dengan tingginya konsentrasi asam sitrat yang ditambahkan akan semakin meningkatkan kuat tarik dari *edible film* (Shi *et al.*, 2008). Menurut Olivato *et al.* (2012) dan Ghanbarzadeh *et al.* (2011) adanya gugus baru (gugus karboksil dan ester) dalam film yang berikatan dengan gugus hidroksil dalam pati akan mampu meningkatkan kekompakan molekul polimer yang akan meningkatkan kuat tarik *edible film*. Pada batasan tertentu penambahan asam sitrat akan menurunkan nilai kuat tarik karena sisa asam sitrat pada larutan *edible film* dapat mengurangi interaksi antarmolekul pati dan dapat berperan sebagai *plasticizer* (Ghanbarzadeh *et al.*, 2011).

Padahal agen *cross-linking* dan *plasticizer* akan memberi efek yang berbeda terhadap karakteristik mekanik (kuat tarik dan pemanjangan) *edible film* yang dihasilkan. Sebagai *plasticizer* asam sitrat akan mengurangi interaksi antar-molekul yang dapat menurunkan kuat tarik *edible film* (Shi *et al.*, 2008; Azeredo *et al.*, 2015).

#### Pemanjangan

Pemanjangan *edible film* tanpa penambahan asam sitrat (konsentrasi 0%) sebesar 145.9899%. Kisaran pemanjangan *edible film* dengan penambahan asam sitrat (10-30%) sebesar 21.87-28.87%. Hasil penelitian ini hampir sama dengan penelitian Garcia *et al.* (2011) yang menyatakan perpanjangan *edible film* dari pati singkong dengan penambahan gliserol, asam sitrat, dan PBAT berkisar antara 8.61-23.63%. *Edible film* dengan penambahan asam sitrat ini masih dianggap layak karena memiliki pemanjangan antara 10-50% (Krochta dan de Mulder-Johnson, 1997).

Penambahan asam sitrat pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh berpengaruh secara signifikan ( $\rho=0.05$ ) terhadap penurunan pemanjangan *edible film*. Menurut Olivato *et al.* (2012) sebagai agen *cross-linking* asam sitrat akan membentuk ikatan hidrogen antarmolekul yang memunculkan gugus ester. Menurut Ghanbarzadeh *et al.* (2011) penurunan persen perpanjangan diakibatkan karena jumlah asam sitrat yang berlebih, residu dari asam sitrat dapat melemahkan struktur pembentuk film sehingga *edible film* menjadi rapuh.

### Uji FT-IR (*Fourier Transform Infrared*)

Pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh digunakan asam sitrat yang diharapkan dapat menjadi agen *cross-linking*. Untuk dapat mengetahui adanya reaksi *cross-linking* yang terjadi dapat dilakukan analisa menggunakan metode FT-IR untuk mengidentifikasi adanya pergeseran dan perluasan rantai gugus yang terjadi pada campuran polimer (Zuraida *et al.*, 2012). Penambahan *plasticizers* seperti gliserol tidak akan memunculkan puncak baru yang berarti tidak terjadi penambahan gugus baru (Yulianti dan Ginting, 2012). Penambahan asam sitrat akan memunculkan gugus baru yaitu gugus ester (Shi *et al.*, 2007).

Pembacaan gugus ester yang terbentuk dari ikatan gugus karboksil dari asam sitrat dengan gugus hidroksil dari pati yang terdapat pada pengujian FT-IR dapat menunjukkan penambahan asam sitrat sebagai agen *cross-linking* mampu membentuk reaksi *cross-linking*. Gugus karboksil pada asam sitrat yang merupakan kelompok senyawa ester dapat terbaca pada cakupan gelombang 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  (Garcia *et al.*, 2011). Pada Shi *et al.* (2007) terbentuknya gugus ester dapat dibaca pada *peak* 1729  $\text{cm}^{-1}$ . Pada Garcia *et al.* (2011) gugus ester dapat dibaca pada *peak* 1726  $\text{cm}^{-1}$  dan 1728  $\text{cm}^{-1}$ .

Reaksi pembentukan gugus ester akibat reaksi esterifikasi dari asam sitrat dan pati dapat dilihat pada Gambar 1. Pada penambahan asam sitrat 0% cakupan gelombang 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$  tidak terbaca karena tidak ada penambahan senyawa yang mengandung gugus karboksil dan tidak muncul gugus baru yaitu gugus ester. Tetapi pada penambahan asam sitrat 0% terbentuk puncak pada gelombang 1633.78 yang menunjukkan adanya ikatan OH dari air (Pop *et al.*, 2013). Pada penambahan asam sitrat 10% gugus ester terbaca pada tiga *peak* 1709.97  $\text{cm}^{-1}$ ; 1728.29  $\text{cm}^{-1}$ ; dan 1743.72  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas 55.40; 55.66; dan 55.87. Menurut Shi *et al.* (2007) gugus ester dari asam sitrat dapat dibaca pada *peak* 1729  $\text{cm}^{-1}$ . Menurut Garcia *et al.* (2011) gugus ester dari asam sitrat dapat dibaca pada *peak* 1726  $\text{cm}^{-1}$  dan 1728  $\text{cm}^{-1}$ . *Peak* dari penambahan asam sitrat 10% yang mendekati *peak* gugus ester dari pati dan asam sitrat adalah *peak* 1728.29  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada penambahan 20% dan 30% gugus karboksil terbaca pada *peak* 1725.4  $\text{cm}^{-1}$  dan 1730.22  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas 72.01 dan 9.24.

Pada Penelitian ini gugus karboksil dapat terbaca pada rentang *peak* 1725.4 – 1730.22  $\text{cm}^{-1}$ . Pada pembacaan gugus karboksil yang merupakan kelompok senyawa ester yang terbentuk menunjukkan frekuensi gelombang yang tidak sama. Menurut Da Róz *et al.* (2011) frekuensi gelombang yang bervariasi menunjukkan bahwa modifikasi tidak dapat dilakukan menggunakan senyawa fungsional karena tidak akan terbaca saat pengujian FT-IR. Semakin banyak konsentrasi penambahan asam sitrat menunjukkan intensitas penyerapan yang semakin kuat dan terjadi peningkatan area penyerapan gugus karboksil. Intensitas serapan yang semakin lebar dan kuat menunjukkan adanya pengaruh gugus karboksil yang terdapat pada asam sitrat terhadap *edible film* yang dihasilkan (Setiani *et al.*, 2013).

### SIMPULAN

Pada pembuatan *edible film* pati singkong utuh dengan penambahan asam sitrat (0%, 10%, 20%, 30% dari berat pati), akan terjadi reaksi *cross-linking* karena reaksi esterifikasi dari gugus karboksil pada asam sitrat dengan gugus hidroksil pada pati singkong utuh yang membentuk gugus baru yang terbaca pada rentang *peak* 1725.4 – 1730.22  $\text{cm}^{-1}$ . Penambahan asam sitrat dapat berpengaruh terhadap peningkatan ketebalan dan kelarutan *edible film* serta penurunan laju tranmisi uap air dan pemanjangan. Penambahan asam sitrat 10% akan meningkatkan kuat tarik, pada penambahan 20% dan 30% akan menyebabkan penurunan kuat tarik *edible film*.

### DAFTAR PUSTAKA

- Akpa, Gunorubon, J, Dagde, K, K. 2012. Modification of cassava starch for industrial uses. *IJET*. 2(6):913-919
- Aripin, A, M, Kassim, A, S, M, Daud, Z, Hatta, M, Z, M. 2013. Cassava Peels for Alternative Fibre in Pulp and Paper Industry: Chemical Properties and Morphology Characterization. *International Journal of Integrated Engineering*. 5(1):30-33
- Alves, AGC. 2017. Cassava botany and physiology. Dilihat 20 Juli 2017. <[http://ciat-library.ciat.cgiar.org/Articulos\\_Ciat/cabi\\_08ch5.pdf](http://ciat-library.ciat.cgiar.org/Articulos_Ciat/cabi_08ch5.pdf)>



- Azeredo, H, M, C, Vrettou, C, K, Moates, G, K, Wellner, N, Cross, K, Pereira, P, H, F, Waldron, K, W. 2015. Wheat Straw hemicellulose films as affected by citric acid. *Food Hydrocolloids*. 50:1- 6
- Bayitse, R, Hou, X, Bjerre, A, B, Saalia, F, K. 2015. Optimisation of enzymatic hydrolysis of cassava peel to produce fermentable sugars. *AMB*. 5(60):1-7
- Charles, A, L, Cato, K, Chi Huang, T, Ho Chang, Y, Ciou, J, Y, Sheng Chang J, Lin, H, H. 2016. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches. *Food Hydrocolloids*. 53:187-191
- Chavarriaga-Aguirre, P, Brand, A, Medina, A, Prías, M, Escobar, R, Martínez, J, Díaz, P, López, C, Roca, W, R, Tohme, J. 2016. The potential of using biotechnology to improve cassava: a review. *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*. 52(5):461-478
- Da Róz, A, L, Zambon, M, D, Curvelo, A, A, S, Carvalho, A, J, F. 2011. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: the effect of molar mass on thermal and mechanical properties. *Industrial Crops and Products*. 33(1):152-157
- Garcia, P, S, Grossmann, M, V, E, Yamashita, F, Mali, S, Antonia, L, H, D, Barreto, J, B. 2011. Citric Acid as Multifunctional Agent in Blowing Films of Starch/PBAT. *Química Nova*. 34(9):1507-1510
- Ghanbarzadeh, B, Almasi, H, Entezami, A, A. 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*. 33(1):229-235
- Gontard, N, Guilbert, S, Cuq, J, L. 1993. Water and glyserol as plasticizer affect mechanical and water barrier properties at an edible wheat gluten film. *Journal Food Science*. 58 (1): 206-211
- Gutiérrez, T, J, Tapia, M, S, Pérez, E, Lucía, F. 2015. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch. *Food Hydrocolloids*. 45:211-217
- Harris, H. 2001. Kemungkinan penggunaan *edible film* dari pati tapioka sebagai pengemas lempuk. *Jurnal Ilmu-ilmu Pertanian Indonesia*. 3(2): 99-106
- Jaiswal, S, Chibbar, R, N. 2017. Amylopectin small chain glucans form structure fingerprint that determines botanical origin of starch. *Carbohydrate Polymers*. 158:112-123
- Jaya, D. 2010. Pembuatan *edible film* dari tepung jagung. *Eksergi*. 10(2)
- Krochta, J, M, de Mulder-Johnson, C. 1997. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food. Tech*. 51(2)
- Laohaphatanaleart, K, Piyachomkwan, K, Sriroth, K, Bertoft, E. 2010. The fine structure of cassava starch amylopectin: Part 1: Organization of clusters. *International Journal of Biological Macromolecules*. 47(3):317-324
- Luchese, C, L, Spada, J, C, Tessaro, I, C. 2017. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. *Industrial Crops and Products*. 109:619-626
- McHugh, T, H, Avena-Bustillos, R, Krochta, J, M. 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*. 58(4):899-903
- Menzel, C, Olsson, E, Pliveric, T, S, Andersson, R, Johansson, C, Kuktaite, R, Järnström, L, Koch K. 2013. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. *Carbohydr. Polym.* 96(1):270-276
- Nuwamanya, E, Chiwona-Karlton, L, Kawuki, R, S, Baguma, Y. 2012. Bio-Ethanol production from non-food parts of cassava (*Manihot esculenta Crantz*). *Ambio*. 41(3):262-270
- Ogbo, F, C, Okafor, E, N. 2015. The resistant starch content of some cassava based Nigerian foods. *Nigerian Food Journal*. 33(1):29-34
- Olivato, J, B, Grossmann, M, V, E, Bilck, A, P, Yamashita, F. 2012. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. *Carbohydrate Polymers*. 90(1):159-164
- Olsson, E, Menzel, C, Johansson, C, Andersson, R, Koch, K, Järnström, L. 2013. The Effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. *Carbohydr. Polym.* 98(2):1505-1513
- Onwueme, IC. 1978. *The Tropical Tuber Crops*. John Wiley and Sons Ltd, New York

- Pareta, R, Edirisinghe, M, J. 2006. A novel method for the preparation of starch films and coatings. *Carbohydrate Polym.* 63:425-431
- Pop, C, Apostu, S, Rotar, A, M, Semeniuc, C, A, Sindic, M, Mabon, N. 2013. FTIR spectroscopic characterization of a new biofilm obtained from kefiran. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies.* 19(2):157-159
- Reddy, N, Yiqi, Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry.* 118(3):702-711
- Santoso, B, Herpandi, Pitayati, P, A, Pambayun, R. 2013. Pemanfaatan karagenan dan *gum arabic* sebagai *edible film* berbasis hidrokoloid. *AGRITECH.* 33(2):
- Šárka, E, Dvořáček, V. 2017. New processing and applications of waxy starch (a review). *Journal of Food Engineering.* 206:77-87
- Setiani, W, Sudiarti, T, Rahmidar, L. 2013. Preparasi dan karakterisasi *edible film* dari poliblend pati sukun-kitosan. *Jurnal Kimia Valensi.* 3(2):100-109
- Shi, R, Bi, J, Zhang, Z, Zhu, A, Chen, D, Zhou, X, Zhang, L, Tian, W. 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers.* 74:763-770
- Shi, R, Zhang, Z, Liu, Q, Han, Y, Zhang, L, Chen, D, Tian, W. 2007. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers.* 68:748-755
- Skurtys O, Acevedo C, Pedreschi F, Enrione, J, Osorio F, Aguilera JM. 2010. *Food Hydrocolloid: Edible films and Coatings.* Nova Science Publishers
- Tan, X, Gu, B, Li, X, Xie, C, Chen, L, Zhang, B. 2017. Effect of growth period on the multi-scale structure and physico-chemical properties of cassava starch. *International Journal of Biological Macromolecules.* 101:9-15
- Thiebaut, S, Aburto, J, Alric, I, Borredon, E, Bikiaris, D, Prinos, J, Panayiotou, C. 1997. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. *Journal of Applied Polymer.* 65(4):705-721
- Tjokroadikoesoemo, S. 1986. *HFS dan Industri Ubi Kayu Lainnya.* Gramedia, Jakarta
- Vroman, I, Tighzert, L. 2009. Biodegradable Polymers. *Materials.* 2:307-344
- Warkoyo, Rahardjo, B, Marseno, D, W, Karyadi, J, N, W. 2014. Sifat fisik, mekanik dan barrier *edible film* berbasis pati umbi kimpul (*Xanthosoma sagittifolium*) yang diinkorporasi dengan kalium sorbat. *AGRITECH.* 34(1):72-81
- Yang, J, Webb, A, R, Ameer, A, G. 2004. Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering. *Advanced Materials.* 16(6):511-516
- Yulianti, R, Ginting, E. 2012. Perbedaan karakteristik fisik *edible film* dari umbi-umbian yang dibuat dengan penambahan *plasticizer*. *Jurnal Penelitian Pertanian Tanaman Pangan.* 31(2):131-136
- Yuniter, K, K. 2016. Pengaruh Oleoresin Daun kayu Manis (*Cinnamomun burmanii*) Tiga Tahap Terhadap Karakteristik *Edible Film* Tapioka dan Kualitas Daging Sapi Segar. Skripsi. Universitas Sebelas Maret. Surakarta
- Zuraida, A, Yusliza, Y, Anuar, H, Mohd Khairul Muhaimin, R. 2012. The effect of water and citric acid on sago starch bio-plastics. *International Food Research Journal.* 19(2):715-719