

BAB I. PEMBUATAN KITIN DAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG UDANG SEBAGAI UPAYA MEMANFAATKAN LIMBAH MENJADI MATERIAL MAJU

**F. W. Mahatmanti¹, E. Kusumastuti¹, Jumaeri¹, M. Sulistyani¹,
A. Susiyanti¹, U. Haryati¹,
P. S. Dirgantari¹**

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
fwidhi_kimia@mail.unnes.ac.id, ella.kusuma@mail.unnes.ac.id,
jumaeri.kimia@mail.unnes.ac.id, martin@mail.unnes.ac.id,
asihsusiyanti7@gmail.com, Umiharyati99@gmail.com,
ptrsucidirgantari@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.60>

Abstrak

Abstrak pada Bab ini menyajikan tentang pembuatan kitin dan kitosan dari limbah cangkang udang. Cangkang udang merupakan bagian dari udang yang sering dibuang atau dibuat sebagai campuran pakan ternak. Penggunaan limbah cangkang udang sebagai bahan dasar pembuatan kitin dan kitosan sebagai upaya untuk meningkatkan nilai ekonomi cangkang udang. Dalam pembuatan kitin dan kitosan paling banyak dilakukan menggunakan limbah cangkang udang yang mengandung tiga komponen utama yaitu protein (25%-44%), kalsium karbonat (45%-50%) dan kitin (20%-30%). Karakterisasi kitin dan kitosan meliputi penentuan kadar air menggunakan metode gravimetri, penentuan kadar abu, perhitungan derajat deasetilasi menggunakan metode *Base Line* pada spektrum hasil pengujian menggunakan spektrometri infra merah yang dibandingkan dengan metode titrimetri. Kitin dan kitosan dari cangkang udang berhasil disintesis dan memiliki karakteristik sesuai dengan Protan Laboratories dan SNI 7949:2013. Hasil karakterisasi kitin meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 51,55%. Hasil karakterisasi kitosan meliputi

kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 71,20%.

Kata kunci: Limbah, Cangkang Udang, Material Maju,

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara pengekspor udang terbesar di dunia, selama periode Januari – April 2021 dengan nilai ekspor udang mencapai USD725,98 juta atau 41,56 % terhadap total nilai ekspor (KKP, 2021). Pengolahan udang di Indonesia diekspor dalam bentuk udang beku, yaitu udang yang telah mengalami proses pembuangan bagian kepala, ekor dan cangkang dan hasil buangan ini dianggap sebagai limbah. Selama ini limbah udang hanya dimanfaatkan oleh masyarakat sekitar pabrik pengolahan udang sebagai bahan campuran makanan, misalnya pada proses pembuatan terasi, krupuk udang, petis udang atau dapat juga dijadikan sebagai bahan campuran makanan ternak.

Limbah cangkang udang terdiri dari tiga komponen utama yaitu protein (25%- 44%), kalsium karbonat (45%-50%), dan kitin (15%-20%). Kandungan kitin pada limbah cangkang udang sekitar 20%-50% berat kering (Dompeipen *et al.*, 2016). Dalam cangkang udang, kitin terdapat sebagai muko polisakarida yang berikatan dengan garam-garam anorganik, terutama kalsium karbonat (CaCO_3), protein dan lipida termasuk pigmen-pigmen. Metode yang paling banyak diadopsi untuk isolasi polimer kitin dari limbah cangkang adalah dengan proses kimia. Untuk memperoleh kitin dari cangkang udang melibatkan proses-proses pemisahan protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi). Reaksi pembentukan kitosan dari kitin merupakan reaksi hidrolisa suatu amida oleh suatu basa. Kitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya.

Kitin dan kitosan memiliki kegunaan yang sangat luas dalam kehidupan sehari-hari misalnya sebagai adsorben limbah logam berat dan zat warna, pengawet, anti jamur, kosmetik, farmasi, flokulan, anti kanker, dan anti bakteri. Sifat afinitas antimikroba dari kitosan dalam melawan bakteri atau mikroorganisme tergantung dari berat molekul dan derajat deasetilasi. Berat

molekul dan derajat deasetilasi yang lebih besar menunjukkan aktifitas antimikroba yang lebih besar. Kitosan memiliki gugus fungsional amina ($-NH_2$) yang bermuatan positif yang sangat reaktif, sehingga mampu berikatan dengan dinding sel bakteri yang bermuatan negatif. Ikatan ini terjadi pada situs elektronegatif di permukaan dinding sel bakteri. Selain itu, karena $-NH_2$ juga memiliki pasangan elektron bebas, maka gugus ini dapat menarik mineral Ca^{2+} yang terdapat pada dinding sel bakteri dengan membentuk ikatan kovalen koordinasi. Bakteri gram negatif dengan lipopolisakarida dalam lapisan luarnya memiliki kutub negatif yang sangat sensitif terhadap kitosan. Dengan demikian kitosan dapat digunakan sebagai bahan anti bakteri/pengawet pada berbagai produk pangan karena aman, dan tidak berbahaya. Selain itu kitosan sendiri memiliki beberapa manfaat bagi manusia, sehingga merupakan bahan perdagangan yang memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Pada Bab 1 ini akan dibahas mengenai cara melakukan sintesis dan mengkarakterisasi kitin dan kitosan dari limbah cangkang udang sebagai upaya memanfaatkan limbah menjadi material maju.

MATERIAL MAJU

Menurut *Advanced Material Sector Report* (2014), Material Maju adalah modifikasi dari jenis material yang sudah ada untuk memperoleh performa yang superior pada satu karakter atau lebih. Dalam hal ini, bila suatu material maju diolah dengan baik, akan dihasilkan nilai (value) yang lebih besar dan unggul. Material ini dikembangkan hingga tiba di titik di mana material memiliki fungsi unik yang telah diidentifikasi serta cukup besar bagi para pengembang untuk menguji dan memvalidasi agar dapat menciptakan produk yang baru. Material ini dapat berupa material yang memang baru ditemukan atau material yang sudah ada, namun dengan perkembangan teknologi dikaji kembali sifat-sifat material tersebut hingga menghasilkan modifikasi tertentu yang baru. Di Indonesia sendiri, kebutuhan akan material jenis ini sangat besar. Material Maju merupakan bagian paling penting untuk mendukung industri manufaktur di Indonesia hingga masuk ke

dalam 8 fokus pembangunan Iptek. Terbukti dengan dicanangkannya 6 bidang fokus industri meliputi material di bidang kesehatan dan obat, energi, pangan, teknologi informasi dan komunikasi, transportasi, dan pertahanan dan keamanan di mana material jenis ini sangat dibutuhkan. Selama ini, kebanyakan kebutuhan material tersebut dapat dipenuhi dengan memesan lewat luar negeri. Padahal pembangunan industri material maju ini bertujuan untuk memenuhi segala kebutuhan dasar segala bidang teknologi.

1. Kualifikasi Material Maju.

Suatu material dapat digolongkan dalam material cerdas jika memenuhi kualifikasi yang terkait dalam 5 sifat berikut ini :

1. Sifat teknis, yaitu termasuk dalam karakteristik mekanis seperti aliran listrik, kelelahan dan kekuatan peluruhan dan karakteristik perilaku seperti listrik, memulihkan kerusakan, panas, dan tahan api;
2. Sifat teknologi, yaitu meliputi kemampuan pengelasan, manufaktur, pengolahan termal, kapasitas tingkat limbah, otomatisasi dan perbaikan;
3. Kriteria ekonomi, terkait dengan bahan baku dan biaya produksi, biaya pasokan dan ketersediaan;
4. Karakteristik lingkungan, yaitu termasuk fitur seperti toksisitas dan polusi; dan
5. Kriteria pembangunan berkelanjutan, yaitu penggunaan kembali dan kapasitas daur ulang.

Material maju dapat dihasilkan melalui modifikasi bentuk struktur ataupun ikatan molekul suatu unsur alam hingga sifatnya menjadi jauh lebih baik, bahkan superior.

2. Penggolongan Material Maju

Berikut adalah penggolongan material maju yang sering digunakan:

1. Besi dan alloy seperti biasanya dipergunakan untuk pesawat terbang dan digunakan sebagai bahan dasar mobil di industri pertahanan. Selain itu dikembangkan juga pada besi amorf berdasar campuran (alloys) yang dikombinasikan dengan liquid metal yang menghasilkan

kekuatan yang lebih besar, diestimasi akan menjadi dua sampai tiga kali lebih kuat daripada besi terbaik. Dan juga lebih ringan daripada aluminium atau titanium akan tetapi lebih murah daripada material komposit.

2. *Structural ceramic*, jika keramik konvensional merupakan isolator maka keramik oksida dapat menghasilkan superkonduktor contohnya intan dan silikon karbida yang mempunyai konduktivitas termal tinggi daripada aluminium atau tembaga.
3. Polimer bermanfaat dalam mengurangi noise industri aerospace, transportasi, konstruksi, medis, marine
4. Komposit maju merupakan perpaduan dari satu atau dua material yang berbeda baik dari sifat fisik dan kimianya dan menghasilkan material dengan sifat yang sangat berbeda. Biasanya komposit ini dipergunakan untuk material bangunan yaitu semen.
5. Elektronik, magnetik dan material optik seperti semikonduktor dimanfaatkan sebagai elektronik circuit yang terintegrasi, peralatan optoelektronik dan juga untuk photovoltaik.
6. Medis dan dental material seperti alumina, kalsium fosfat dan komposit asam laktat yang diperkuat dengan serat karbon.
7. Material katalis terdiri dari material katalis homogen meliputi: silika, alumina, silika-alumina, zeolit, clay (lempung), dan MCM-41. Material katalis heterogen, zeolit terapan logam dan clay (lempung) terapan logam. Titanium oksida dan modifikasinya dijelaskan sebagai material fotokatalis.
8. Material untuk bahan bangunan. Bahan bangunan adalah setiap bahan yang digunakan untuk tujuan konstruksi. Banyak bahan alami, seperti tanah liat, pasir, kayu dan batu, bahkan ranting dan daun telah digunakan untuk membangun bangunan. Selain dari bahan alami, produk buatan banyak digunakan, dan beberapa lagi kurang sintetis

Material maju merupakan material yang dikembangkan untuk memenuhi kebutuhan spesifik dalam memenuhi persyaratan baru

akibat dari perubahan yang spesifik dalam pasar ataupun faktor lain. Perubahan yang menunjang material maju sangat dibutuhkan antara lain untuk kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi sehingga dapat meningkatkan kualitas teknologi yang berbasis nanomaterial dan nanoteknologi. Nanoteknologi adalah teknologi yang didasarkan pada rekayasa sifat-sifat material yang berukuran nanometer.

3. Pemanfaatan Material Cerdas

Berikut adalah pemanfaatan dan pengaplikasian material cerdas:

1. Bidang energi, dalam bentuk sel surya, reactor nuklir dan peralatan penyimpan energi.
2. Bidang manufaktur meliputi: nanomaterial, Superkonduktor dan semikonduktor untuk, dan alloy, komposit, polimer untuk keperluan kendaraan (mobil listrik, pesawat terbang, kapal).
3. Teknologi Kesehatan, untuk keperluan gigi palsu, pemantauan kesehatan struktural.
4. Teknologi pangan, Di bidang pengolahan pangan, teknologi nano paling banyak dan paling cepat perkembangan penerapannya untuk kemasan pangan. Dalam hal ini penerapan teknologi nano memungkinkan perbaikan sifat fisik dan mekanis kemasan, di antaranya gas barrier, daya serap air, kekuatan, ringan, dan dekomposisi, serta pengembangan kemasan aktif dan pintar yang dilengkapi antimikroba nano, sensor nano, dan nano-barcodes yang dapat mempertahankan mutu (di antaranya kesegaran) dan keamanan produk pangan, membantu keterlacakan, dan monitoring kondisi produk selama distribusi dan penyimpanan, serta mempermudah deteksi cemaran dan kerusakan sebelum dikonsumsi.
5. Teknologi ruang angkasa, dikembangkan para Peneliti dari Australia. Material nanometer yang dikembangkan akan memberikan perlindungan bagi para astronot dari radiasi berbahaya luar angkasa.
6. Teknologi nuklir, pemanfaatan aplikasi isotop dan radiasi pada material oligo kitosan, polimer, plastik mudah urai dan juga material penyerap air. Pemanfaatan teknologi nuklir untuk

- pembuatan material oligo kitosan yang dimanfaatkan di bidang pertanian yaitu sebagai promotor pada tumbuhan.
7. Teknologi rekayasa structural, sebagai contoh: metode sol-gel untuk pembuatan zeolite X44, metode sol-gel untuk pembuatan nanopartikel PbS, metode sol-gel untuk pembuatan spinel litium mangan oksida (LiMn_2O_4).
 8. Dalam bidang biomedis. Biomaterial memainkan peran utama dalam mengganti atau memperbaiki fungsi dari setiap sistem utama tubuh seperti implan perangkat ortopedik, implan jantung (seperti katup jantung buatan dan alat pacu jantung), implan jaringan lunak (seperti implan payudara dan suntik kolagen), implan gigi untuk mengganti gigi/sistem akar dan jaringan tulang di rongga mulut, termasuk juga seperti peredaran darah dan saraf

Material maju yang juga meluas aplikasinya adalah polimer dan keramik oksida, di antaranya digunakan membuat membran atau sistem penyaring. Pengembangan teknologi itu, antara lain, menghasilkan sistem penyaring air laut dalam sistem destilasi dan alat cuci darah. Berbagai aplikasi membran itu ditunjang pada pembuatan pori ukuran nanometer (Ristek, 2013).

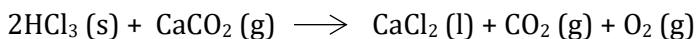
KITIN

Kata "kitin" berasal dari bahasa Yunani, yaitu "*chiton*", yang berarti baju rantai besi. Kata ini menggambarkan fungsi dari material kitin sebagai jaket pelindung pada invertebrata. Kitin pertama kali diteliti oleh Bracant pada tahun 1811 dalam residu ekstrak jamur yang dinamakan "*fugine*". Pada tahun 1823, Odier mengisolasi suatu zat dari kutikula serangga jenis *elytra* dan mengusulkan nama "kitin". Pada umumnya kitin dialam tidak berada dalam keadaan bebas, akan tetapi berikatan dengan protein, mineral, dan berbagai macam pigmen.

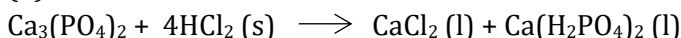
Kitin di alam dapat ditemui pada alga, nematoda, kelompok arthropoda, crustaceae, mollusca, protozoa, dan fungi. Kitin adalah bahan structural dalam endoskeleton artropoda (serangga, udang, kepiting) dan *cephalopoda* (sotong, cumi-cumi). Sumber kitin terbanyak diperoleh dari kelas crustaceae seperti udang, rajungan,

dan kepiting. Sumber kitin terdapat pula pada bagian kulit ulat hongkong. Kandungan kitin dari beberapa spesies diantaranya pada kepiting sebesar 60 %, udang 42-57 %, cumi-cumi 40%, dan kerang 14-35%, serta ulat hongkong sebesar 12,8%. Proporsi kitin tertinggi ditemukan pada krustasea hingga 30%, dan juga ditemukan di beberapa jamur dan alga. Kitin terletak di serat cangkang krustasea dan dicampur dengan garam mineral (kalsium karbonat), protein, pigmen, dan lipid. Polimer kitin tersusun dari monomer 2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa (N-asetilglukosamin). Ikatan antara monomer kitin adalah posisi β -(1-4). Struktur molekul kitin adalah rantai lurus yang panjang. Dalam pembuatan kitin dan kitosan paling banyak dilakukan menggunakan limbah cangkang udang yang mengandung tiga komponen utama yaitu protein (25%-44%), kalsium karbonat (45%-50%) dan kitin (20%-30%). Oleh karena itu, untuk mendapatkan kitin dari limbah cangkang udang melibatkan proses pemisahan seperti pemisahan protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi), sedangkan untuk mendapatkan kitosan membutuhkan proses deasetilasi. Berdasarkan penelitian Dompeipen *et al.*, (2016), proses deproteinasi bertujuan untuk memutuskan ikatan antara protein dan kitin dengan menambahkan natrium hidroksida. Pada reaksi deproteinasi akan terbentuk gelembung-gelembung pada permukaan larutan, larutan pada ekstraktor akan menjadi sedikit mengental dan berwarna kemerahan. Pengentalan larutan pada ekstraktor disebabkan oleh kandungan protein pada *crude* kitin yang dilepaskan dan dikombinasikan dengan ion Na^+ dalam larutan untuk membentuk natrium proteinat. Pada tahap deproteinasi, protein diekstraksi berbentuk ikatan Na-protein, dimana ion Na^+ mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif dan menyebabkan pengendapan. Proses demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan garam atau mineral anorganik dari cangkang udang. Kandungan mineral utama adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dalam jumlah kecil, mineral yang terdapat pada cangkang udang lebih mudah dipisahkan daripada protein karena hanya melekat secara fisik. Proses demineralisasi yaitu dengan mencampurkan limbah cangkang udang dengan larutan HCl 1 N di dalam ekstraktor

yang akan membentuk banyak busa dan gelembung, hal ini dikarenakan pembentukan gas karbon dioksida dan H₂O di permukaan larutan. Reaksi demineralisasi ditunjukkan dengan persamaan (1) dan (2).

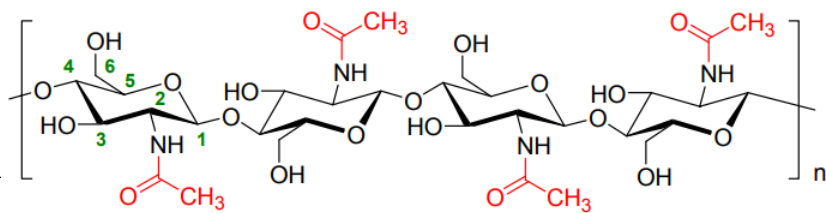


(1)



(2)

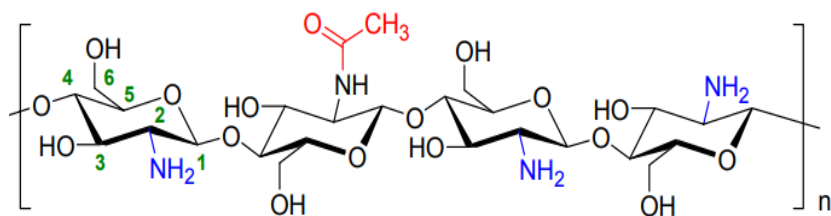
Crude kitin pada tahap demineralisasi dicuci dengan air berlebih untuk menghilangkan HCl yang masih ada dalam kitin, sehingga kitin tidak hancur saat bereaksi dengan basa kuat NaOH pada tahap deproteinasi. Terbentuknya gas CO₂ menunjukkan reaksi terus menerus antara asam klorida dengan garam mineral yang terkandung dalam limbah cangkang udang. Dalam proses ini, protein, lemak, fosfor, magnesium dan besi turut terbuang. Menurut Dompeipen *et al* (2016), dari sudut pandang kimia, asam atau basa dapat digunakan untuk reaksi deasetilasi kitin, tetapi ikatan glikosidik sangat sensitif terhadap asam, sehingga basa lebih umum digunakan untuk reaksi deasetilasi. Reaksi deasetilasi kitin dilakukan secara heterogen dan homogen. Reaksi deasetilasi kitin pada dasarnya merupakan reaksi pengubahan gugus asetil (-NHCOCH₃) pada kitin menjadi gugus amina (-NH₂). Mekanisme deasetilasi kitin terjadi dalam larutan alkali. Karbon karbonil dari senyawa ester dalam larutan alkali dapat diserang oleh nukleofil baik tanpa sebelum protonasi. Proses deasetilasi gugus asetil dalam asetamida kitin dapat dijelaskan sebagai berikut: gugus karbon karbonil diserang oleh nukleofil OH- sehingga terjadi reaksi adisi membentuk zat antara, kemudian zat antara mengalami reaksi eliminasi sehingga gugus asetil pada asetamida kitin membentuk asetat. Proses deasetilasi ini yang membentuk kitosan. Struktur kitin disajikan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1. Struktur Kitin

KITOSAN

Kitosan merupakan polisakarida turunan kitin deasetilasi yang paling banyak terdapat di alam selain selulosa (Kumari *et al.*, 2017). Kitosan merupakan satu-satunya polisakarida basa di alam, sedangkan selulosa, dekstan, pectin, asam alginate, agar-agar, pati, karagenan, dan lain-lain bersifat netral atau asam. Kitosan tidak beracun, tidak berasa, biokompatibel, dan *biodegradable* (Bakshi *et al.*, 2020). Kitosan [(poli-(2-amino-2-deoxy- β -(1-4)D-glukopiranososa)] adalah senyawa poli aminosakarida yang disintesis untuk menghilangkan sebagian 2-asetil dari kitin [poli(2-asetilamina)-2-deoxy- β -(1-4)D-glukopiranososa)], bipolimer linear dengan 2000-5000 unit monomer dan glikosida β -(1-4). Kitosan $(C_6H_{11}NO_4)_n$ adalah senyawa dalam bentuk padatan amorf berwarna kuning-putih, merupakan polielektrolit, biasanya larut dalam asam organik, memiliki pH sekitar 4-6,5 tetapi tidak larut pada nilai pH yang lebih rendah atau lebih tinggi. Kelarutan dipengaruhi oleh berat molekul dan derajat deasetilasi (Dompeipen *et al.*, 2016). Struktur kitosan disajikan pada Gambar 1.2.



Gambar 1.2. Struktur Kitosan

Kitosan mempunyai kegunaan yang sangat luas, tercatat sekitar 200 jenis penggunaannya, dari industri pangan, bioteknologi, farmasi, dan kedokteran, serta lingkungan. Di industri penjernihan air, kitosan telah banyak dikenal sebagai bahan penjernih. Kitosan juga banyak digunakan di dunia farmasi dan kosmetik, misalnya sebagai penurun kadar kolesterol darah, mempercepat penyembuhan luka, dan pelindung kulit dari kelembaban. Sifat kitosan sebagai polimer alami mempunyai sifat menghambat absorpsi lemak, penurun kolesterol, pelangsing tubuh, atau pencegahan penyakit lainnya. Sifat khas kitosan yang lain adalah kemampuannya untuk menurunkan kandungan LDL kolesterol sekaligus mendorong meningkatkan HDL kolesterol dalam serum darah. Peneliti Jepang menjuluki kitosan sebagai suatu senyawa yang menunjukkan zat hipokolesterolemik yang sangat efektif. Dengan kata lain, kitosan mampu menurunkan tingkat kolesterol dalam serum dengan efektif dan tanpa menimbulkan efek samping.

Kitosan dapat dimodifikasi menjadi berbagai bentuk seperti, a) bentuk serpihan, b) hidrogel kitosan. Melarutkan kitosan dalam asam asetat merupakan cara sederhana untuk membentuk hidrogel kitosan. Hidrogel kitosan yang dibentuk oleh penambahan bahan senyawa pengikat silang disebut hidrogel kitosan kovalen atau ionik. Pengikat silang yang digunakan merupakan molekul berbobot molekul lebih rendah dari pada bobot molekul kedua rantai polimer yang akan diikat silang, c) kitosan berbentuk membran. Membran dapat disiapkan dengan menggunakan beberapa metode antara lain pelelehan, pengepresan, Trac-etching, dan pembalikan fase. Pembalikan fase adalah proses yang mengubah polimer dari bentuk larutan menjadi bentuk padatan secara terkontrol. Mahatmanti *et al* (2014) membuat membran kitosan dengan penambahan silika yang diisolasi dari abu sekam padi, d). Kitosan berbentuk butiran (*beads*). Kitosan dapat dibuat menjadi bentuk butiran dengan pelarutan 3 g kitosan dalam 100 mL larutan asam asetat 1% yang diteteskan pada larutan NaOH 4% maka diperoleh butiran berbentuk bola. Kitosan berbentuk butiran yang terbentuk dikumpulkan dan dicuci dengan aquades

(Susilowati, *et al* 2018). Semakin kecil ukuran kitosan, maka luas permukaan kitosan akan semakin besar.

SINTESIS KITIN DAN KITOSAN

Sintesis kitin dan kitosan berdasarkan penelitian Mahatmanti *et al.*, 2010 dan Nurmala *et al.*, 2018, sampel cangkang udang setelah dipreparasi akan melalui tahapan demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi.

1. Preparasi Sampel Cangkang Udang

Limbah cangkang udang yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari salah satu penjual udang di Pasar Kobong, Kota Semarang. Jenis udang yang digunakan yaitu udang windu. Cangkang udang diperlakukan dengan cara dicuci menggunakan air mengalir dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor yang ada dalam cangkang udang. Cangkang udang dijemur di bawah sinar matahari selama 12 jam sehingga dihasilkan tekstur cangkang yang kering dan mudah dihancurkan. Setelah itu dihaluskan dengan cara di tumbuk sampai halus lalu dilakukan pengayakan 50 mesh. Serbuk halus cangkang udang yang dihasilkan berwarna coklat kemerahan dengan ukuran 50 mesh dapat dilihat pada Gambar 1.3. Cangkang udang tersebut kemudian akan melalui proses sintesis kitosan yang terdiri dari 3 tahap yaitu tahap demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.



Gambar 1.3. Cangkang Udang Halus Ukuran 50 Mesh

2. Sintesis Kitin

Proses sintesis kitin meliputi: 1) proses demineralisasi dilakukan dengan melarutkan serbuk cangkang udang dalam larutan HCl 1 M dengan perbandingan 1:10 (g serbuk/mL HCl). Campuran dipanaskan pada suhu 75°C di atas *hotplate* selama 4 jam sambil diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik pada kecepatan 500 rpm kemudian disaring. Residu (padatan) yang didapat dicuci dengan aquades hingga pH netral. Padatan tersebut dikeringkan dalam oven selama 6 jam pada suhu 70°C. Setelah itu, residu didinginkan dalam desikator selama 5 menit, 2) proses deproteinasi, serbuk hasil proses demineralisasi ditambahkan dengan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (g serbuk/mL NaOH). Campuran dipanaskan selama 4 jam pada suhu 68°C sambil diaduk pada kecepatan 500 rpm kemudian larutan disaring. Residu berbentuk padatan yang didapat dicuci dengan aquades hingga pH netral. Padatan tersebut dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 6 jam dan kemudian didinginkan dalam desikator. Setelah kering dilakukan karakterisasi dengan spektroskopi infra merah, uji kadar air dan uji kadar abu.

a. Proses Demineralisasi

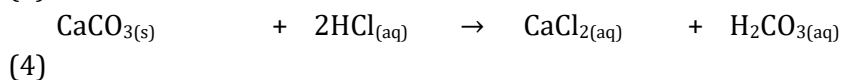
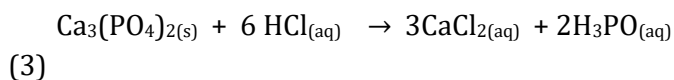
Tahap demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan mineral, utamanya CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dalam jumlah kecil yang terkandung dalam cangkang udang (Agustina *et al.*, 2015). Secara umum tahap demineralisasi menggunakan larutan asam klorida (HCl) atau asam sulfat (H_2SO_4) dalam keadaan tertentu. Dalam penelitian ini menggunakan larutan HCl dikarenakan dalam melarutkan kalsium tingkat keefektifan HCl lebih tinggi 10% daripada H_2SO_4 . Pada tahap ini, serbuk udang hasil preparasi sebanyak 260,55 g dilarutkan ke dalam larutan HCl 1 M sebanyak 2605,53 mL menghasilkan larutan terbentuk gelembung gas berupa CO_2 . Hal tersebut mengindikasikan berlangsungnya reaksi pemisahan mineral antara asam klorida dengan garam mineral yang terkandung dalam cangkang udang. Gelembung gas dan buih yang terbentuk dalam jumlah volume

yang cukup besar hingga memenuhi gelas kimia seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.4.



Gambar 1.4. Tahap Penambahan Larutan HCl Menghasilkan Buih yang Cukup Banyak

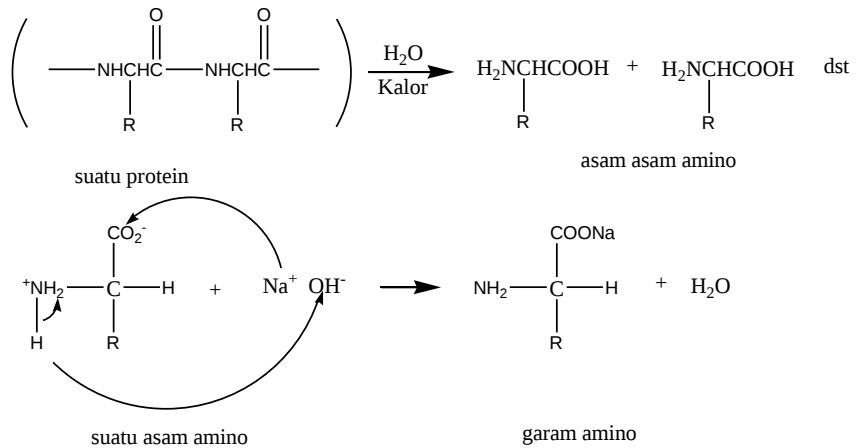
Penambahan larutan HCl dilakukan secara bertahap agar reaksi yang terjadi lebih merata. Reaksi yang terjadi seperti yang ditunjukkan pada persamaan (3), (4) dan (5).



Tahap ini memegang peranan penting dalam isolasi kitin yaitu pada kualitas kitin dalam hal kadar abu. Semakin rendah kadar abu kitin yang diperoleh maka semakin bagus kitin yang dihasilkan. Besarnya rendemen yang dihasilkan pada tahap demineralisasi sebesar 53,08%.

b. Proses Deproteinasi

Reaksi yang terjadi selama proses deproteinasi disajikan persamaan (6). Gambar 1.5. menunjukkan keadaan larutan yang terjadi selama proses deproteinasi.



(6)



Gambar 1.5. Keadaan Larutan selama Proses Deproteinasi

Serbuk hasil proses demineralisasi selanjutnya dilakukan proses deproteinasi dengan tujuan untuk menghilangkan atau melepaskan ikatan protein pada cangkang udang. Protein yang

terkandung dalam cangkang udang larut dalam larutan basa. Pada tahap deproteinasi ini serbuk udang sebanyak 138,2950 g direaksikan dengan larutan NaOH 3,5 % sebanyak 1382,950 mL dan dipanaskan selama 4 jam pada suhu 68°C sambil diaduk pada kecepatan 500 rpm. Tujuan dilakukan pengadukan dan pemanasan adalah agar proses degradasi dan pengendapan protein berlangsung secara sempurna dengan mempercepat pengikatan larutan NaOH dengan ujung rantai protein pada cangkang udang (Agustina *et al.*, 2015).

Pada reaksi deproteinasi ini terjadi pemutusan ikatan protein ditandai dengan larutan berubah menjadi sedikit mengental dan berwarna kemerahan (Gambar 1.5). Hal ini sesuai dengan penelitian Tobing *et al* (2011) bahwa dalam proses deproteinasi bukti protein yang terkandung dalam kitin terlepas yaitu larutan akan berubah menjadi mengental dan berwarna kemerahan. Protein tersebut terlepas dan berikatan dengan Na^+ membentuk natrium proteinat yang dapat larut dalam proses pencucian. Serbuk kitin yang dihasilkan pada proses ini sebanyak 45,96 g dengan rendemen sebesar 53,08%

3. Sintesis Kitosan

Kitin kemudian dihilangkan gugus asetilasinya dengan cara merefluks serbuk kitin dalam NaOH 60% selama 4 jam pada temperature 120°C. Residu hasil deasetilasi kemudian dicuci dengan aquades hingga netral kemudian disaring, lalu dikeringkan dengan oven. Kitosan dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometri infra merah untuk melihat gugus fungsi dan derajat deasetilasi, serta dilakukan uji kadar air dan kadar abu

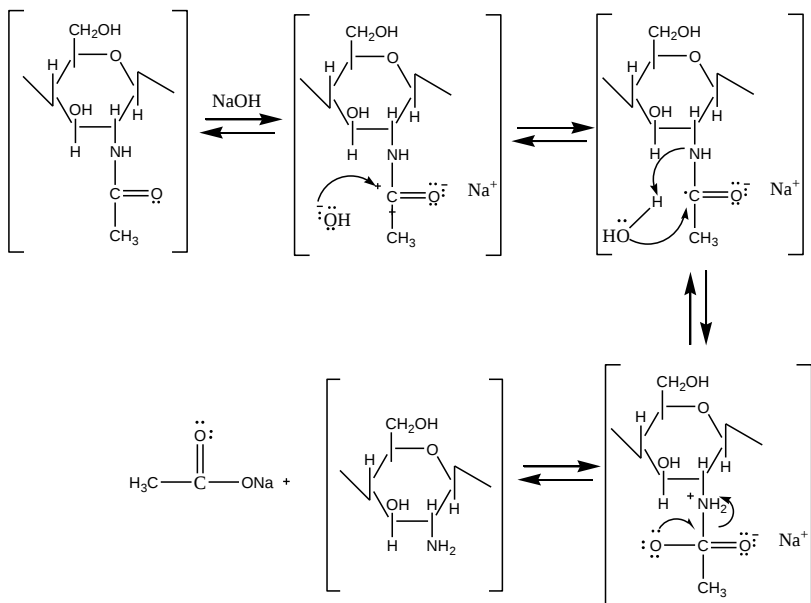
Proses Deasetilasi

Proses perubahan kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi dimana pada proses ini mengalami penghilangan gugus-gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) yang terkandung dalam kitin melalui reaksi dengan larutan alkali. Penambahan larutan alkali ini bertujuan untuk memutus ikatan antara gugus asetil dengan gugus nitrogen agar berubah menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$). Pada penelitian ini

menggunakan serbuk hasil deproteinasi sebanyak 45,96 g yang direaksikan dengan larutan alkali NaOH 60% sebanyak 459,61 mL dengan pemanasan pada suhu refluks 120°C selama 4 jam, seperti disajikan pada Gambar 1.6. Reaksi yang terjadi pada proses deasetilasi disajikan pada persamaan 7.



Gambar 1.6. Proses Deasetilasi



(7)

Tingginya konsentrasi larutan alkali dan suhu pada proses deasetilasi mempengaruhi besarnya derajat deasetilasi yang dihasilkan. Konsentrasi tinggi larutan NaOH yang digunakan menyebabkan depolimerisasi pemutusan ikatan rangkap pemutusan ikatan rangkap pada gugus karboksil dengan nitrogen sehingga akan meningkatkan besarnya derajat deasetilasi. Besarnya konsentrasi NaOH ini juga sebagai parameter keberhasilan proses deasetilasi. Eliminasi gugus asetil akan meningkat jika konsentrasi NaOH yang digunakan tinggi sehingga interaksi antara ion dengan gugus asetamida pada kitin akan meningkat dan akan semakin banyak gugus amina yang terbentuk.

Faktor lain yang mempengaruhi keberhasilan proses deasetilasi yaitu waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi maka proses deasetilasi bisa berlangsung sempurna. Hal tersebut dikarenakan reaksi adisi hidroksil NaOH membutuhkan waktu yang cukup untuk melepaskan gugus asetil sehingga semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak gugus asetil yang tereliminasi. Selain itu juga suhu berpengaruh pada keberhasilan proses deasetilasi suhu yang tinggi dapat mempercepat proses deasetilasi berjalan lebih cepat. Hal ini dikarenakan gerak molekul meningkat saat suhu meningkat sehingga proses tumbukan antar partikel akan lebih cepat dan gugus asetil mengalami pemutusan lebih cepat.

Pada proses ini larutan menjadi keruh yang disebabkan terbentuknya natrium asetat dalam larutan. Reaksi yang terjadi yaitu reaksi adisi dan eliminasi. Gugus OH^- masuk ke dalam gugus NHCOCH_3 yang kemudian terjadi reaksi eliminasi gugus CH_3COO^- menghasilkan kitosan. Hasil dari proses ini yaitu serbuk kitosan berwarna putih keruh sebanyak 29,43 g sehingga didapatkan rendemen sebesar 64,22%.

KARAKTERISASI KITIN DAN KITOSAN

1. Penentuan Kadar Abu

Sampel sebanyak 2-5 g ditimbang dalam krus porselin kering yang sudah diketahui beratnya, kemudian pijarkan dalam

muffle sampai didapatkan abu berwarna keputih-putihan sambil diaduk. Krus dan abu didinginkan dalam eksikator selama 30 menit. Setelah dingin abu ditimbang. Perhitungan kadar abu dilakukan dengan rumus pada persamaan (8) (AOAC., 1999):

$$\% \text{ kadar abu} = \frac{x-y}{z} \times 100\%$$

(8)

Keterangan :

x : berat krus dan sampel awal (g)

y : berat krus dan abu kering (g)

z : berat sampel awal (g)

Kadar abu pada kitin dan kitosan merupakan parameter keberhasilan proses demineralisasi yang dilakukan dan untuk mengetahui kandungan mineral yang ada dalam suatu bahan. Selain itu juga, kadar abu digunakan untuk menunjukkan kemurnian kitin dan kitosan yang dihasilkan. Semakin rendah kadar abu yang dihasilkan maka semakin rendah juga kandungan mineralnya sehingga mutu dan tingkat kemurnian kitin dan kitosan akan semakin tinggi. Proses pengadukan (*aglitasi*) mempengaruhi penghilangan mineral. Proses pengadukan yang konstan mendistribusikan panas secara merata sehingga pelarut HCl mengikat mineral sepenuhnya. Jika pengadukan tidak konstan maka panas yang dihasilkan tidak merata, sehingga reaksi penyatuan mineral oleh pelarut juga tidak sempurna.

Selain itu, proses pencucian yang baik untuk mencapai nilai pH netral juga mempengaruhi kadar abu. Mineral yang terpisah dari bahan dan terikat pada pelarut dapat dihilangkan dan dilarutkan dengan air. Pencucian yang tidak sempurna berarti mineral yang dilepaskan dapat menempel kembali ke permukaan molekul kitin atau kitosan. Hasil kadar abu pada kitin sebesar 1,89% sedangkan untuk besarnya kadar abu pada kitosan sebesar 1,52%. Dari hasil tersebut mengindikasikan bahwa kandungan mineral yang tersisa pada kitin dan kitosan sangat sedikit. Hal ini mengindikasikan bahwa proses demineralisasi pada proses

sintesis kitin berjalan dengan baik sehingga kandungan mineral yang tersisa tidak banyak. Menurut SNI 7949:2013 kadar abu kitin dan kitosan maksimal 5%. Presentase kandungan kadar abu kitosan hasil sintesis memenuhi standar SNI 7949:2013 sehingga dapat digunakan untuk aplikasi komersil.

2. Penentuan Kadar Air

Sampel sebanyak 1-2 g ditimbang dalam cawan porselin atau gelas arloji yang telah diketahui beratnya. Setelah itu dimasukan dalam oven selama 1-2 jam pada suhu 100-105°C. Kemudian didinginkan dalam eksikator selama kurang lebih 30 menit dan ditimbang beratnya. Dipanaskan lagi dalam oven dan didinginkan dalam eksikator hingga berat konstan. Perhitungan kadar air dapat dilakukan dengan rumus pada persamaan (2)(Sudarmadji *et al.*, 1994):

$$\% \text{ kadar air} = \frac{x-y}{z} \times 100\%$$

(9)

Keterangan:

x : berat cawan dan sampel awal (g)

y : berat cawan dan sampel kering (g)

z : berat sampel awal (g)

Analisis kadar air bertujuan untuk mengetahui jumlah kandungan air yang ada dalam kitin dan kitosan dimana dapat diketahui dari banyaknya air yang menguap pada proses pemanasan menggunakan oven. Berdasarkan data SNI 7949:2013, standar maksimal kadar air pada kitin dan kitosan sebesar 12%. Kitosan mudah menyerap udara dan uap air disekitarnya dimana gugus amina, N-asetil dan hidroksil akan pada kitosan akan berikatan hidrogen dengan H₂O di udara. Oleh karena itu, kadar air kitosan dipengaruhi oleh kelembapan relatif udara pada sekeliling tempat penyimpanan. Konsentrasi NaOH dan suhu deasetilasi tidak mempengaruhi kadar air. Faktor lain yang mempengaruhi kadar air yaitu metode pengeringan, lama pengeringan dan permukaan

tempat pengeringan kitosan. Kadar air kitin yang didapatkan sebesar 5,21% sedangkan untuk kadar air kitosan sebesar 2,37%. Hal ini menunjukkan bahwa kadar air kitin dan kitosan telah memenuhi standar mutu untuk kadar air kitin dan kitosan yaitu $\leq 10\%$. Hasil karakteristik kitin dan kitosan disajikan pada Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Karakteristik Kitin dan Kitosan

Parameter	Standar Protan Laboratory	SNI	Kitin	Kitosan
Kadar air	$\leq 10\%$	$\leq 12\%$	5,21%	2,37%
Kadar abu	$\leq 2\%$	$\leq 5\%$	1,89	1,52%
Bentuk partikel	Serbuk	Serbuk	Serbuk	Serbuk
Warna	Putih sampai kuning pucat	Putih kekuningan	Coklat	Putih kekuningan
				

3. Penentuan Derajat Deasetilasi

Sifat fisikokimia kitosan yang penting adalah Derajat Deasetilasi (DD). Banyak metode untuk menentukan DD kitosan, diantaranya spektrometri infra merah, spektrometri uv-vis, spektrometri $^1\text{H-NMR}$, spektrometri $^{13}\text{C-NMR}$, analisis unsur, differential scanning calorimetry (DSC), potentiometric titration, and titrimetric (dos Santos *et al.*, 2009., de Moura *et al.*, 2011., Weißpflog *et al.*, 2021). Metode-metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing, tergantung dari tujuan pengujian. Metode spektrometri infra merah digunakan untuk mengkarakterisasi struktur dan gugus fungsi. Spektrometri NMR adalah metode terbaik dan paling akurat yang tersedia saat ini, dan

teknik sederhana, tetapi metode ini lebih cocok untuk laboratorium umum, tidak memerlukan akses dan peralatan mahal untuk analisis rutin. Metode spektrometri UV-Vis memberikan hasil yang baik dengan sensitivitas, akurasi, dan presisi yang tinggi, namun metode ini memiliki sensitivitas dalam memberikan penyerapan pengotor, membutuhkan waktu yang lama dalam preparasi sampel dan seri standar, dan interferensi D-glukosamin pada panjang gelombang N-asetil-D-glukosamin optimum. Spektrometri inframerah merupakan metode analisis yang cepat, namun metode ini memiliki reproduktifitas yang dipengaruhi oleh penentuan baseline dalam menghitung karakteristik absorbansi persik kitosan, dan adanya residu air memberikan puncak serapan -NH_2 dan -OH sulit dibedakan dalam spektrum inframerah.

Volumetrik adalah sederhana, handal, mudah dilakukan, dan metode murah untuk penentuan DD untuk analisis rutin dengan sensitivitas tinggi, akurasi, dan presisi. Metode-metode tersebut membutuhkan ketelitian dan membutuhkan indikator yang dikenal untuk menentukan titik akhir, namun titrasi potensiometri adalah pilihan dalam menentukan titik akhir Metode titrasi potensiometri lebih mudah dan murah, meskipun interferensi dari residu asam dan alkali. Titrimetri merupakan metode konvensional yang sederhana, reliabel, mudah, biaya rendah, sensitivitas tinggi, akurasi, dan presisi. Kitosan dilarutkan dengan air suling dan direaksikan dengan asam klorida berlebih dan sisanya dititrasi dengan natrium hidroksida. Pengamatan titik akhir titrasi dilakukan dengan indikator visual seperti bromokresol hijau, metil oranye, Fenolftalein atau dengan titrasi potensiometri (Rohyami & Sari, 2021).

Spektrometri inframerah adalah metode yang banyak digunakan untuk menentukan DD kitin dan kitosan, tetapi aspek kuantitatif metode ini dipengaruhi oleh penentuan garis dasar yang digunakan untuk menghitung nilai absorbansi gugus fungsi. Khan *et al.* (2002) telah menguraikan metode penentuan DD kitin dan kitosan berdasarkan tampilan spektra infra merah yang diperoleh. Metode ini sangat umum dan banyak digunakan karena cukup praktis, sederhana dan relative murah namun hasilnya cukup

representative untuk dipakai. Metode penentuan DD kitin dan kitosan berdasarkan spektra infra merah pertama kali dikemukakan oleh Moore dan Robert pada tahun 1978 yang disempurnakan oleh Domszy dan Robert pada tahun 1985 serta Baxter dan kawan-kawan pada tahun 1992 yang mengusulkan perhitungan DD melalui teknik penarikan *baseline*. Penentuan DD dihitung berdasarkan perbandingan rasio absorbansi pita karbonil asetamida (sekitar 1665 cm⁻¹) dengan pita hidroksi (sekitar 3450 cm⁻¹). Penentuan DD ditentukan dengan persamaan (10)

$$DD (\%) = \left(1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,33}\right) \times 100\%$$

(10)

Hasil Uji Gugus Fungsi dan Penentuan DD menggunakan Spektrometri Infra Merah

Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi antara cahaya dengan materi. Absorpsi cahaya oleh materi dapat menyebabkan terjadinya perubahan energi translasi, rotasi, vibrasi atau transisi elektron dalam molekul. Penyerapan sinar IR menyebabkan terjadinya perubahan vibrasi ikatan atom-atom dalam molekul tersebut. Frekuensi vibrasi ikatan tertentu dalam atom memberi gambaran gugus fungsi dalam suatu molekul. Frekuensi vibrasi ikatan tertentu bersifat khas dan spesifik sehingga memungkinkan pendeteksian jenis ikatan atau gugus fungsi dalam molekul. Spektrum IR bukan satu-satunya sarana penentuan struktur molekul karena hanya mampu memberikan jenis ikatan atau gugus fungsi.

Analisis spektrum infra merah dapat dilakukan dengan cara: a) daerah sidik jari; b) analisis dengan identifikasi gugus fungsi. Daerah sidik jari merupakan spektrum vibrasi molekul. Bentuk spektrumnya rumit dan bermanfaat untuk membandingkan spektrum senyawa yang dianalisis. Jika spektrum vibrasi “yang dicari” sama dengan sidik jari standar maka senyawa dapat diketahui. Sebagai pembanding adalah spektrum infra merah dari berbagai senyawa pada literatur. Cara ini kurang praktis

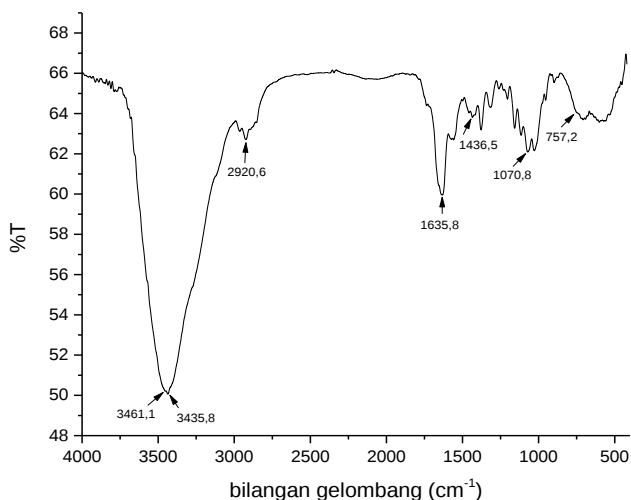
karena ada ribuan senyawa organik.

Analisis identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan mengidentifikasi karakteristik spektrum ikatan tertentu, misalnya spektrum ikatan $C=O$ terletak pada 1700 cm^{-1} , bentuknya runcing (tajam) atau dikatakan spektrum kuat. Spektrum Vibrasi $-OH$ terletak sekitar 3500 cm^{-1} , pada umumnya berikatan hidrogen sehingga melebar. Spektrumnya tidak tajam. Bila ada ikatan $C=O$ dan gugus $-OH$ maka dimungkinkan senyawa adalah asam.

Patokan umum untuk identifikasi gugus fungsi:

1. Cari daerah frekuensi di atas 1400 cm^{-1} dan dibawah 900 cm^{-1}
2. Pita vibrasi suatu gugus lebih berarti dari pita ikatan
3. Bedakan pita vibrasi antara keton, asam dan ester serta amida. Di samping melihat vibrasi $C=O$ juga harus dilihat frekuensi $C-N$ dan $N-H$.
4. Ada atau tidaknya pita vibrasi tertentu keduanya bermanfaat untuk identifikasi, misal tidak ada pita $C=O$ maka asam, ester dan keton serta aldehida tidak mungkin tetapi jika $C=O$ masih perlu bantuan pita yang lain sehingga gugus fungsi dapat diidentifikasi.

Karakterisasi gugus fungsi yang terdapat pada kitin menggunakan spektrometri infra merah disajikan pada Gambar 1.7.

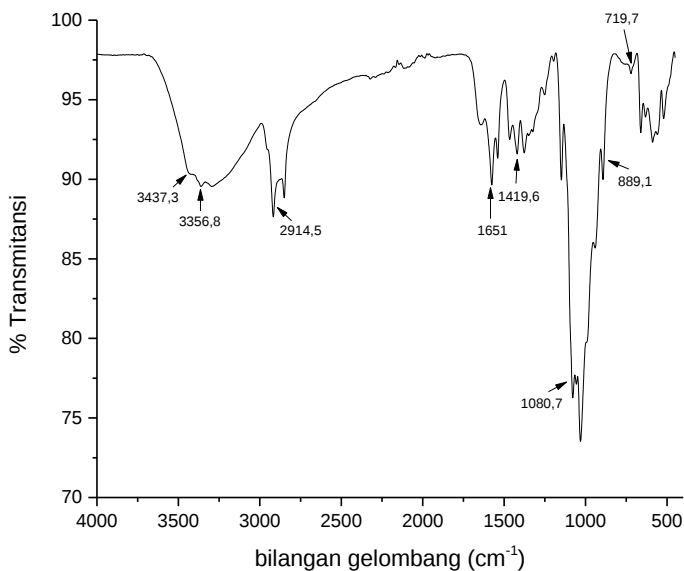


Gambar 1.7. Spektrum Infra Merah Kitin

Spektrum infra merah kitin hasil isolasi seperti disajikan pada Gambar 1.7., diperoleh pita serapan pada bilangan gelombang 3448,5 cm^{-1} yang menunjukkan serapan gugus -OH . Menurut Fessenden (1999) vibrasi N-H menimbulkan serapan di sebelah kiri absorpsi C-H alifatik, yaitu pada 3125-3570 cm^{-1} , dan untuk amida sekunder (RCONHR') hanya memiliki satu ikatan N-H . Oleh karena itu, pada 3125-3570 cm^{-1} hanya menunjukkan satu puncak, dari spektra yang diperoleh berarti serapan 3271,0 cm^{-1} merupakan serapan dari N-H . Pita serapan pada bilangan gelombang 2885,3 cm^{-1} dan 3109,0 cm^{-1} menunjukkan vibrasi rentangan dari C-H pada gugus metil -CH_3 dan $\text{-CH}_2\text{-}$, adanya gugus metil diperkuat dengan munculnya pita serapan bengkokan -CH_3 pada bilangan gelombang 1380,9 cm^{-1} . Pita serapan pada bilangan gelombang 1658,7 cm^{-1} menunjukkan serapan C=O pada gugus -NHCOCH_3 , sedang serapan pada bilangan gelombang 1558,4 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk N-H . Vibrasi rentangan C-N teridentifikasi pada bilangan gelombang 1311,5 cm^{-1} . Rentangan C-O ikatan teridentifikasi di bilangan gelombang 1157,2 cm^{-1} , 1072,3 cm^{-1} dan 1026,1 cm^{-1} , rentangan C-O bisa berasal dari C-O-

C atau C–O–H.

Karakterisasi gugus fungsi yang terdapat pada kitosan menggunakan spektrometri infra merah disajikan pada Gambar 1.8.



Gambar 1.8. Spektrum Infra Merah Kitosan

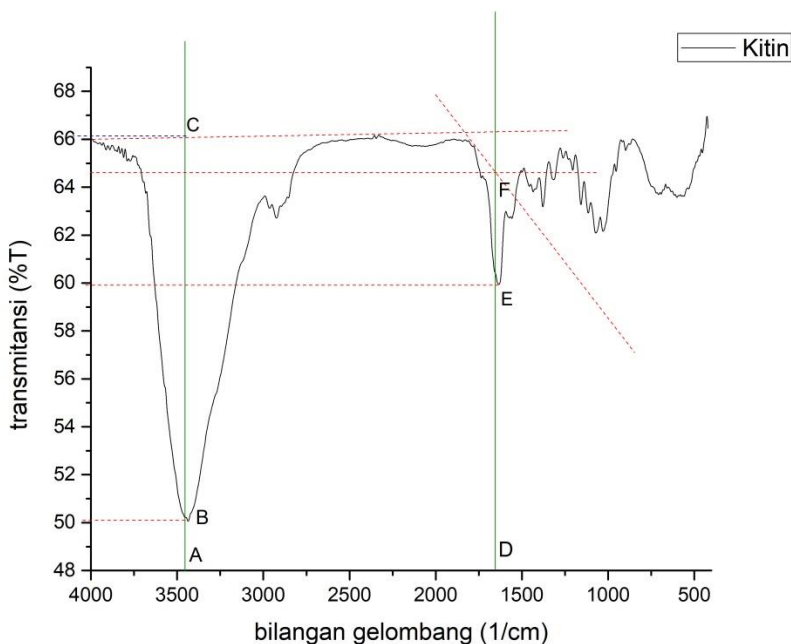
Spektrum infra merah kitosan seperti disajikan pada Gambar 1.8., menunjukkan adanya pergeseran beberapa gugus ke bilangan gelombang yang lebih kecil akibat proses deasetilasi yang juga sekaligus berfungsi sebagai proses deproteinisasi. Proses ini menyebabkan gugus-gugus kitosan lebih terbebas dari pengotor. Ulur -OH teramati pada bilangan gelombang 3433,8 cm⁻¹ yang memunculkan pita yang lebar sehingga menutupi uluran N-H yang seharusnya juga muncul pada daerah ini. Adanya ulur N-H diperjelas dengan adanya tekukan N-H pada bilangan gelombang 1563 cm⁻¹. Tekukan N-H ini mengalami pergeseran ke daerah bilangan gelombang yang lebih besar akibat adanya proses deasetilasi yang mengubah sebagian gugus amida menjadi gugus amina. Lepasnya gugus amida menyebabkan massa tereduksi N-H

semakin kecil sehingga bilangan gelombang bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar. Serapan pada bilangan gelombang $1655,3\text{ cm}^{-1}$ adalah untuk rentang C=O yang berasal dari gugus amida (-NHCO-) yang menunjukkan bahwa pada kitosan masih adanya gugus amida yang belum terdeasetilasi menjadi gugus amina. Pada bilangan gelombang ini terjadi sedikit peningkatan % transmitan yang menunjukkan melemahnya intensitas akibat berkurangnya kuantitas gugus C=O. Rentang C-H dari metilen (-CH₂) juga muncul dari rantai utama kitosan yang berbentuk siklik pada bilangan gelombang $2916,9\text{ cm}^{-1}$ rentang C-H dari metilen (-CH₂) dari rantai utama kitin yang berbentuk siklik. Adanya vibrasi ini diperjelas dengan adanya tekuk C-H dari metil maupun metilen pada bilangan gelombang 1378 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 1310 cm^{-1} menandakan ulur untuk C-N dari amina maupun amida yang tersisa. Rentang C-O yang terdapat pada bilangan gugus metanol yang melekat pada rantai kitosan. Rentang ini mengalami pergeseran ke bilangan gelombang yang lebih besar menunjukkan semakin banyaknya ikatan hidrogen yang terbentuk pada kitosan. Hasil spektra kitin dan kitosan selengkapnya disajikan pada Tabel 1.2.

Tabel 1.2. Hasil Uji Spektra Kitin dan Kitosan

No.	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Interpretasi	Literatur
1.	3379,29-3425,58	Vibrasi ulur -OH dan -NH ₂ pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021
2.	2877,79	Vibrasi ulur dari -CH dan -CH ₂ pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021
3.	1651,07	Vibrasi tekuk C=O dari amida pada kitin	Lucas <i>et al.</i> , 2021
4.	1581,63	Vibrasi tekuk -NH dari gugus -NH ₂ pada kitosan	Olanipekun <i>et al.</i> , 2021

Penentuan derajat deasetilasi (DD) kitin dan kitosan: dilakukan dengan menghitung derajat deasetilasi dengan menggunakan metode *Base Line* yang digunakan Khan *et al.* (2002), disajikan pada Gambar 1.9. dan 1.10.



Gambar 1.9. Penentuan DD Kitin Menggunakan Metode *Base Line*

Perhitungan DD kitin menggunakan persamaan (10) diperoleh

$$A_{1655} = \log \left(\frac{DF}{DE} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left(\frac{15}{3,8} \right)$$

$$A_{1655} = 0,59$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{AC}{AB} \right)$$

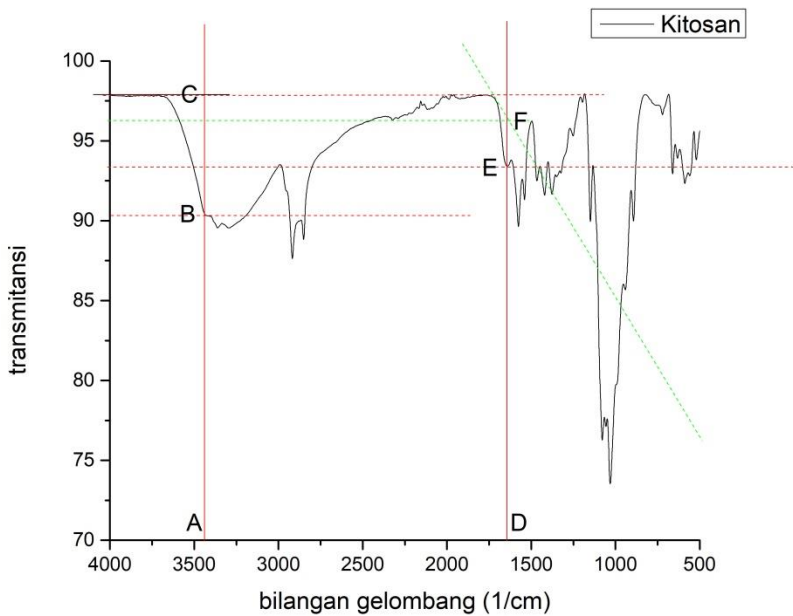
$$A_{3450} = \log \left(\frac{16}{1,9} \right)$$

$$A_{3450} = 0,925$$

$$DD \text{ Kitin} = 100 - \left[\left(\frac{0,59}{0,93} \right) \times (75,1879) \right]$$

$$DD \text{ Kitin} = 100 - 48,45$$

$$D \text{ Kitin} = 51,55\%$$



Gambar 1.10. Penentuan DD Kitosan Menggunakan Metode *Base Line*

Perhitungan DD kitosan menggunakan persamaan (10) diperoleh

$$A_{1655} = \log \left(\frac{DF}{DE} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left(\frac{96,3}{93,4} \right)$$

$$A_{1655} = 0,0133$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{AC}{AB} \right)$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{97,8}{90,3} \right)$$

$$A_{3450} = 0,0347$$

$$DD \text{ Kitosan} = 100 - \left[\left(\frac{0,0133}{0,0347} \right) \times (75,1879) \right]$$

$$DD \text{ Kitosan} = 100 - 28,80$$

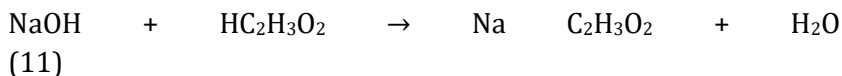
$$DD \text{ Kitosan} = 71,20\%$$

Penentuan DD menggunakan Metode Titrimetri (Titration Asam Basa)

Titrasi asam basa adalah penentuan kadar suatu larutan basa dengan larutan asam yang diketahui kadarnya. Atau sebaliknya, penentuan kadar suatu larutan asam dengan larutan basa yang diketahui, dengan didasarkan pada reaksi netralisasi. Titrasi harus dilakukan hingga mencapai titik ekuivalen, yaitu keadaan saat asam dan basa tepat habis bereaksi secara stoikiometri. Titik ekuivalen umumnya dapat ditandai dengan perubahan warna dari indikator. Sementara itu, keadaan saat titrasi harus dihentikan tepat pada saat indikator menunjukkan perubahan warna disebut titik akhir titrasi. Untuk memperoleh hasil titrasi yang tepat, maka selisih antara titik akhir titrasi dengan titik ekuivalen harus diusahakan seminimal mungkin. Hal ini dapat diupayakan dengan memilih indikator yang tepat pada saat titrasi, yakni indikator yang mengalami perubahan warna atau trayek pH di sekitar titik ekuivalen (Alauhdin, 2020).

Berdasarkan reaksi yang terjadi, titrasi dapat digolongkan menjadi: 1) Titrasi asidi-alkalimetri/ titrasi asam-basa/ titrasi penetralan. Titrasi ini melibatkan reaksi antara asam dan basa. Titran dapat berupa asam dengan titratnya basa, atau sebaliknya; 2) Titrasi pengendapan, yaitu titrasi yang melibatkan pembentukan endapan; 3) Titrasi kompleksometri, yaitu titrasi yang melibatkan pembentukan senyawa kompleks logam-ligan; 4) Titrasi redoks, yaitu titrasi yang melibatkan terjadinya reaksi redoks antara titran dan titrat.

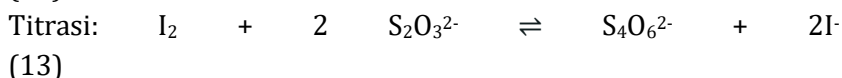
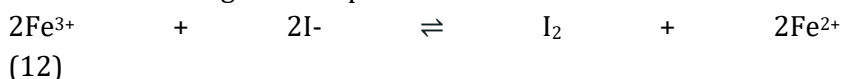
Sementara itu, berdasarkan prosesnya, terdapat titrasi langsung, titrasi tidak langsung, dan titrasi balik/ titrasi Kembali. Titrasi langsung, pada titrasi ini analit secara langsung digunakan sebagai penitrasi atau sebagai zat yang dititrasi Contoh: titrasi $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ dengan NaOH



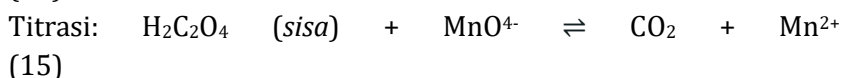
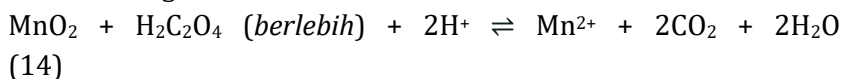
Titrasi tidak langsung, analit direaksikan dengan pereaksi berlebih, lalu hasil reaksinya dititrasi.

Contoh: penentuan kadar besi (Fe^{3+}). Analit, Fe^{3+} direaksikan dengan I^- berlebih sehingga menghasilkan I_2 . Selanjutnya I_2 yang terbentuk dititrasi dengan larutan standar tiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Jadi,

yang dititrasi bukan analit secara langsung, namun hasil reaksi antara analit dengan suatu pereaksi.

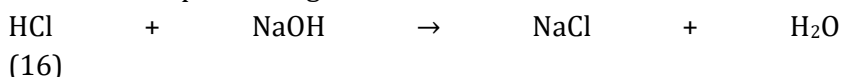


Titration balik/titration kembali: analit direaksikan dengan pereaksi berlebih yang diketahui jumlahnya, kemudian kelebihan/sisa pereaksi dititrasi. Titration ini dapat pula dikategorikan sebagai titration tidak langsung. Contoh: penentuan MnO_2 . Analit, MnO_2 direaksikan dengan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ berlebih dan diketahui jumlahnya. Selanjutnya, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sisa atau yang tidak bereaksi dengan analit dititrasi dengan larutan standar MnO_4^- .



Titration balik dilakukan apabila titik akhir titration balik lebih jelas/lebih mudah diamati dibandingkan jika dilakukan secara titration langsung, atau apabila kondisi berlebih dari reagen pertama diperlukan agar reaksi berlangsung sempurna/berkesudahan. Tidak semua zat/senyawa yang ada dalam bentuk larutannya dapat ditentukan dengan metode titration. Terdapat beberapa hal (syarat) agar titration dapat dilakukan. Syarat-syarat tersebut antara lain:

1. Reaksi antara titran dengan analit harus stoikiometri. Artinya reaksi keduanya dapat ditulis dalam persamaan reaksi yang telah diketahui dengan pasti. Jadi produk reaksi antara titran dan analit diketahui secara pasti sehingga reaksinya dapat ditulis dan disetarakan. Sebagai contoh reaksi antara HCl dengan NaOH dapat ditulis secara pasti sebagai berikut:



2. Reaksi antara titran dan analit harus berlangsung dengan cepat, hal ini untuk memastikan proses titration cepat berlangsung dan titik ekuivalen cepat diketahui.

3. Tidak ada reaksi lain yang mengganggu reaksi antara titran dan analit. Bila ada zat-zat pengganggu maka zat tersebut harus dihilangkan. Sebagai contoh, apabila kita melakukan titrasi asam asetat dengan NaOH maka tidak boleh ada asam lain yang nantinya akan mengganggu reaksi antara asam asetat dan NaOH

4. Bila reaksi antara titran dengan analit telah berjalan dengan sempurna (artinya titran dan analit sama-sama habis bereaksi) maka harus ada sesuatu yang dapat dipergunakan sebagai penanda keadaan ini. Penanda dapat berupa perubahan warna larutan atau perubahan sifat fisik larutan lain yang dapat diamati.

5. Kestimbangan reaksi harus mengarah jauh ke pembentukan produk (konstanta kesetimbangannya tinggi) sehingga dapat diukur secara kuantitatif. Bila reaksi tidak mengarah jauh ke pembentukan produk maka akan sulit untuk menentukan titik akhir titrasi. Dalam titrasi asam-basa, indikator digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi melalui perubahan warna larutan, meskipun ini bukan satu-satunya cara. Indikator asam basa merupakan asam atau basa organik yang spesies terprotonasinya memiliki warna yang berbeda sehingga pada kondisi pH yang berbeda dapat memiliki warna yang berbeda. Fenolftalin adalah salah satu contohnya. Indikator fenolftalin akan menunjukkan perubahan dari tak berwarna menjadi merah muda. Pada pH di bawah 8, fenolftalin tak berwarna, dan pada pH di atas 9,6 akan berwarna merah muda. pH antara 8,0 – 9,6 merupakan pH transisi atau disebut juga trayek pH untuk fenolftalin. Pada pH transisi akan teramati perubahan intensitas warna yang terjadi dari tak berwarna menjadi merah muda. Tabel 1.3. menunjukkan beberapa indikator asam-basa yang penting.

Tabel 1.3. Beberapa Indikator Titrasi Asam Basa

Indikator	Trayek transisi (pH)	Warna*	
		Asam	Basa
Metil violet	0,0-0,16	kuning	ungu
Merah kresol	0,2-1,8	merah	kuning
Biru timol	1,2-2,8	merah	kuning
Ungu kresol	1,2-2,8	merah	kuning

Metil jingga	3,1-4,4	merah	kuning
Hijau	3,8-5,4	kuning	biru
bromkresol			
Metil merah	4,8-6,0	merah	kuning
Biru bromtimol	6,0-7,6	kuning	biru
Merah kresol	7,2-8,8	kuning	merah
Ungu kresol	7,6-9,2	kuning	ungu
Biru timol	8,0-9,6	kuning	biru
Fenolftalin	8,0-9,6	tak berwarna	merah
Timolftalin	8,3-10,5	tak berwarna	biru
Kuning alizarin	10,1-12,0	kuning	jingga merah

*warna asam dan warna basa tidak selalu menunjukkan pH kurang atau lebih dari 7. Warna asam berarti pH lebih rendah dari trayek indikator dan basa berarti pH lebih besar dari trayek indikator.

Suatu indikator dapat digunakan untuk menunjukkan titik akhir titrasi apabila trayek indikatornya mencakup pH pada titik ekuivalen titrasi yang dimaksud atau berada pada bagian yang sangat curam dari kurva titrasi (lihat kurva titrasi). Dengan demikian perubahan warna akan terjadi pada titik ekuivalen. Pemilihan indikator yang sesuai untuk suatu titrasi didasarkan pada pH titik ekuivalen titrasi dan trayek pH atau perubahan warna dari indikator. Semakin dekat perubahan warna dengan titik ekuivalen, akan semakin akurat indikator tersebut mendeteksi titik akhir titrasi. Indikator dapat bereaksi dengan analit ataupun titran. Oleh karena itu, penggunaannya cukup beberapa tetes saja, dengan asumsi bahwa mol indikator dapat diabaikan atau sangat kecil dibandingkan dengan mol analit, dan ini sudah cukup untuk melihat perubahan warna yang terjadi.

Prosedur menentukan DD menggunakan metode titrasi

Sebanyak 0,1 g kitosan kering ditimbang dan ditambahkan 30 mL HCl 0,1 M, membentuk larutan yang diaduk terus menerus selama 30 menit. Selanjutnya 30 mL diaduk sampai sampel benar-benar larut. Larutan kitosan yang dibuat kemudian ditrasi menggunakan NaOH 0,1 M menggunakan indikator fenoflatin

sampai terjadi perubahan warna dari tidak berwarna menjadi merah muda. Titrasi dilakukan 3 kali pengulangan. Volume NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan HCl dicatat. Data yang diperoleh saat titrasi disajikan pada Tabel 1.4. Harga DD dihitung menggunakan persamaan: (Yan *et al.*, 2019)

$$DD = \frac{203n}{42n+m(100-w)} \times 100\%$$

(17)

$$n = C(v1-v2)$$

(18)

Keterangan:

C = konsentrasi NaOH

w = kadar air dalam sampel (%)

m = berat sampel (g)

n = jumlah mol NaOH yang dibutuhkan

angka 203 = Mr residu kitin

angka 42 = Mr gugus asetil

V1 = volume HCl

V2 = volume NaOH

Tabel 1.4. Volume NaOH yang Dibutuhkan Untuk Menetralkan HCl 0,1M

Sampel	Volume HCl 0,1 M (mL)	Volume NaOH 0,1 M 9(mL)
Kitin 1	30	27,9
Kitin 2	30	27,8
Kitin 3	30	27,7
Volume rata-rata	30	27,8
Kitosan 1	30	26,0
Kitosan 2	30	25,9
Kitosan 3	30	25,8
Volume rata-rata	30	25,9

Berdasarkan hasil titrasi yang disajikan pada Tabel 1.3. diperoleh hasil perhitungan DD kitin dan kitosan menggunakan persamaan (17) dan (18), didapatkan DD kitin = 50,77% dan DD

kitosan = 70,88%. Menurut Rohyami & Sari (2021), penentuan DD kitin dan kitosan berdasarkan pada netralisasi gugus amina dengan HCl sebagai asam kuat, HCl berlebih dititrasi dengan NaOH sebagai basa kuat menggunakan indikator fenoflatin diperoleh hasil pengamatan akhir yang kurang valid. Pada pengamatan titik akhir titrasi didapatkan hasil yang kurang valid akibat hasil akhir titrasi kemungkinan didapatkan kitosan sebagai endapan karena indikator fenoflatin memiliki perubahan warna pada pH yang cukup tinggi. Berdasarkan hasil perhitungan DD kitin dan kitosan menggunakan persamaan (17) dan (18) didapatkan hasil yang tidak jauh berbeda dengan perhitungan DD menggunakan metode *Base Line*.

SIMPULAN

Kitin dan kitosan dari cangkang udang berhasil disintesis dan memiliki karakteristik sesuai dengan Protan Laboratories dan SNI. Hasil karakterisasi kitin meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 51,55%. Hasil karakterisasi kitosan meliputi kadar air sebesar 1,92%, kadar abu 2,06% serta nilai derajat deasetilasi sebesar 71,20%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat yang telah memberikan pendanaan Penelitian ini melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2021, tanggal 23 November 2020, sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2021 Nomor 349.26.4/UN37/PPK.3.1/2021, tanggal 26 April 2021

Daftar Pustaka

- (AOAC), A., of O.A.C., 1999. *Official Methods of Analysis of Association Analytical Chemist* (English). Washington, D.C.: AOAC.
- Agustina, S., Swantara, I., & Suartha, I., 2015. Isolasi Kitin,

- Karakterisasi, Dan Sintesis Kitosan Dari Cangkang Udang. *Jurnal Kimia*, 9(2), pp.271–278.
- Alauhdin, M., 2020. *Buku Ajar: Kimia Analitik Dasar*. Penerbit UNNES Press, Semarang, Indonesia
- Bakshi, P.S., Selvakumar, D., Kadirvelu, K., & Kumar, N.S., 2020. Chitosan as an Environment Friendly Biomaterial – A Review on Recent Modifications and Applications. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, pp.1072–1083.
- Dompeipen, E.J., Kaimudin, M., & Dewa, R.P., 2016. Isolasi Kitin dan Kitosan dari Limbah Cangkang Udang. *Majalah Biam*. 12(1), pp. 32-39.
- de Moura, C.M., Jaqueline, M.d-M., Niege, M.S., & Luiz, A.d-A.P., 2011, Evaluation of Molar Weight and Deacetylation Degree of Chitosan During Chitin Deacetylation Reaction: Used to Produce Biofilm. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, pp.351-355.
- dos-Santos, Z.M., A, L.P.F., Caroni, M.R., Pereira, D.R.d-S., & Fonseca, J.L.C., 2009, Determination of Deacetylation Degree of Chitosan: A Comparison Between Conductometric Titration and CHN Elemental Analysis. *Carbohydrate Research*, 344, pp.2591–2595.
- Direktorat Jendral Penguatan Daya Saing Produk Kelautan dan Perikanan, 2021.
- Khan, T.A., Kok, K.P., & Hung, S.C., 2002, Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Method. *Journal Pharmacy Pharmaceut Science*, 5(3), pp.205-212.
- Kumari, S., Annamareddy, S.H.K., Abanti, S., & Rath, P.K., 2017. Physicochemical Properties and Characterization of Chitosan Synthesized from Fish Scales, Crab and Shrimp Shells. *International Journal of Biological Macromolecules*. 104, pp.1697-1705.
- Lucas, A.J., da-Silva, E.Q., Oreste, H., Le~ao, G., Costa, A., H´ector, M., L´opez, C.C.D., Medeiros, S.A., & Prentice, C., 2021. Extraction, Physicochemical Characterization, and Morphological

- Properties of Chitin and Chitosan from Cuticles of Edible Insects. *Food Chemistry*, 343, pp.128550.
- Mahatmanti, F.W., Sugiyo, W., & Sunarto, W., 2010. Sintesis Kitosan Dan Pemanfaatannya Sebagai Anti Mikrobia Ikan Segar. *Jurnal Sainstekol LPPM UNNES*, 8(2), pp.101–111.
- Mahatmanti, F.W., Nuryono., & Narsito., 2014, Physical Characteristics of Chitosan based Film Modified with Silica and Polyethylene Glycol, *Indonesian Journal of Chemistry*, 14(2), pp.131-137.
- Nurmala, N.A., Susatyo, E.B., & Mahatmanti, W., 2018. Sintesis Kitosan dari Cangkang Rajungan Terkomposit Lilin Lebah dan Aplikasinya sebagai Edible Coating pada Buah Stroberi. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(3), pp.278–284.
- Olanipekun E.O., Ayodele, O., Olalekan, C., Olatunde, S., & Olusegun, J., 2021. Comparative Studies of Chitosan and Carboxymethyl Chitosan Doped with Nickel and Copper: Characterization and Antibacterial Potential. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, pp.1971-1977.
- Protan Laboratories Inc., 1987. *Protan Biopolymers*. Norway [NO]: Protan Laboratoris, Inc.
- Ristek., 2013. *Material Maju, Advanced Materials*.
- Rohyami, Y., & Sari, N.A., 2021. Simple Method on Determination of Deacetylation Degree for Chitosan. *AIP Conf. Proc.* pp.2370.
- SNI 7949., 2013. *Kitosan - Syarat Mutu dan Pengolahan*. 298/KEP/BSN/12/2013. tanggal Penetapan 24 Desember 2013.
- Susilawati, E., Mahatmanti, F.W., & Haryani, S., 2018, Sintesis Kitosan-Silika *Bead* sebagai Pengadsorpsi Ion Logam Pb(II) pada Limbah Cair Batik, *Indonesian Journal of Chemical Science*, 7(2), pp.123-131.
- Tobing, M.T.L., Prasetya, N.B.A., & Khabibi, K., 2011. Peningkatan Derajat Deasetilasi Kitosan dari Cangkang Rajungan dengan Variasi Konsentrasi NaOH dan Lama Perendaman. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 14(3), pp.83–88.
- Weißpflog, J., David, V., Martin, M., Benjamin, K., Ulrich, S., Susanne, B., & Simona, S., 2021, Characterization of Chitosan with

Different Degree of Deacetylation and Equal Viscosity in Dissolved and Solid State – Insights by Various Complimentary Methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 171, pp.242-261

Yan, N., Xiao-Fang, W., & Xin-Sheng, C., 2019. Rapid Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan by a Headspace Analysis Based Titrimetric Technique. *Polymer Testing*, 76, pp.340-343.