

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang Masalah

Kemasan makanan merupakan komponen penting dari teknologi pangan yang berhubungan dengan perlindungan dan pengawetan beragam produk pangan. Kemasan makanan melindungi makanan dari kontaminasi secara kimia, fisika, dan biologis. Bahan kemasan makanan harus bisa mencegah pertukaran gas, uap air (kelembaban), aroma, dan lemak dari lingkungan luar (Kumar, N. dkk., 2023). Selain itu, bahan kemasan sebaiknya bersifat antibakteri untuk melindungi dan mencegah hilangnya senyawa yang diinginkan seperti rasa dan tekstur (Chawla, R. dkk., 2021). Saat ini, produk berbasis minyak bumi seperti poliester, polistirena, polietilena, dan polipropilena merupakan bahan yang paling banyak digunakan sebagai bahan kemasan makanan karena sifatnya yang baik antara lain antara lain fleksibel, kuat, ringan, transparan, dapat dikombinasikan dengan produk lain, tidak korosif serta harga yang relatif murah (Alamri dkk., 2021). Akan tetapi, penggunaan polimer berbasis minyak bumi menyebabkan dampak negatif terutama terhadap lingkungan karena tidak dapat didaur ulang (*nondegradable*). Selain itu, migrasi monomer dari polimer berbasis minyak bumi ke makanan karena berbagai faktor akan menimbulkan pengaruh yang buruk bagi kesehatan (Alamri dkk., 2021), (Etxabide dkk., 2022), (Muncke, 2021).

Penelitian dan pengembangan bahan kemasan makanan yang ramah lingkungan dan tidak toksik menjadi alternatif yang menjanjikan saat ini. Penggunaan biopolimer sebagai bahan kemasan makanan menjadi fokus perhatian saat ini sebagai alternatif pengganti polimer berbasis minyak bumi. Biopolimer bersifat *biodegradable* dan tidak beracun. Beberapa biopolimer protein dan karbohidrat prospektif digunakan untuk industri kemasan makanan antara gelatin, *soy protein*, *whey protein*, kolagen, selulosa, pati, karagenan, pektin, alginat, dan kitosan (Perera dkk., 2023).

Kitosan menjadi salah satu biopolimer yang menarik minat besar dalam beberapa tahun terakhir. Kitosan adalah salah satu polisakarida alami yang

memiliki kelimpahan terbanyak di alam dan tersedia secara komersial dengan harga yang relatif murah. Kitosan dihasilkan dari produk samping makanan terutama didapatkan dengan mengolah kitin. Kitin dapat diperoleh dari berbagai sumber terbarukan, terutama limbah dari industri makanan laut berupa cangkang udang dan krustasea lainnya (Priyadarshi & Rhim, 2020). Kitosan telah terbukti tidak beracun, dapat terurai secara hayati (*biodegradable*), biofungsional, dan biokompatibel serta memiliki sifat antimikroba, antijamur, dan pengkelat logam. Selain itu, sifat kitosan yang mampu membentuk film telah dikembangkan aplikasinya terutama di industri makanan, biomedis, dan kimia (Piekarska dkk., 2023).

Film kitosan telah digunakan sebagai kemasan berbagai makanan seperti produk hasil perikanan, daging, buah-buahan, dan sayuran (Barik dkk., 2024), (Teixeira-Costa & Andrade, 2021). Film kitosan memiliki karakteristik yang baik sebagai kemasan makanan seperti kemampuan penghalang terhadap gas, kelembababan, dan radiasi ultraviolet (Shi dkk., 2024). Selain itu, film kitosan memiliki sifat antimikroba sehingga mampu memperpanjang umur simpan makanan. Film kitosan mampu menghambat pertumbuhan bakteri pembusuk makanan seperti *Eschericia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, dan *Salmonella* (Lan dkk., 2022), *Pseudomonas*, bakteri asam laktat, *Enterobacteriaceae*, dan *Clostridium spp* (Latou dkk., 2014). Film kitosan juga mampu menghambat bakteri dan jamur patogen dalam makanan (Bertrand dkk., 2024). Kemampuan antibakteri yang baik dari film kitosan dimanfaatkan sebagai kemasan makanan bersifat antibakteri yang mampu memperpanjang umur simpan dan mempertahankan kualitas makanan (Khubiev dkk., 2023).

Kitosan larut baik dalam asam encer seperti asam asetat yang merupakan pelarut yang paling banyak digunakan untuk melarutkan kitosan (Chawla, S. P. dkk., 2014). Kitosan hampir tidak larut dalam air sehingga membatasi aplikasi kitosan. Aplikasi kitosan sebagai bahan kemasan makanan yang tidak toksik mensyaratkan penggunaan pelarut yang ramah lingkungan seperti air (Corsello dkk., 2017; Stefanowska dkk., 2023). Penggunaan asam asetat sebagai pelarut pada film kitosan sebagai kemasan makanan akan meninggalkan residu asam asetat. Residu asam asetat menyebabkan sifat organoleptik makanan berubah seperti bau,

rasa yang tidak enak serta dapat mengubah tekstur makanan (Xu, J. dkk., 2022). Migrasi residu asam asetat pada keju yang dikemas dengan kitosan dengan pelarut asam asetat menyebabkan perubahan bau dan rasa serta tektur keju (Casalini dkk., 2024). Kitosan yang larut dalam air menjadi solusi untuk mengatasi kelemahan aplikasi kitosan sebagai kemasan makanan serta aplikasi yang lebih luas. Kelarutan kitosan dalam air dapat ditingkatkan dengan modifikasi struktur kitosan (Chen, Q. dkk., 2022).

Modifikasi kimiawi kitosan untuk meningkatkan kelarutan dalam air juga dapat mengubah sifat fisikokimia dan bioaktivitas terutama aktivitas antibakteri. Penelitian-penelitian terdahulu melaporkan bahwa kitosan memiliki tiga jenis gugus nukleofilik fungsional yaitu NH_2 (C2), gugus OH sekunder (C3) dan gugus OH primer (C6) (Yan, D. dkk., 2021). Modifikasi kitosan dapat disintesis melalui modifikasi gugus fungsional tersebut. Modifikasi kitosan dengan penambahan gugus fungsi yang bersifat hidrofilik dapat meningkatkan kelarutan kitosan dalam air. Gugus hidrofilik yang umum dimasukkan dalam struktur kitosan antara lain gugus asam karboksilat, gugus amonium kuaterner, gugus asam sulfonat, gugus asam fosfat, gugus amino, ikatan eter yang terdiri dari gugus oksigen, gugus hidroksil, gugus karboksilat, dan gugus blok polieter (Wang, W. dkk., 2020). Modifikasi dengan penambahan gugus asam seperti karboksilat ($-\text{COOH}$) dan gugus sulfonat (SO_3H) dapat dengan mudah dan efisien dilakukan dengan reaksi karboksilametilasi, amidasi dengan anhidrida siklik, dan sulfonasi. Beberapa modifikasi kitosan berhasil disintesis dengan penambahan gugus asam (kitosan termodifikasi asam) dan larut dalam air antara lain *N,O*-karboksimetil kitosan (Islam dkk., 2023), *N*-maleoil kitosan, *N*-pthaloil kitosan (Ifuku dkk., 2011), (Kurita dkk., 2007), dan kitosan tersulfonasi (Zhang and Sun, 2020).

Kitosan termodifikasi asam masih memiliki karakter kitosan seperti mudah terurai (*biodegradable*), biokompabilitas, dan tidak beracun. Selain itu, beberapa penelitian telah melaporkan peningkatan aktivitas antibakteri kitosan termodifikasi dibandingkan kitosan. Karboksimetil kitosan dengan konsentrasi 0,25% dilaporkan mampu menghambat pertumbuhan *Streptococcus aureus* sebesar 41,39% dan *Staphylococcus epidermis* sebesar 55,45% (Gonçalves dkk., 2017). *N*-Maleoil

kitosan mampu menghambat pertumbuhan *Eschericia coli* (59%) dan *S.aureus* (94,11%) (Sousa dkk., 2022). Kitosan tersulfonasi mampu menghambat pertumbuhan bakteri *Eschericia coli* (59%) dan *S.aureus* dengan konsentrasi hambat minimum masing-masing sebesar 0,13 mg/mL dan 2,00 mg/mL (Sun dkk., 2017). *N*-Pthaloil kitosan menghambat pertumbuhan bakteri *E. coli* sebesar 98,11% sedangkan kitosan 58,11% pada konsentrasi yang sama (Braz dkk., 2020). Sifat-sifat fisiko kimia kitosan termodifikasi seperti sifat mekanik, stabilitas termal, fleksibilitas, dan ketahanan air meningkat dibandingkan dengan kitosan (Braz dkk., 2020; Sousa dkk., 2022; Sun dkk., 2017).

Kitosan termodifikasi asam juga memiliki kemampuan khelasi logam yang lebih baik dengan adanya tambahan gugus lebih polar seperti karboksilat dan sulfonat. Kemampuan khelasi logam inilah yang dimanfaatkan dalam sintesis nanopartikel perak. Kitosan dan derivatnya berfungsi sebagai agen penstabil (*capping agent*) dalam sintesis nanopartikel perak. Nanopartikel perak (AgNP) dalam satu dekade terakhir menjadi fokus penelitian karena memiliki sifat fisik dan kimia yang menarik dari unsur perak (Ag), memiliki aktivitas antibakteri yang dengan spektrum luas, dan sifat biokompatibilitas yang baik. Penerapan AgNP yang luas sebagai antibakteri terhambat oleh rendahnya stabilitas nanopartikel dan tingkat sitotoksisitas yang tinggi. Oleh karena itu, perlu pendekatan sintesis AgNP untuk mengurangi toksisitas nanopartikel perak. Salah satu pendekatan tersebut adalah menggunakan *capping agent* (Chen, Q. dkk., 2022).

Penggunaan *capping agent* sangat penting dalam sintesis AgNP untuk mendapatkan aktivitas yang lebih baik, mengurangi toksisitas, dan meningkatkan biokompatibilitas. *Capping agent* mampu mencegah terbentuknya agregat nanopartikel, meningkatkan stabilitas koloidnya, dan mencegah pertumbuhan nanopartikel yang tidak terkendali (terutama nanopartikel logam dan oksida logam). Berbagai jenis *capping agent* juga menentukan ukuran, morfologi partikel, sifat magnetik, optik, dan aktivitas katalitik. *Capping agent* dapat berupa polimer yang memiliki gugus fungsi unik dalam strukturnya. Kitosan dan kitosan termodifikasi diharapkan menjadi satu biomaterial sebagai *capping agent* yang potensial dalam sintesis AgNP (Anees Ahmad dkk., 2020).

Badawy dkk. (2019) melaporkan berhasil mensintesis AgNP-kitosan berbentuk bola dengan ukuran rata-rata 61,57 nm dan memiliki aktivitas antibakteri terhadap *E. coli* dengan konsentrasi hambat minimal (KHM) 150 mg/mL. AgNP-kitosan disintesis dengan stabilitas yang baik dan memiliki muatan permukaan negatif. Kitosan mampu mencegah agregasi partikel AgNP karena kitosan memiliki afinitas terhadap ion perak yang kuat dengan adanya gugus amino dan hidroksil. Kitosan termodifikasi seperti karboksimetil kitosan, N-maleoil kitosan, dan kitosan tersulfonasi merupakan *capping agent* yang potensial karena adanya tambahan gugus asam pada struktur utama kitosan yaitu gugus karboksilat dan sulfonat. Gugus-gugus tersebut akan meningkatkan kemampuan khelasi logam yang mengakibatkan meningkatnya stabilitas AgNP, biokompatibilitas, *biodegradable* serta tidak beracun. Oleh karena itu, perlu dicari kitosan termodifikasi yang lebih baik sebagai *capping agent* AgNP daripada kitosan. Selain itu, perlu ditentukan gugus asam pada kitosan termodifikasi yang efektif untuk meningkatkan sifat fisikokimia dan aktivitas antibakteri yang lebih baik dari AgNP.

I.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas maka permasalahan yang perlu dirumuskan adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana mekanisme sintesis kitosan tersubstitusi asam meliputi karboksimetil kitosan, kitosan tersulfonasi, N-maleoil kitosan, dan N-phthaloil kitosan?
2. Reduktor yang tepat untuk sintesis AgNP-kitosan
3. Bagaimana mekanisme sintesis nanopartikel perak-kitosan tersubstitusi asam?
4. Bagaimana karakteristik nanopartikel perak-kitosan termodifikasi asam?
5. Berapa konsentrasi hambat minimal (KHM) antibakteri kitosan termodifikasi asam dan AgNP-kitosan termodifikasi asam?
6. Bagaimana karakteristik film AgNP-kitosan termodifikasi asam sebagai bahan aktif kemasan makanan berbasis gelatin?
7. Bagaimana karakteristik dan kemampuan film AgNP-kitosan termodifikasi asam dalam menghambat pertumbuhan bakteri?

I.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan rumusan masalah yang diajukan, tujuan dilakukannya penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mensintesis kitosan termodifikasi asam meliputi karboksimetil kitosan, kitosan tersulfonasi, *N*-maleoil kitosan, dan *N*-pthaloil kitosan
2. Mensintesis komposit AgNP-kitosan dengan variasi reduktor kitosan, asam askorbat, trisodium sitrat, dan asam sitrat
3. Mensintesis komposit AgNP-kitosan termodifikasi asam dengan reduktor yang tepat
4. Menentukan aktivitas antibakteri dan sitotoksitas kitosan, kitosan termodifikasi asam, dan AgNP-kitosan termodifikasi asam
5. Membuat film AgNP-kitosan termodifikasi asam sebagai bahan aktif kemasan makanan
6. Menentukan karakterisasi dan aktivitas antibakteri film AgNP-kitosan termodifikasi asam.

I.4. Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup penelitian yang dilakukan adalah sintesis AgNP-kitosan termodifikasi asam. Sintesis AgNP ini meliputi AgNP-karboksimetil kitosan (AgNP-KMK), AgNP-kitosan tersulfonasi (AgNP-KSF), AgNP-*N*-maleoil kitosan (AgNP-NMK), dan AgNP-*N*-pthaloil kitosan (AgNP-NPK). Pengujian antibakteri AgNP-kitosan termodifikasi asam dilakukan terhadap bakteri gram negatif (*Eschericia coli*) dan gram positif (*Staphylococcus aureus*) yang diaplikasikan sebagai bahan kemasan makanan. Formulasi film dan pengujian karakteristik film AgNP-kitosan termodifikasi asam sebagai bahan kemasan makanan.

I.5. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi terkait inovasi pengembangan modifikasi kitosan dan sintesis nanopartikel perak-kitosan termodifikasi asam sebagai bahan aktif antibakteri sehingga bermanfaat dalam bidang saintifik dan bidang yang memiliki kaitan dengan aplikasi nanopartikel perak-kitosan termodifikasi sebagai kemasan makanan.