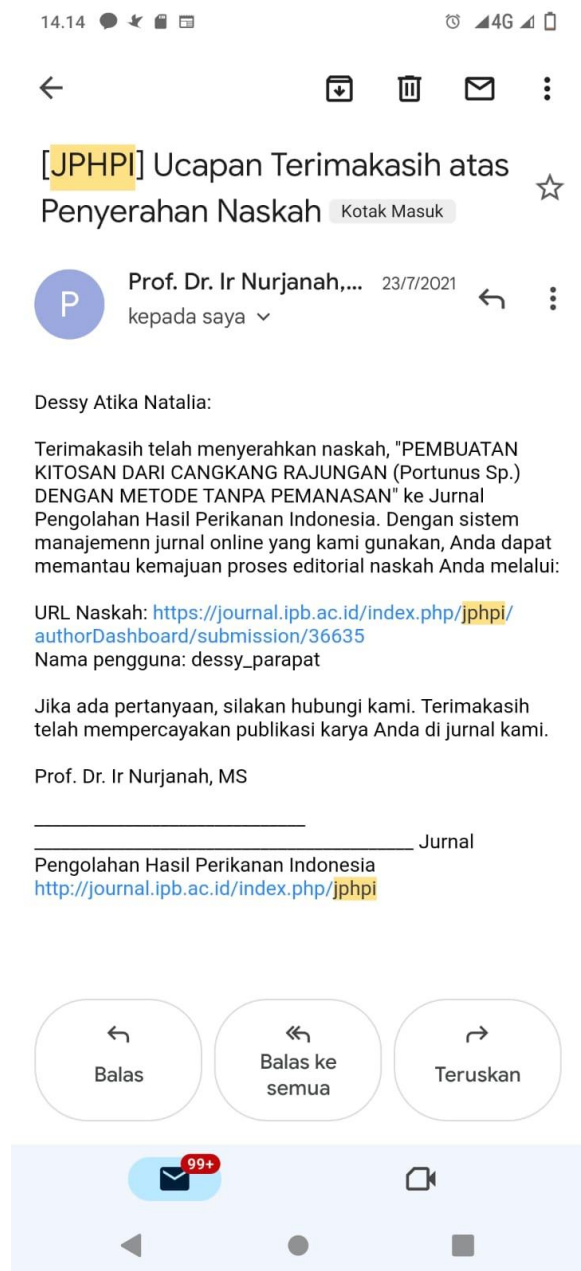


Bukti submission 23/07/2021



PEMBUATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN (*Portunus Sp.*) DENGAN METODE TANPA PEMANASAN

Dessy Atika Natalia^{1,4*}, Niken Dharmayanti², Fera Roswita Dewi³

¹Program Studi Pemanfaatan Sumberdaya Perikanan, Peminatan Industri Pengolahan Hasil Perikanan

²Dosen Pascasarjana, Politeknik AUP Jakarta, Jl. AUP No.1 Pasar Minggu-Jakarta Selatan

³Peneliti BBRPPB Kelautan dan Perikanan, Jl. KS Tubun, Petamburan VI, Slipi, Jakarta Pusat

⁴Politeknik Kelautan dan Perikanan Bitung, Jl. Tandurusa Aertembaga Dua Kota Bitung-Sulut

*Korespondensi: dessyan2112@gmail.com

Abstrak

Limbah cangkang rajungan dapat dimanfaatkan menjadi kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi kitin dengan basa kuat serta menggunakan suhu tinggi. Penggunaan suhu tinggi selama proses beresiko tinggi, produksi kitosan tanpa tahap pemanasan dapat menjadi solusi untuk mengurangi resiko kecelakaan. Tujuan penelitian ini adalah memproduksi kitosan dari cangkang rajungan dengan menggunakan metode tanpa pemanasan. Kitosan dibuat melalui tahapan- tahapan berikut deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi. Kitosan yang dihasilkan memiliki warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, dengan kadar air 11,25 – 12,93%, kadar abu 1,62 – 1,75%, kadar nitrogen 5,12 – 5,45%, kadar lemak 0,25 – 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,50 – 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64%. Dapat disimpulkan bahwa kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan proses pemanasan dan memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi rendah. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan diharapkan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan sehingga dapat memberi nilai tambah untuk cangkang rajungan.

Kata kunci: derajat deasetilasi, kitosan, cangkang rajungan, tanpa pemanasan, suhu ruang

Extraction of Chitosan from Crab Shell (*Portunus Sp.*) using Non-Thermal Methode

Abstract

Crab shell (*Portunus Sp*) can be used as a raw material for chitosan which obtained by hydrolyzing chitin by using strong alkali and high temperature. The use of high temperature during the process, producing chitosan without any thermal stage can be a possible solution to reduce hazard. The study aims to produce chitosan from crab shells using non thermal method. Chitosan was made through these stages: deproteinization, demineralization and deacetylation. The yielded chitosan then characterized. The results showed that the chitosan has yellowish white color, in flakes form and odorless with moisture content 11,25 – 12,93%, ash content 1,62 – 1,75%, nitrogen content 5,12 – 5,45%, lipid content 0,25 – 0,49%, viscosity 37,50 – 38,33 cPs, solubility 99,55 – 99,57% and degree of deacetylation 57,64%. In conclusion chitosan can be made with non thermal method met the commercial standards of chitosan except for the low deacetylation. Processing chitosan with non thermal methode can be applied at small crab *miniplant*, thus the crab shells has more economical value.

Keywords: chitosan, degree of deacetylation, non thermal, crab, room temperature

PENDAHULUAN

Permintaan rajungan meningkat setiap tahun sehingga menambah volume limbah cangkang rajungan, karena dalam pengolahannya hanya memanfaatkan daging rajungan segar, daging beku ataupun daging rajungan yang telah diolah dalam kaleng. Proses pengambilan daging rajungan meninggalkan limbah cangkang atau kulit keras dengan jumlah yang sangat banyak mencapai 40 persen sampai dengan 60 persen dari total berat rajungan (Rochima, 2014).

Limbah dari cangkang rajungan memiliki kandungan kimia yang bermanfaat diantaranya; 30 – 40 % protein; 30 – 50% mineral (CaCO_3); dan 20 – 30% kitin (Srijanto, 2003 dalam Purnavita 2007). Kandungan kimia cangkang rajungan hasil buangan ternyata dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan.

Suptijah (2006) menyatakan kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin yang memiliki rumus D-Glukosamin, yaitu polimer kationik serta memiliki jumlah monomer sekitar 2000-3000, tidak beracun dengan $\text{LD}_{50} = 16 \text{ g/kg BB}$ dengan berat molekul sekitar 800 Kda. Savant *et al.* (2000) dalam Chamidah, (2019), menyatakan bahwa kitosan terbentuk apabila beberapa gugus asetil dari kitin dihilangkan dengan menggunakan metode deasetilasi parsial. Kitosan memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan kitin sebab terdiri dari gugus amina bebas dan merupakan nukleofil kuat, sehingga kitosan lebih banyak digunakan pada dunia industri.

Kitosan masih memiliki kekurangan, yaitu sukar larut dalam air (pH netral), sebab kitosan memiliki rantai yang panjang (Tanasale, 2016). Proses pembuatan kitosan biasanya terdiri dari 3 tahap yaitu; deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Umumnya deasetilasi kitosan dilakukan dengan menggunakan pemanasan (suhu tinggi $> 70^\circ\text{C}$), hal ini tergolong berbahaya bagi keamanan. Penelitian kitosan masih terus dilakukan untuk mencari derajat deasetilasi yang tinggi agar pemanfaatannya optimal, namun hampir setiap penelitian kitosan masih menggunakan pemanasan.

Purnavita (2007) melakukan penelitian kitosan dari cangkang rajungan dengan proses deproteinasi menggunakan suhu 80°C 1:6 (b/v) NaOH 2 N selama 1 jam, demineralisasi menggunakan asam klorida 1,5 N 1:2 (b/v) suhu kamar, Deasetilasi NaOH 50% 1:20 (b/v) suhu 90°C 2 jam menghasilkan derajat deasetilasi 79,65%; Fawzya *et al.* (2008) kitosan dari limbah rajungan melalui tahap deproteinasi dilakukan selama 2 jam dengan NaOH teknis 3,5% pada suhu 70°C , demineralisasi selama 1 jam pada suhu kamar menggunakan HCl teknis 15%, deasetilasi menggunakan NaOH 60% suhu 27°C selama 5 hari menghasilkan derajat deasetilasi

58,49%; Belangi (2018) dari kulit udang tahap demineralisasi dilakukan pada suhu 90°C selama 1 jam memakai HCL 1 N, 1:7, deasetilasi dilakukan pada suhu 140 °C selama 2 jam menggunakan NaOH 50%, 1:10 (b/v); Sudianto (2020) dari kulit udang tahap demineralisasi pada suhu 90°C dengan HCl 1,5 N 1:9, deasetilasi dengan NaOH 50% ,1:10 suhu 130 °C-140 °C menghasilkan nilai derajat deasetilasi 79,1%. Sebagian besar penelitian kitosan menggunakan pemanasan, sehingga perlu dilakukan produksi kitosan tanpa adanya pemanasan dalam setiap tahapan prosesnya.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan limbah cangkang rajungan untuk menghasilkan kitosan yang memiliki karakteristik kitosan komersil tanpa memerlukan pemanasan atau alat khusus dalam proses produksinya, sehingga dapat diterapkan oleh masyarakat luas khususnya *miniplant* rajungan dan memberikan nilai tambah pada cangkang rajungan yang selama ini belum termanfaatkan dengan optimal.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai dalam pembuatan kitosan yaitu sebagai berikut; limbah cangkang rajungan dari *miniplat* rajungan Karangantu, Serang-Banten; bahan- bahan kimia yang dipakai ialah NaOH teknis (Rofa CAS 1310-73-2), HCl teknis 32% (Rofa, RLC2.0068.0500), asam asetat glasial (Merck, 1.00063.2500) dan akuades.

Pada penelitian ini menggunakan peralatan seperti thermometer digital (Airmsen TP. 101), ember plastik, timbangan digital (Vibra AJ-1200E, Japan), pengaduk kayu, kertas pH universal (Supelco, 1.09535.0001), pH meter (Ionix, PH5S), kain saring ukuran 100 mesh, gelas ukur, gelas piala, *Grinder* Tepung FCT-Z1000, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) (Rayleigh - UV1800 V/VIS - Spectrophotometer by Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd. (BFRL)), *Rion Viscotester* VT – 04F (Rion, Ltd. China), kertas saring, dan corong plastik.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian ini berdasarkan metode dalam Fawzya *et al.* (2008) yang dimodifikasi. Limbah cangkang rajungan di bersihkan dari sisa daging yang menempel dan direndam dalam larutan NaOH 2% 1:20 (b/v) semalaman (\pm 12 jam) untuk menghilangkan sisa daging atau kotoran yang menempel pada cangkang rajungan, kemudian di cuci dengan air mengalir sampai pH netral dan di cek menggunakan kertas pH universal. Cangkang rajungan di jemur dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai cangkang kering. Cangkang rajungan yang telah kering ditimbang sebanyak 1000 gr sebagai berat awal dari bahan baku cangkang rajungan sebelum masuk kedalam tahapan proses pembuatan kitosan.

Proses pembuatan kitosan dimulai dengan penghilangan zat protein dari cangkang rajungan atau deproteinasi. Deproteinasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 4% 1:10 (b/v) didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang (30 – 32 °C) tanpa pemansan sambil dilakukan pengadukan manual secara berkala. Tahap deproteinasi kemudian dilanjutkan dengan proses netralisasi menggunakan air mengalir. Netralisasi dilakukan untuk menghilangkan sifat basa yang masih ada pada cangkang rajungan sampai pH netral. Cangkang rajungan hasil proses deproteinasi yang telah memiliki pH netral kemudian dijemur dibawah sinar matahari selama \pm 12 jam atau sampai kering.

Cangkang rajungan yang telah kering dilanjutkan dengan tahap penghilangan zat mineral atau demineralisasi menggunakan larutan asam klorida (HCl) 18% dengan perbandingan 1:6 (b/v) dari berat awal bahan baku. Proses demineralisasi dilakukan pada suhu ruang (30 – 32 °C) selama satu hari (24 jam) disertai pengadukan manual secara berkala, untuk memaksimalkan proses pelepasan zat- zat mineral yang masih ada pada cangkang rajungan. Cangkang rajungan yang telah di rendam dalam larutan HCl, kemudian dinetralisasi kembali dengan air mengalir untuk menghilangkan sifat asam pada cangkang rajungan dengan cara mengukur pH air cucian hingga netral menggunakan kertas pH universal, dilanjutkan

penjemuran dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai kering. Cangkang rajungan yang telah kering kemudian ditimbang agar diketahui rendemen kitin yang dihasilkan. Cangkang rajungan yang telah melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi disebut kitin.

Kitin yang didapat selanjutnya masuk ketahap deasetilasi. Tahap deasetilasi pada penelitian ini mengacu pada Fawzya *et al.* (2008) yang telah dimodifikasi dengan penambahan NaOH 70% 1:5 (b/v), yang dilakukan pada suhu ruang (30 – 32°C) dengan penambahan hari yaitu selama 7 hari, dengan pengadukan manual untuk mendapatkan kitosan dengan harapan memiliki derajat deasetilasi (DD) yang tinggi tanpa adanya pemanasan. Tahap deasetilasi selesai dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan akuades sampai pH netral menggunakan kertas pH universal, penyaringa residu kitosan dengan kain saring ukuran 100 mesh kemudian dijemur kembali sampai benar- benar kering dibawah sinar matahari (suhu 37 - 40 °C) dan dihitung kembali rendemen hasil proses deasetilasi. Proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. Kitosan dikarakterisasi berdasarkan nilai rendemen, proksimat, viskositas, kelarutan dan juga derajat deasetilasinya, sedangkan penampakan kitosan di uji oleh 25 orang panelis tidak terlatih.

Prosedur Kimia

Rendemen (AOAC 2005)

Nilai rendemen dari kitosan dihitung berdasarkan perbandingan antara berat kitosan yg didapat dengan berat cangkang rajungan pada awal proses. Perhitungan rendemen dilihat pada rumus dibawah ini;

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{Berat kitosan yang dihasilkan}}{\text{Berat cangkang rajungan}} \times 100\%$$

Proksimat

Kadar air dihitung berdasarkan SNI 01-2354.2-2006, kadar abu SNI 01-2354.1-2006, nitrogen AOAC 2005.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi ditentukan berdasarkan pada hasil FTIR kitosan dan dihitung berdasarkan rumus rumus Domzy dan Roberts (Gintu, 2017) sebagai berikut :

$$\text{Derajat Deasetilasi} = 100 - \frac{[A_{1655}]}{[A_{3450}]} \times \frac{100}{1,33}$$

Ket :

A_{1655} : Nilai absorbansi gugus amida sekitar 1655 cm^{-1}

A_{3450} : Nilai absorbansi gugus hidroksil sekitar 3450 cm^{-1}

1,33 : Rasio gugus amida (A_{1655})/gugus hidroksil (A_{3450}) untuk kitosan yang terdeasetilasi 100%

Kelarutan

Kelarutan kitosan di uji dengan memasukan 1 gr kitosan dan dilarutkan dalam asam asetat 2% sebanyak 100 ml (1:100 b/v) (Lalenoh, 2018). Kemudian disaring dengan kertas saring dan dikeringkan. Kertas saring yang telah kering ditimbang sampai berat konstan

$$\text{Ketidaklarutan (\%)} = \frac{\text{Berat Akhir}}{\text{Berat Awal}} \times 100\%$$

$$\text{Kelarutan (\%)} = 100\% - \text{ketidaklarutan}$$

Analisis Data

Data yang dihasilkan dianalisis dengan statistik menggunakan *One Way Anova* (SPSS versi 23, IBM) yang ditampilkan dengan bentuk tabel dan deskriptif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Proksimat Cangkang Rajungan

Cangkang rajungan sebagai bahan baku penelitian ini didapatkan dari Serang-Banten. Cangkang rajungan yang telah dibersihkan dianalisis terlebih dahulu untuk mengetahui kadar proksimatnya. Hasil uji proksimat terhadap cangkang rajungan dapat dilihat pada Table 1 dibawah ini;

Table 1. The results of the crab shell proximate test

Proximate Composition	Result (%)
Water	5,23±0,21
Ash	16,82±0,23
Protein	9,01±0,24
Fat	0,083±0,12

Nadia *et al.* (2018) melaporkan dalam penelitiannya dimana cangkang rajungan memiliki nilai kadar air 8,55%, kadar abu 60,83 %, dan kadar protein 11,20%, sedangkan menurut hasil penelitian Sukma *et al.* (2014) dalam Nadia *et al.* (2018) cangkang rajungan menghasilkan nilai kadar air 8,10%, kadar abu 25,58%, dan kadar protein 13,19%. Hasil uji proksimat dari beberapa penelitian diatas berbeda dengan apa yang dihasilkan pada penelitian ini, hal ini dimungkinkan karena lingkungan daerah hasil penangkapan rajungan yang berbeda dan juga proses pengujian dan juga pembuatannya yang berbeda.

Karakteristik Kitosan

Karakteristik kitosan penelitian ini berupa rendemen, warna, bau, bentuk, kadar proksimat, viskositas, derajat deasetilasi dan kelarutannya. Hasil karakteristik disajikan pada *Table 2* dibawah ini;

Table 2 Characterization of Chitosan from Crab Shell

Parameter	EFSA 2010 ^a	Commercial Chitosan ^b	Result
Yield (%)	-	-	13,37±0,21
Colour	-	Yellowish White	Yellowish White
Shape	-	Powder	Flakes
Odor	-	-	Odorless
Water (%)	≤ 10	≤ 10	11,25 - 12, 93
Ash (%)	≤ 3	≤ 2	1,62 - 1,75
Nitrogen (%)	≤ 6	≤ 5	5,12 - 5,45
Lipid (%)	≤ 1	-	0,25 - 0,49
Viscosity (cPs)	-	<200 (Low) 200-799 (Medium) 800 – 2000 (High) >2000 (Extra High)	37,50 – 38,33 cPs
Degree of Deacetylation (%)	≥ 90	≥ 70	57,64

^aEFSA (2010); ^bSuptijah *et al.* (1992)

Rendemen

Nilai rendemen kitosan yang didapatkan pada penelitian ini sebesar 13,37%. Setha (2019) pada penelitiannya menghasilkan kitosan sebesar 5,12 – 5,63% lebih kecil dari nilai rendemen kitosan uji; Lalenoh (2018) 4,93%; namun masih lebih rendah dibandingkan nilai rendemen Nadia *et al.* (2018) 17,39%; Cahyono (2015) 14%; Ariesta (2007) 23,13%. Keberhasilan proses

pembuatan kitosan dapat di ukur dari nilai rendemen yang dihasilkan. Cahyono (2015) juga menyatakan bahwa efisien dan efektifnya suatu porses ekstraksi pada bahan baku dalam pembuatan kitosan dilihat dari nilai rendemennya.

No *et al.* (1989) dalam Setha *et al.* (2019) melaporkan bahwa rendahnya rendemen kitosan yang dihasilkan akibat dari tingginya konsentrasi NaOH yang dipakai pada tahap deasetilasi. Rendemen pada hasil penelitian ini cukup tinggi, karena saat proses deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi baik kitin maupun kitosan tidak banyak hilang oleh pelarut pada saat pencucian dan juga pada saat hidrolisis. Proses netralisasi dengan akuades dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menghindari penyusutan bobot kitin maupun kitosan.

Warna, Bentuk dan Bau

Penelitian ini menghasilkan kitosan berwarna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau. Ini dikarenakan pada saat netralisasi setelah tahap deproteinasi, demineralisasi serta deasetilasi dilakukan dengan baik sehingga zat kimia benar- benar hilang terbawa oleh air dan warna kitosan setelah dikeringkan menjadi putih kekuningan. Gambar 1 memperlihatkan hasil kitosan uji.



Sumber Foto : Dokumentasi pribadi

Gambar 1. Kitosan hasil uji dari limbah cangkang rajungan

Warna kitosan putih kekuningan diakibatkan adanya proses yang belum sempurna pada tahap deproteinasi, demineralisasi dan juga tahap deasetilasi, yang menyebabkan bahan organik tidak hilang sempurna dari kitosan, hal ini juga dikuatkan oleh Setha *et al.* (2019) yang melaporkan kitosan memiliki warna putih krem akibat depigmentasi yang belum sempurna pada tahap deasetilasi. HCl dan gula amino yang berinteraksi juga dapat menyebabkan

komponen furfural berwarna coklat akibat adanya reaksi enolisasi glikosil amino (Afridina, 2011)

Kitosan dari penelitian ini memiliki kesamaan dengan hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) yaitu berwarna putih kekuningan dan berbentuk bubuk, lain halnya dengan hasil penelitian Cahyono (2015) yang memiliki warna kitosan putih kecoklatan.

Kadar Air

Kadar air hasil penelitian berkisar 11,25% - 12,93% dimana hasil statistik $p > 0,05$ yang artinya tidak ada perbedaan nyata antara hasil uji kadar air dari proses pembuatan kitosan pertama, kedua dan ketiga. Nilai kadar air kitosan uji masih tinggi bila dibandingkan standar kitosan komersil yaitu $\leq 10\%$. Hal ini diduga karenakan pada saat penjemuran kitosan hanya mengandalkan sinar matahari. Tingginya kadar air merupakan akibat dari proses pengeringan yang masih belum sempurna (Ariesta, 2007).

Menurut Walke *et al.* (2014) sifat kitosan salah satunya ialah higroskopis di dalam, sehingga dalam penyimpanan kitosan mampu menyerap uap air disekitarnya. Penyimpanan kitosan didalam toples kaca kedap udara akan lebih baik dalam menjaga supaya kadar airnya tidak bertambah.

Kadar Abu

Kadar abu kitosan hasil uji yaitu berkisar 1,62% - 1,75% dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada perbedaan nyata nilai kadar abu antara proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar abu hasil uji sudah sesuai standar kadar abu kitosan komersil yaitu $\leq 2\%$ (Suptijah, 1992) dan $\leq 3\%$ (EFSA, 2010). Rendahnya kadar abu kitosan uji dikarenakan adanya tahap demineralisasi pada proses pembuatan kitosan. Kandungan mineral di hilangkan dengan bantuan larutan HCl yang mengikat mineral (Hartati, 2002 dalam Lalenoh, 2018). Pencucian yang baik pada tahap netralisasi juga berpengaruh terhadap nilai kadar abu, karena pada saat proses pencucian mineral yang terlepas terbuang bersama-sama dengan air (Angka dan Suhartono, 2000).

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen menandakan keberhasilan akan tahapan proses deproteinasi pada saat pembuatan kitosan. Hong *et al.* (1989) juga menyatakan indikator proses deproteinasi ialah kadar total nitrogen yang tersisa. Kadar nitrogen kitosan uji berkisar 5,12% - 5,45%, dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada pengaruh nyata antara kadar nitrogen proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar nitrogen uji sudah sesuai dengan standar kitosan EFSA (2010) yaitu $\leq 6\%$, namun sedikit lebih besar dari hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) $\leq 5\%$. Nitrogen uji hasil penelitian masih sesuai standar menandakan proses deproteinasi pada penelitian ini cukup baik.

Kadar Lemak

Kitosan hasil uji memiliki nilai kadar lemak dengan kisaran 0,25% - 0,49% dengan hasil uji statistik tidak berbeda nyata atau $p > 0,05$, dengan kata lain nilai kadar lemak kitosan proses pertama, kedua dan ketiga telah homogen. Proses deproteinasi dengan larutan basa dan proses demineralisasi dengan larutan asam dapat mempengaruhi nilai kadar lemak kitosan, sebab mampu mereduksi protein, mineral, lemak dan bahan organik lainnya (Cahyono, 2015). Nilai kadar lemak hasil uji tergolong rendah dan masih dibawah kadar air hasil penelitian Nazin (2005) yang berkisar 0,70 – 4,01% dan Cahyono (2015) sebesar 3,13%.

Viskositas

Nilai viskositas kitosan pada penelitian ini berkisar 37,50 – 38,33 cPs. Nilai viskositas kitosan proses pertama, kedua dan ketiga tidak berbeda nyata karena $p > 0,05$. Nilai viskositas penelitian ini tergolong rendah karena masih < 200 cPs menurut standar kitosan komersil dari Suptijah *et al.* (1992). Rendahnya nilai viskositas kitosan di duga karena pengaruh tahap deasetilasi pada saat pembuatan kitosan. Nadia *et al.* (2018) menyatakan lamanya proses deasetilasi, serta konsentrasi NaOH yang tinggi akan menurunkan viskositas dan berat molekul.

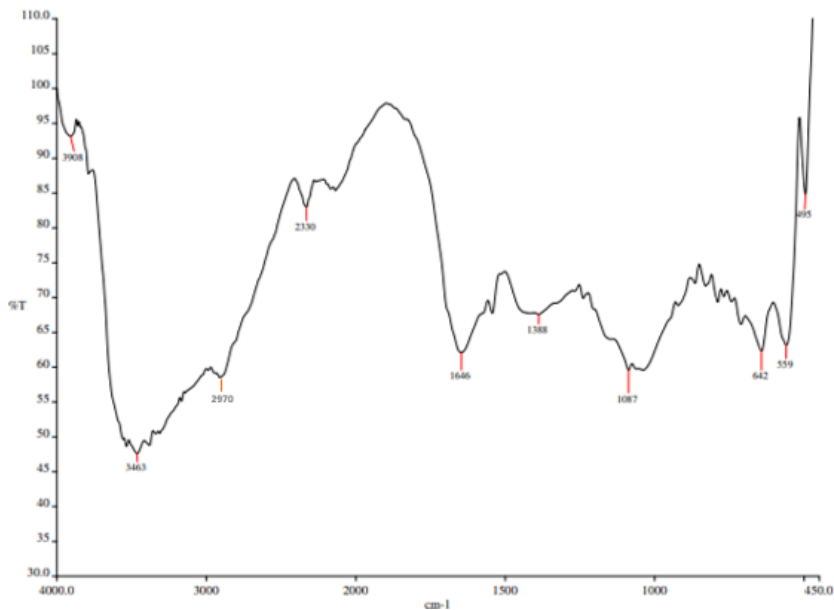
Viskositas juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai polimer, semakin panjang rantai polimer maka semakin tinggi nilai viskositas, sehingga untuk mendapatkan nilai viskositas

yang rendah rantai polimer harus di putus menjadi rantai monomer. Pemutusan rantai polimer dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti suhu, basa kuat, waktu, serta enzim yang pada tahap deasetilasi maupun karboksimetilasi (Rinaudo *et al.* 1992 dalam Fawzya *et al.* 2008). Viskositas yang rendah menandakan keberadaan rantai polimer sudah terputus sehingga terbentuk rantai yang lebih pendek (Fawzya *et al.* 2008).

Derajat Deasetilasi Kitosan

Parameter mutu kitosan lainnya ialah nilai derajat deasetilasinya, ditentukan berdasarkan jumlah gugus asetil yang dapat dihilangkan pada tahap deasetilasi kitin menjadi kitosan. Konsentrasi NaOH yang tinggi dalam larutan mengakibatkan gugus fungsional amino ($-NH_3^+$) yang mensubstitusi gugus asetil kitin didalam larutan semakin aktif yang menyebabkan semakin baiknya proses deasetilasi, sehingga nilai derajat deasetilasi semakin tinggi (Rochima, 2007).

Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode garis dasar pada hasil FTIR kitosan (Bagheri *et al.* 2009). Prinsip penentuan derajat deasetilasi adalah perbandingan nilai absorbansi amida dalam gugus asetil dan gugus hidroksil yaitu pada panjang gelombang 1655 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} (Yusharani, 2019). Gugus fungsi OH ulur dan NH ulur pada penelitian ini terlihat pada puncak bilangan gelombang 3463 cm^{-1} . Bilangan gelombang 2970 cm^{-1} memperlihatkan gugus fungsi CH ulur, dan bilangan gelombang 1646 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi C=O amida. Grafik Spektra FTIR kitosan penelitian ini sudah menunjukkan adanya pita serapan amida dan gugus hidroksil yang mencirikan kitosan pada umumnya. Gambar 1 memperlihatkan grafik FTIR kitosan penelitian ini;



Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan Cangkang Rajungan

Nilai derajat deasetilasi pada penelitian ini dihitung menggunakan rumus Domzy dan Roberts (1995) yaitu sebesar 57,64%. Hasil derajat deasetilasi pada kitosan masih rendah karena pada pembuatan kitosan tidak menggunakan suhu panas (suhu ruang 30 – 32 °C). Suhu berpengaruh terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi akan semakin tinggi bila suhu pemanasannya juga semakin tinggi dan waktu reaksinya semakin lama (Fadli *et al.* 2015).

Nilai DD kitosan pada penelitian yaitu 57,64% dan sudah dapat dikatakan kitosan. Azhar *et al.* dalam penelitiannya menyatakan kitosan dengan DD 40 – 100% disebut kitosan. Gintu *et al.* (2017) dalam penelitiannya menghasilkan DD sebesar 57,61% yang juga dapat dikatakan kitosan.

Kelarutan

Kelarutan kitosan penelitian ini yaitu berkisar 99,55% - 99,57% dengan nilai $p > 0,05$ yang artinya tidak pengaruh nyata antara proses kitosan pertama, kedua dan ketiga. Kitosan hasil uji larut sempurna pada asam asetat 2% karena nilai kelarutan $> 99\%$, penelitian Gintu *et al.* (2017) dengan derajat deasetilasi 57,61% juga melaporkan kelarutan sempurna 100% kitosan penelitiannya dalam asam asetat 1%. Asam encer seperti asam asetat, asam sitrat

maupun asam format dapat melarutkan kitosan, namun kitosan dapat larut dalam air bila telah mengalami substitusi, semakin tinggi kelarutan maka nilai derajat deasetilasi juga akan meningkat, hal ini dipengaruhi oleh proses deasetilasi yang memotong gugus asetil kitin dan membentuk gugus amina, sehingga ion H^+ pada gugus amina menyebabkan kitosan cepat berikatan dengan air melalui ikatan hidrogen (Rochima, 2007).

Kesimpulan

Kesimpulan yang didapatkan dari penelitian ini:

1. Kitosan dapat dihasilkan dari limbah cangkang rajungan dan menghasilkan warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, serta hasil analisis nilai proksimat yaitu; kadar air 11,25 - 12, 93%, kadar abu 1,62 - 1,75%, kadar nitrogen 5,12 - 5,45%, kadar lemak 0,25 - 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,55 - 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64 %.
2. Kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan pemanasan dan peralatan khusus, khitosan sudah memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi yang masih < 70%.
3. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan.

Saran

Penelitian lebih lanjut terhadap pembuatan kitosan dengan metode tanpa pemanasan perlu dikembangkan untuk mendapatkan nilai derajat deasetilasi yang lebih tinggi.

Terima Kasih

Di ucapkan terima kasih atas beasiswa dan bantuan dana penelitian dari Pusat Pendidikan Kelautan dan Perikanan. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada ibu Pipih Suptijah dan bapak Agung Gintu atas bantuannya yang diberikan selama penelitian.

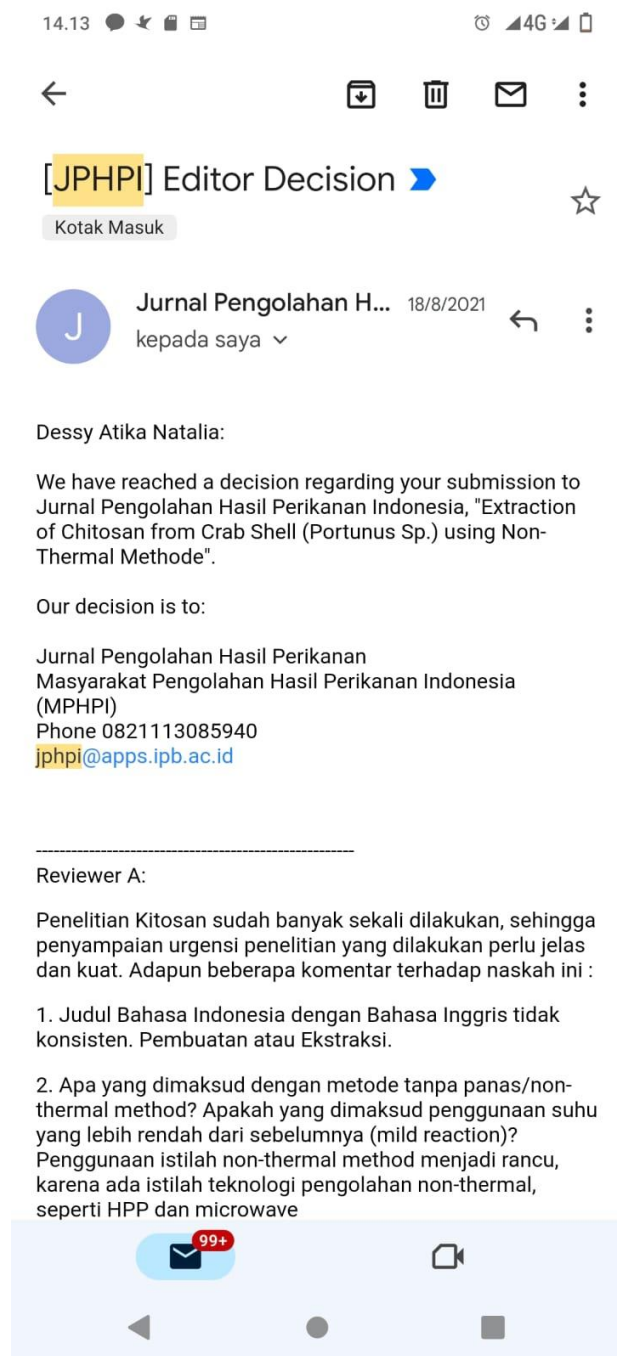
Daftar Pustaka

Angka SL, Suhartono MT. 2000. *Bioteknologi Hasil Laut*. Bogor (ID): PKSPL. Institut Pertanian Bogor.

- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 2005. *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical of Chemist*. Virgin (US): The Association of Analytical Chemist, Inc.
- Ariesta, A. 2007. Karakteristik mutu dan kelarutan kitosan dari ampas silase kepala udang windu (*penaeus monodon*). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar abu pada produk perikanan*. SNI-01-2354.1-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar air pada produk perikanan*. SNI-01-2354.2-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- Bagheri Khoulenjani S, Taghizadeh S and Mirzadeh H. 2009. An investigation on the short term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*. 78(2009): 773-778.
- Belangi, I. 2018. Produksi dan karakteristik kitosan larut air dengan metode hidrolisis asam. [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Cahyono, E. 2015. Produksi glukosamin dengan metode hidrolisis bertekanan sebagai bahan penunjang kesehatan sendi. [Tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Chamidah A, Widiyanti C H, Fabiyani N N. 2016. Pemanfaatan chitosan larut air sebagai antiseptik hand sanitizer. *Jurnal Perikanan Universitas Gadjah Mada*. 21(1): 9-16
- [EFSA] European Food Safety Authority. 2010. *Scientific opinion on the safety of chitin-glucan as a novel food ingredient*. European Food Safety Authority. 8(7): 1-17.
- Fadli, *et al.* 2015. Pengaruh rasio massa kitin/naoh dan waktu reaksi terhadap karakteristik kitosan yang disintesis dari limbah industri udang kering. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 18(2): 61-67.
- Fawzya Y N, Rina N, Singgih W. 2008. Pengaruh deasetilasi dan alkalinasi terhadap karakteristik karboksimetil kitosan. *Jurnal Perikanan (J. Fish. Sci)*. X(1): 64-75.
- Gintu A R, Soetjipto H, Cahyanti M N. 2017. Karakterisasi dan sifat fisikokimia kitosan dari kulit udang. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia IX (SN-KPK IX)*. Salatiga. ISBN: 978-602-73159-8. Hlm 289-295.
- Hong H, No K, Meyers SP, Lee KS. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 37(3): 575-579.
- Lalenoh B A, Cahyono E. 2018. Karakterisasi kitosan dari limbah rajungan (*portunus pelagicus*). *Jurnal Ilmiah Tindalung*. 4(1): 30-33.
- Masagus, P P D A H. 2013. Pengaruh suhu eterifikasi pada proses pembuatan karboksil metil kitosan terhadap sifat kelarutannya. *Seminar Nasional Masyarakat Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia V; 2013*. Yogyakarta (ID): Universitas Gadjah Mada.
- Nadia, L M H, Huli L O, Nadia L A R. 2018. Pembuatan dan karakterisasi kitosan dari cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) asal sulawesi tenggara. *J. Fish Protech*. 1(2): 77-84.
- Purnavita, L H R D S. 2007. Optimasi pembuatan kitosan dari kitin limbah cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) untuk adsorben ion logam merkuri. *Reaktor*. 11(1): 45-49
- Rahman, M A. 2012. Kitosan sebagai bahan antibakteri alternatif dalam formulasi gel pembersih tangan (hand sanitizer). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Rochima, E. 2007. Karakteristik kitin dan kitosan asal limbah rajungan Cirebon. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. X(1): 9-22.
- Rochima E. 2014. Study of utilization of crabs processing wastes and its application for chitosan-based healthy drink. *Jurnal Akuatika*. 5(1): 71-82. ISSN 0853-2532.
- Rohyami Y, *et al.* 2013. Preparation of chitin, study of physicochemical properties and biopesticide activities. *Eksakta*. 13(2): 49-55.
- Setha B, Rumata F, Silaban B B. 2019. Karakteristik kitosan dari kulit udang vaname dengan menggunakan suhu dan waktu yang berbeda dalam proses deasetilasi. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 22(3): 498-507.

- Sudianto, Suseno S H, Suptijah P. 2020. Optimasi produksi kitosan larut air menggunakan metode hidrolisis bertekanan. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 23(3): 441-446.
- Suptijah P, Salamah E, Sumaryanto H, Purwaningsih S, Santoso J. 1992. *Pengaruh berbagai isolasi khitin kulit udang terhadap mutunya*. Laporan Penelitian Jurusan Teknologi Hasil Perikanan. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Suptijah P. 2006. Deskripsi karakterisasi fungsional dan aplikasi kitin dan kitosan. *Di Dalam Prosiding Seminar Nasional Kitin Kitosan*. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Tanasale, M F J D P, Ivonne T, Serly J S, Loberth K. 2016. Extraction and characterization of chitosan from windu shrimp shell (*penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations. *Indonesian Journal Chemistry*. 3(2): 308-316.
- Walke S, Srivastava G, Nikalje M, Doshi J, Kumar R, Ravetkar S, Doshi P. 2014. Physicochemical and functional characterization of chitosan prepared from shrimp shells and investigation of its antibacterial, antioxidant and tetanus toxoid entrapment efficiency. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 26(2): 215-225.
- Yusharani M S, Stenley, Harmami, Ulfan I, Ni'mah Y L. 2019. Synthesis of water-soluble chitosan from squid pens waste as raw material for capsule shell: temperature deacetylation and reaction time. *Materials Science and Engineering*. doi:10.1088/1757-899X/509/1/012070

Bukti Reviewer A 18/08/2021



PEMBUATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN (*Portunus Sp.*) DENGAN METODE TANPA PEMANASAN

Commented [er1]:

Commented [er2]:

Commented [er3]: Metode tanpa pemanasan atau menggunakan suhu ruang?

Abstrak

Limbah cangkang rajungan dapat dimanfaatkan menjadi kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi kitin dengan basa kuat serta menggunakan suhu tinggi. Penggunaan suhu tinggi selama proses beresiko tinggi, produksi kitosan tanpa tahap pemanasan dapat menjadi solusi untuk mengurangi resiko kecelakaan. Tujuan penelitian ini adalah memproduksi kitosan dari cangkang rajungan dengan menggunakan metode tanpa pemanasan. Kitosan dibuat melalui tahapan-tahapan berikut deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi. Kitosan yang dihasilkan memiliki warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, dengan kadar air 11,25 – 12,93%, kadar abu 1,62 – 1,75%, kadar nitrogen 5,12 – 5,45%, kadar lemak 0,25 – 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,50 – 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64%. Dapat disimpulkan bahwa kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan proses pemanasan dan memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi rendah. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan diharapkan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan sehingga dapat memberi nilai tambah untuk cangkang rajungan.

Commented [er4]: typo

Commented [er5]: tidak ada metode riset dan rancangan percobaan? belum jelas

Commented [er6]: belum jelas

Commented [er7]: Jika DD rendah berarti bukan kitosan namun masih kitin?

Kata kunci: derajat deasetilasi, kitosan, cangkang rajungan, tanpa pemanasan, suhu ruang

Extraction of Chitosan from Crab Shell (*Portunus Sp.*) using Non-Thermal Methode

Commented [er8]: Judul di atas adalah pembuatan kitosan, bukan extraction....ekstraksi adalah proses pemisahan

Abstract

Crab shell (*Portunus Sp.*) can be used as a raw material for chitosan which obtained by hydrolyzing chitin by using strong alkali and high temperature. The use of high temperature during the process, producing chitosan without any thermal stage can be a possible solution to reduce hazard. The study aims to produce chitosan from crab shells using non thermal method. Chitosan was made through these stages: deproteination, demineralization and deacetylation. The yielded chitosan then characterized. The results showed that the chitosan has yellowish white color, in flakes form and odorless with moisture content 11,25 – 12,93%, ash content 1,62 – 1,75%, nitrogen content 5,12 – 5,45%, lipid content 0,25 – 0,49%, viscosity 37,50 – 38,33 cPs, solubility 99,55 – 99,57% and degree of deacetylation 57,64%. In conclusion chitosan can be made with non thermal method met the commercial standards of chitosan except for the low deacetylation. Processing chitosan with non thermal methode can be applied at small crab *miniplant*, thus the crab shells has more economical value.

Keywords: chitosan, degree of deacetylation, non thermal, crab, room temperature

PENDAHULUAN

Permintaan rajungan meningkat setiap tahun sehingga menambah volume limbah cangkang rajungan, karena dalam pengolahannya hanya memanfaatkan daging rajungan segar, daging beku ataupun daging rajungan yang telah diolah dalam kaleng. Proses pengambilan daging rajungan meninggalkan limbah cangkang atau kulit keras dengan jumlah yang sangat banyak mencapai 40 persen sampai dengan 60 persen dari total berat rajungan (Rochima, 2014). Limbah dari cangkang rajungan memiliki kandungan kimia yang bermanfaat diantaranya; 30 – 40 % protein; 30 – 50% mineral (CaCO_3); dan 20 – 30% kitin (Srijanto, 2003 dalam Purnavita

2007). Kandungan kimia cangkang rajungan hasil buangan ternyata dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan.

Suptijah (2006) menyatakan kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin yang memiliki rumus D-Glukosamin, yaitu polimer kationik serta memiliki jumlah monomer sekitar 2000-3000, tidak beracun dengan $LD_{50} = 16 \text{ g/kg BB}$ dengan berat molekul sekitar 800 Kda. Savant *et al.* (2000) dalam Chamidah, (2019), menyatakan bahwa kitosan terbentuk apabila beberapa gugus asetil dari kitin dihilangkan dengan menggunakan metode deasetilasi parsial. Kitosan memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan kitin sebab terdiri dari gugus amina bebas dan merupakan nukleofil kuat, sehingga kitosan lebih banyak digunakan pada dunia industri.

Kitosan masih memiliki kekurangan, yaitu sukar larut dalam air (pH netral), sebab kitosan memiliki rantai yang panjang (Tanasale, 2016). Proses pembuatan kitosan biasanya terdiri dari 3 tahap yaitu; deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Umumnya deasetilasi kitosan dilakukan dengan menggunakan pemanasan (suhu tinggi $> 70^{\circ}\text{C}$), hal ini tergolong berbahaya bagi keamanan. Penelitian kitosan masih terus dilakukan untuk mencari derajat deasetilasi yang tinggi agar pemanfaatannya optimal, namun hampir setiap penelitian kitosan masih menggunakan pemanasan.

Purnavita (2007) melakukan penelitian kitosan dari cangkang rajungan dengan proses deproteinasi menggunakan suhu 80°C 1:6 (b/v) NaOH 2 N selama 1 jam, demineralisasi menggunakan asam klorida 1,5 N 1:2 (b/v) suhu kamar, Deasetilasi NaOH 50% 1:20 (b/v) suhu 90°C 2 jam menghasilkan derajat deasetilasi 79,65%; Fawzya *et al.* (2008) kitosan dari limbah rajungan melalui tahap deproteinasi dilakukan selama 2 jam dengan NaOH teknis 3,5% pada suhu 70°C , demineralisasi selama 1 jam pada suhu kamar menggunakan HCl teknis 15%, deasetilasi menggunakan NaOH 60% suhu 27°C selama 5 hari menghasilkan derajat deasetilasi 58,49%; Belangi (2018) dari kulit udang tahap demineralisasi dilakukan pada suhu 90°C selama 1 jam memakai HCL 1 N, 1:7, deasetilasi dilakukan pada suhu 140°C selama 2 jam

menggunakan NaOH 50%, 1:10 (b/v); Sudianto (2020) dari kulit udang tahap demineralisasi pada suhu 90°C dengan HCl 1,5 N 1:9, deasetilasi dengan NaOH 50% ,1:10 suhu 130 °C-140 °C menghasilkan nilai derajat deasetilasi 79,1%. Sebagian besar penelitian kitosan menggunakan pemanasan, sehingga perlu dilakukan produksi kitosan tanpa adanya pemanasan dalam setiap tahapan prosesnya.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan limbah cangkang rajungan untuk menghasilkan kitosan yang memiliki karakteristik kitosan komersil tanpa memerlukan pemanasan atau alat khusus dalam proses produksinya, sehingga dapat diterapkan oleh masyarakat luas khususnya *miniplant* rajungan dan memberikan nilai tambah pada cangkang rajungan yang selama ini belum dimanfaatkan dengan optimal.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai dalam pembuatan kitosan yaitu sebagai berikut; limbah cangkang rajungan dari *miniplant* rajungan Karangantu, Serang-Banten; bahan- bahan kimia yang dipakai ialah NaOH teknis (Rofa CAS 1310-73-2), HCl teknis 32% (Rofa, RLC2.0068.0500), asam asetat glasial (Merck, 1.00063.2500) dan akuades.

Pada penelitian ini menggunakan peralatan seperti thermometer digital (Airmesen TP. 101), ember plastik, timbangan digital (Vibra AJ-1200E, Japan), pengaduk kayu, kertas pH universal (Supelco, 1.09535.0001), pH meter (Ionix, PH5S), kain saring ukuran 100 mesh, gelas ukur, gelas piala, *Grinder* Tepung FCT-Z1000, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) (Rayleigh - UV1800 V/VIS - Spectrophotometer by Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd. (BFRL)), *Rion Viscotester* VT – 04F (Rion, Ltd. China), kertas saring, dan corong plastik.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian ini berdasarkan metode dalam Fawzya *et al.* (2008) yang dimodifikasi. Limbah cangkang rajungan di bersihkan dari sisa daging yang menempel dan direndam dalam larutan NaOH 2% 1:20 (b/v) semalaman (\pm 12 jam) untuk menghilangkan sisa daging atau kotoran yang menempel pada cangkang rajungan, kemudian di cuci dengan air mengalir sampai pH netral dan di cek menggunakan kertas pH universal. Cangkang rajungan di jemur dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai cangkang kering. Cangkang rajungan yang telah kering ditimbang sebanyak 1000 gr sebagai berat awal dari bahan baku cangkang rajungan sebelum masuk kedalam tahapan proses pembuatan kitosan.

Commented [er9]: Tidak dipisah

Commented [er10]: Tidak dipisah

Commented [er11]: Tidak dipisah

Commented [er12]: Tidak dijemur

Proses pembuatan kitosan dimulai dengan penghilangan zat protein dari cangkang rajungan atau deproteinasi. Deproteinasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 4% 1:10 (b/v) didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang (30 – 32 °C) tanpa pemansan sambil dilakukan pengadukan manual secara berkala. Tahap deproteinasi kemudian dilanjutkan dengan proses netralisasi menggunakan air mengalir. Netralisasi dilakukan untuk menghilangkan sifat basa yang masih ada pada cangkang rajungan sampai pH netral. Cangkang rajungan hasil proses deproteinasi yang telah memiliki pH netral kemudian dijemur dibawah sinar matahari selama \pm 12 jam atau sampai kering.

Commented [er13]: Pakai metode apa dan sumber referensinya?

Commented [er14]: typo

Commented [er15]: maksud manual pakai tangan?diaduk?

Cangkang rajungan yang telah kering dilanjutkan dengan tahap penghilangan zat mineral atau demineralisasi menggunakan larutan asam klorida (HCl) 18% dengan perbandingan 1:6 (b/v) dari berat awal bahan baku. Proses demineralisasi dilakukan pada suhu ruang (30 – 32 °C) selama satu hari (24 jam) disertai pengadukan manual secara berkala, untuk memaksimalkan proses pelepasan zat- zat mineral yang masih ada pada cangkang rajungan. Cangkang rajungan yang telah di rendam dalam larutan HCl, kemudian dinetralisasi kembali dengan air mengalir untuk menghilangkan sifat asam pada cangkang rajungan dengan cara mengukur pH air cucian hingga netral menggunakan kertas pH universal, dilanjutkan penjemuran dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai kering. Cangkang rajungan yang

Commented [er16]: metodenya siapa ini? Cantumkan referensi

Commented [er17]: tidak dipisah

telah kering kemudian ditimbang agar diketahui rendemen kitin yang dihasilkan. Cangkang rajungan yang telah melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi disebut kitin.

Kitin yang didapat selanjutnya masuk ketahap deasetilasi. Tahap deasetilasi pada penelitian ini mengacu pada Fawzya *et al.* (2008) yang telah dimodifikasi dengan penambahan NaOH 70% 1:5 (b/v), yang dilakukan pada suhu ruang (30 – 32°C) dengan penambahan hari yaitu selama 7 hari, dengan pengadukan manual untuk mendapatkan kitosan dengan harapan memiliki derajat deasetilasi (DD) yang tinggi tanpa adanya pemanasan. Tahap deasetilasi selesai dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan akuades sampai pH netral menggunakan kertas pH universal, penyaringa residu kitosan dengan kain saring ukuran 100 mesh kemudian dijemur kembali sampai benar- benar kering dibawah sinar matahari (suhu 37 - 40 °C) dan dihitung kembali rendemen hasil proses deasetilasi. Proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. Kitosan dikarakterisasi berdasarkan nilai rendemen, proksimat, viskositas, kelarutan dan juga derajat deasetilasinya, sedangkan penampakan kitosan di uji oleh 25 orang panelis tidak terlatih.

Prosedur Kimia

Rendemen (AOAC 2005)

Nilai rendemen dari kitosan dihitung berdasarkan perbandingan antara berat kitosan yg didapat dengan berat cangkang rajungan pada awal proses. Perhitungan rendemen dilihat pada rumus dibawah ini;

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{Berat kitosan yang dihasilkan}}{\text{Berat cangkang rajungan}} \times 100\%$$

Proksimat

Kadar air dihitung berdasarkan SNI 01-2354.2-2006, kadar abu SNI 01-2354.1-2006, nitrogen AOAC 2005.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi ditentukan berdasarkan pada hasil FTIR kitosan dan dihitung berdasarkan rumus rumus Domzy dan Roberts (Gintu, 2017) sebagai berikut :

$$\text{Derajat Deasetilasi} = 100 - \frac{[A_{1655}]}{[A_{3450}]} \times \frac{100}{1,33}$$

Ket :

A_{1655} : Nilai absorbansi gugus amida sekitar 1655 cm^{-1}

A_{3450} : Nilai absorbansi gugus hidroksil sekitar 3450 cm^{-1}

1,33 : Rasio gugus amida (A_{1655})/gugus hidroksil (A_{3450}) untuk kitosan yang terdeasetilasi 100%

Kelarutan

Kelarutan kitosan di uji dengan memasukan 1 gr kitosan dan dilarutkan dalam asam asetat 2% sebanyak 100 ml (1:100 b/v) (Lalenoh, 2018). Kemudian disaring dengan kertas saring dan dikeringkan. Kertas saring yang telah kering ditimbang sampai berat konstan

Commented [er18]: kata sambung tidak di awal kalimat

$$\text{Ketidaklarutan (\%)} = \frac{\text{Berat Akhir}}{\text{Berat Awal}} \times 100\%$$

$$\text{Kelarutan (\%)} = 100\% - \text{ketidaklarutan}$$

Analisis Data

Data yang dihasilkan dianalisis dengan statistik menggunakan *One Way Anova* (SPSS versi 23, IBM) yang ditampilkan dengan bentuk tabel dan deskriptif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Proksimat Cangkang Rajungan

Cangkang rajungan sebagai bahan baku penelitian ini didapatkan dari Serang-Banten. Cangkang rajungan yang telah dibersihkan dianalisis terlebih dahulu untuk mengetahui kadar proksimatnya. Hasil uji proksimat terhadap cangkang rajungan dapat dilihat pada Table 1 dibawah ini;

Table 1. The results of the crab shell proximate test

Proximate Composition	Result (%)
Water	5,23±0,21
Ash	16,82±0,23
Protein	9,01±0,24
Fat	0,083±0,12

Commented [er19]: masih English? Mohon di bhs indokan

Nadia *et al.* (2018) melaporkan dalam penelitiannya dimana cangkang rajungan memiliki nilai kadar air 8,55%, kadar abu 60,83 %, dan kadar protein 11,20%, sedangkan menurut hasil penelitian Sukma *et al.* (2014) dalam Nadia *et al.* (2018) cangkang rajungan menghasilkan nilai kadar air 8,10%, kadar abu 25,58%, dan kadar protein 13,19%. Hasil uji proksimat dari beberapa penelitian diatas berbeda dengan apa yang dihasilkan pada penelitian ini, hal ini dimungkinkan karena lingkungan daerah hasil penangkapan rajungan yang berbeda dan juga proses pengujian dan juga pembuatannya yang berbeda.

Karakteristik Kitosan

Karakteristik kitosan penelitian ini berupa rendemen, warna, bau, bentuk, kadar proksimat, viskositas, derajat deasetilasi dan kelarutannya. Hasil karakteristik disajikan pada *Table 2* dibawah ini;

Table 2 Characterization of Chitosan from Crab Shell

Parameter	EFSA 2010 ^a	Commercial Chitosan ^b	Result
Yield (%)	-	-	13,37±0,21
Colour	-	Yellowish White	Yellowish White
Shape	-	Powder	Flakes
Odor	-	-	Odorless
Water (%)	≤ 10	≤ 10	11,25 - 12, 93
Ash (%)	≤ 3	≤ 2	1,62 - 1,75
Nitrogen (%)	≤ 6	≤ 5	5,12 - 5,45
Lipid (%)	≤ 1	-	0,25 - 0,49
Viscosity (cPs)	-	<200 (Low) 200-799 (Medium) 800 – 2000 (High) >2000 (Extra High)	37,50 – 38,33 cPs
Degree of Deacetylation (%)	≥ 90	≥ 70	57,64

^aEFSA (2010); ^bSuptijah *et al.* (1992)

Rendemen

Nilai rendemen kitosan yang didapatkan pada penelitian ini sebesar 13,37%. Setha (2019) pada penelitiannya menghasilkan kitosan sebesar 5,12 – 5,63% lebih kecil dari nilai rendemen kitosan uji; Lalenoh (2018) 4,93%; namun masih lebih rendah dibandingkan nilai rendemen Nadia *et al.* (2018) 17,39%; Cahyono (2015) 14%; Ariesta (2007) 23,13%. Keberhasilan proses

Commented [er20]: belum diterjemahkan ke indo

pembuatan kitosan dapat diukur dari nilai rendemen yang dihasilkan. Cahyono (2015) juga menyatakan bahwa efisien dan efektifnya suatu proses ekstraksi pada bahan baku dalam pembuatan kitosan dilihat dari nilai rendemennya.

Commented [er21]: disatukan

No *et al.* (1989) dalam Setha *et al.* (2019) melaporkan bahwa rendahnya rendemen kitosan yang dihasilkan akibat dari tingginya konsentrasi NaOH yang dipakai pada tahap deasetilasi. Rendemen pada hasil penelitian ini cukup tinggi, karena saat proses deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi baik kitin maupun kitosan tidak banyak hilang oleh pelarut pada saat pencucian dan juga pada saat hidrolisis. Proses netralisasi dengan akuades dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menghindari penyusutan bobot kitin maupun kitosan.

Commented [er22]: maksudnya apa ?tidak jelas....

Warna, Bentuk dan Bau

Penelitian ini menghasilkan kitosan berwarna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau. Ini dikarenakan pada saat netralisasi setelah tahap deproteinasi, demineralisasi serta deasetilasi dilakukan dengan baik sehingga zat kimia benar-benar hilang terbawa oleh air dan warna kitosan setelah dikeringkan menjadi putih kekuningan. Gambar 1 memperlihatkan hasil kitosan uji.



Sumber Foto : Dokumentasi pribadi

Gambar 1. Kitosan hasil uji dari limbah cangkang rajungan

Warna kitosan putih kekuningan diakibatkan adanya proses yang belum sempurna pada tahap deproteinasi, demineralisasi dan juga tahap deasetilasi, yang menyebabkan bahan organik tidak hilang sempurna dari kitosan, hal ini juga dikuatkan oleh Setha *et al.* (2019) yang melaporkan kitosan memiliki warna putih krem akibat depigmentasi yang belum sempurna pada tahap deasetilasi. HCl dan gula amino yang berinteraksi juga dapat menyebabkan

Commented [er23]: Panas diperlukan saat ekstraksi utk memutus ikatan glikosidik , sehingga proses ini tidak optimal tanpa panas tinggi

Commented [er24R23]:

komponen furfural berwarna coklat akibat adanya reaksi enolisasi glikosil amino (Afridina, 2011)

Kitosan dari penelitian ini memiliki kesamaan dengan hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) yaitu berwarna putih kekuningan dan berbentuk bubuk, lain halnya dengan hasil penelitian Cahyono (2015) yang memiliki warna kitosan putih kecoklatan.

Commented [er25]: Warnanya mungkin saja sama tapi itu bukan kitosan tapi masih kitin

Kadar Air

Kadar air hasil penelitian berkisar 11,25% - 12,93% dimana hasil statistik $p > 0,05$ yang artinya tidak ada perbedaan nyata antara hasil uji kadar air dari proses pembuatan kitosan pertama, kedua dan ketiga. Nilai kadar air kitosan uji masih tinggi bila dibandingkan standar kitosan komersil yaitu $\leq 10\%$. Hal ini diduga karenakan pada saat penjemuran kitosan hanya mengandalkan sinar matahari. Tingginya kadar air merupakan akibat dari proses pengeringan yang masih belum sempurna (Ariesta, 2007).

Menurut Walke *et al.* (2014) sifat kitosan salah satunya ialah higroskopis di alam, sehingga dalam penyimpanan kitosan mampu menyerap uap air disekitarnya. Penyimpanan kitosan didalam toples kaca kedap udara akan lebih baik dalam menjaga supaya kadar airnya tidak bertambah.

Kadar Abu

Kadar abu kitosan hasil uji yaitu berkisar 1,62% - 1,75% dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada perbedaan nyata nilai kadar abu antara proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar abu hasil uji sudah sesuai standar kadar abu kitosan komersil yaitu $\leq 2\%$ (Suptijah, 1992) dan $\leq 3\%$ (EFSA, 2010). Rendahnya kadar abu kitosan uji dikarenakan adanya tahap demineralisasi pada proses pembuatan kitosan. Kandungan mineral di hilangkan dengan bantuan larutan HCl yang mengikat mineral (Hartati, 2002 dalam Lalenoh, 2018). Pencucian yang baik pada tahap netralisasi juga berpengaruh terhadap nilai kadar abu, karena pada saat proses pencucian mineral yang terlepas terbuang bersama-sama dengan air (Angka dan Suhartono, 2000).

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen menandakan keberhasilan akan tahapan proses deproteinasi pada saat pembuatan kitosan. Hong *et al.* (1989) juga menyatakan indikator proses deproteinasi ialah kadar total nitrogen yang tersisa. Kadar nitrogen kitosan uji berkisar 5,12% - 5,45%, dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada pengaruh nyata antara kadar nitrogen proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar nitrogen uji sudah sesuai dengan standar kitosan EFSA (2010) yaitu $\leq 6\%$, namun sedikit lebih besar dari hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) $\leq 5\%$. Nitrogen uji hasil penelitian masih sesuai standar menandakan proses deproteinasi pada penelitian ini cukup baik.

Kadar Lemak

Kitosan hasil uji memiliki nilai kadar lemak dengan kisaran 0,25% - 0,49% dengan hasil uji statistik tidak berbeda nyata atau $p > 0,05$, dengan kata lain nilai kadar lemak kitosan proses pertama, kedua dan ketiga telah homogen. Proses deproteinasi dengan larutan basa dan proses demineralisasi dengan larutan asam dapat mempengaruhi nilai kadar lemak kitosan, sebab mampu mereduksi protein, mineral, lemak dan bahan organik lainnya (Cahyono, 2015). Nilai kadar lemak hasil uji tergolong rendah dan masih dibawah kadar air hasil penelitian Nazin (2005) yang berkisar 0,70 – 4,01% dan Cahyono (2015) sebesar 3,13%.

Viskositas

Nilai viskositas kitosan pada penelitian ini berkisar 37,50 – 38,33 cPs. Nilai viskositas kitosan proses pertama, kedua dan ketiga tidak berbeda nyata karena $p > 0,05$. Nilai viskositas penelitian ini tergolong rendah karena masih < 200 cPs menurut standar kitosan komersil dari Sutptijah *et al.* (1992). Rendahnya nilai viskositas kitosan di duga karena pengaruh tahap deasetilasi pada saat pembuatan kitosan. Nadia *et al.* (2018) menyatakan lamanya proses deasetilasi, serta konsentrasi NaOH yang tinggi akan menurunkan viskositas dan berat molekul.

Viskositas juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai polimer, semakin panjang rantai polimer maka semakin tinggi nilai viskositas, sehingga untuk mendapatkan nilai viskositas

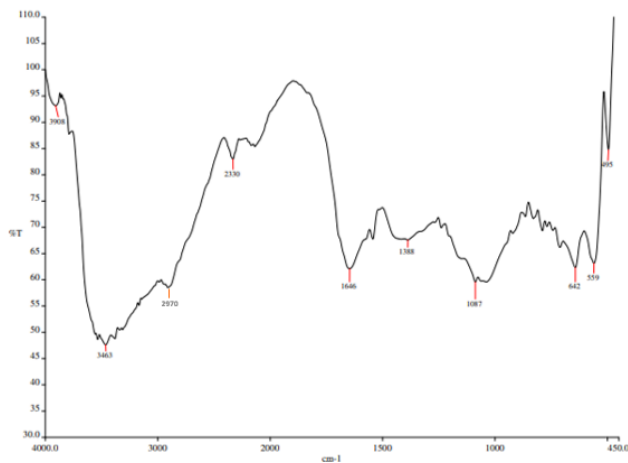
Commented [er26]: Nilai kekentalan/viskositas rendah karena gelatinisasi belum terbentuk sempurna krn tanpa panas.....bahkan mungkin juga tingkat kelarutannya rendah juga

yang rendah rantai polimer harus di putus menjadi rantai monomer. Pemutusan rantai polimer dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti suhu, basa kuat, waktu, serta enzim yang pada tahap deasetilasi maupun karboksimetilasi (Rinaudo *et al.* 1992 dalam Fawzya *et al.* 2008). Viskositas yang rendah menandakan keberadaan rantai polimer sudah terputus sehingga terbentuk rantai yang lebih pendek (Fawzya *et al.* 2008).

Derajat Deasetilasi Kitosan

Parameter mutu kitosan lainnya ialah nilai derajat deasetilasinya, ditentukan berdasarkan jumlah gugus asetil yang dapat dihilangkan pada tahap deasetilasi kitin menjadi kitosan. Konsentrasi NaOH yang tinggi dalam larutan mengakibatkan gugus fungsional amino ($-NH_3^+$) yang mensubstitusi gugus asetil kitin didalam larutan semakin aktif yang menyebabkan semakin baiknya proses deasetilasi, sehingga nilai derajat deasetilasi semakin tinggi (Rochima, 2007).

Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode garis dasar pada hasil FTIR kitosan (Bagheri *et al.* 2009). Prinsip penentuan derajat deasetilasi adalah perbandingan nilai absorbansi amida dalam gugus asetil dan gugus hidroksil yaitu pada panjang gelombang 1655 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} (Yusharani, 2019). Gugus fungsi OH ulur dan NH ulur pada penelitian ini terlihat pada puncak bilangan gelombang 3463 cm^{-1} . Bilangan gelombang 2970 cm^{-1} memperlihatkan gugus fungsi CH ulur, dan bilangan gelombang 1646 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi C=O amida. Grafik Spektra FTIR kitosan penelitian ini sudah menunjukkan adanya pita serapan amida dan gugus hidroksil yang mencirikan kitosan pada umumnya. Gambar 1 memperlihatkan grafik FTIR kitosan penelitian ini;



Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan Cangkang Rajungan

Nilai derajat deasetilasi pada penelitian ini dihitung menggunakan rumus Domzy dan Roberts (1995) yaitu sebesar 57,64%. Hasil derajat deasetilasi pada kitosan masih rendah karena pada pembuatan kitosan tidak menggunakan suhu panas (suhu ruang 30 – 32 °C). Suhu berpengaruh terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi akan semakin tinggi bila suhu pemanasannya juga semakin tinggi dan waktu reaksinya semakin lama (Fadli *et al.* 2015).

Nilai DD kitosan pada penelitian yaitu 57,64% dan sudah dapat dikatakan kitosan. Azhar *et al.* dalam penelitiannya menyatakan kitosan dengan DD 40 – 100% disebut kitosan. Gintu *et al.* (2017) dalam penelitiannya menghasilkan DD sebesar 57,61% yang juga dapat dikatakan kitosan.

Kelarutan

Kelarutan kitosan penelitian ini yaitu berkisar 99,55% - 99,57% dengan nilai $p > 0,05$ yang artinya tidak pengaruh nyata antara proses kitosan pertama, kedua dan ketiga. Kitosan hasil uji larut sempurna pada asam asetat 2% karena nilai kelarutan $> 99\%$, penelitian Gintu *et al.* (2017) dengan derajat deasetilasi 57,6161% juga melaporkan kelarutan sempurna 100% kitosan penelitiannya dalam asam asetat 1%. Asam encer seperti asam asetat, asam sitrat

Commented [er27]: DD masih sekitar 50% berarti ini masih kitin karena jika kitosan nilai kelauratannya juga akan tinggi

maupun asam format dapat melarutkan kitosan, namun kitosan dapat larut dalam air bila telah mengalami substitusi, semakin tinggi kelarutan maka nilai derajat deasetilasi juga akan meningkat, hal ini dipengaruhi oleh proses deasetilasi yang memotong gugus asetil kitin dan membentuk gugus amina, sehingga ion H^+ pada gugus amina menyebabkan kitosan cepat berikatan dengan air melalui ikatan hidrogen (Rochima, 2007).

Kesimpulan

Kesimpulan yang didapatkan dari penelitian ini:

1. Kitosan dapat dihasilkan dari limbah cangkang rajungan dan menghasilkan warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, serta hasil analisis nilai proksimat yaitu; kadar air 11,25 - 12, 93%, kadar abu 1,62 - 1,75%, kadar nitrogen 5,12 - 5,45%, kadar lemak 0,25 - 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,55 - 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64 %.
2. Kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan pemanasan dan peralatan khusus, kitosan sudah memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi yang masih < 70%.
3. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan.

Saran

Penelitian lebih lanjut terhadap pembuatan kitosan dengan metode tanpa pemanasan perlu dikembangkan untuk mendapatkan nilai derajat deasetilasi yang lebih tinggi.

Terima Kasih

Di ucapkan terima kasih atas beasiswa dan bantuan dana penelitian dari Pusat Pendidikan Kelautan dan Perikanan. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada ibu Pipih Suptijah dan bapak Agung Gintu atas bantuannya yang diberikan selama penelitian.

Daftar Pustaka

Angka SL, Suhartono MT. 2000. *Bioteknologi Hasil Laut*. Bogor (ID): PKSPL. Institut Pertanian Bogor.

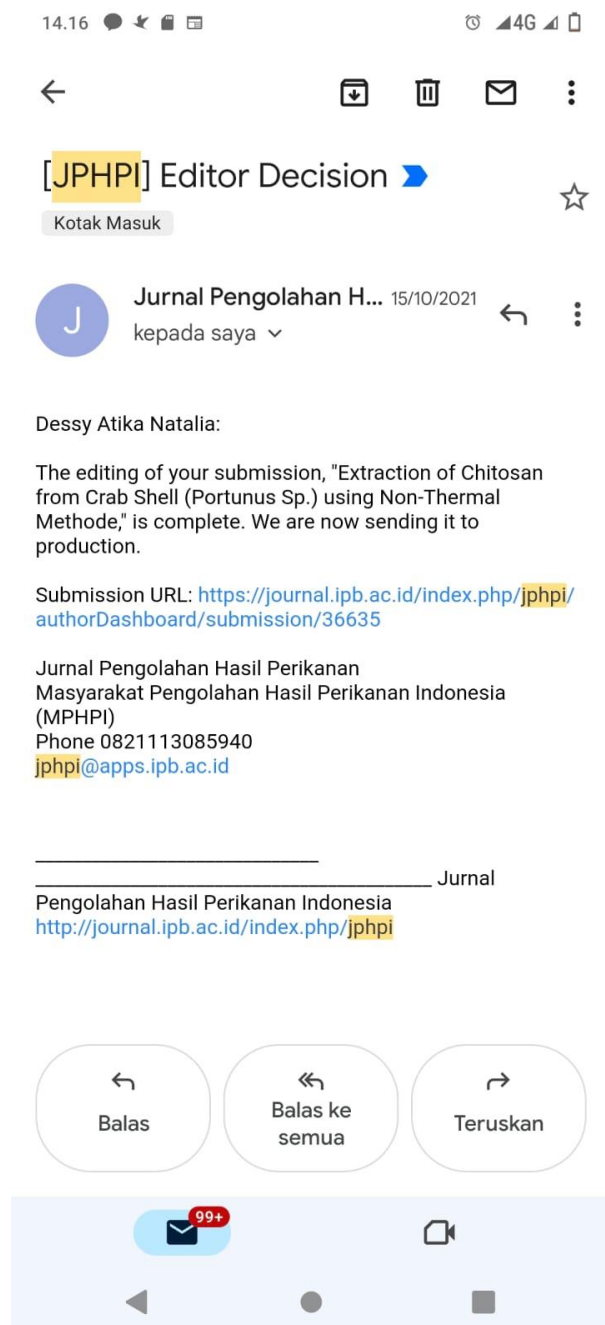
Commented [er28]: DD menjadi indicator utama kitosan

Commented [er29]: Kata kuncinya tanpa pemanasan apakah betul akan optimal meningkatkan DD? Bandingkan dengan referensi lainnya

- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 2005. *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical of Chemist*. Virgin (US): The Association of Analytical Chemist, Inc.
- Ariesta, A. 2007. Karakteristik mutu dan kelarutan kitosan dari ampas silase kepala udang windu (*penaeus monodon*). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar abu pada produk perikanan*. SNI-01-2354.1-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar air pada produk perikanan*. SNI-01-2354.2-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- Bagheri Khoulenjani S, Taghizadeh S and Mirzadeh H. 2009. An investigation on the short term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*. 78(2009): 773-778.
- Belangi, I. 2018. Produksi dan karakteristik kitosan larut air dengan metode hidrolisis asam. [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Cahyono, E. 2015. Produksi glukosamin dengan metode hidrolisis bertekanan sebagai bahan penunjang kesehatan sendi. [Tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Chamidah A, Widiyanti C H, Fabiyani N N. 2016. Pemanfaatan chitosan larut air sebagai antiseptik hand sanitizer. *Jurnal Perikanan Universitas Gadjah Mada*. 21(1): 9-16
- [EFSA] European Food Safety Authority. 2010. *Scientific opinion on the safety of chitin-glucan as a novel food ingredient*. European Food Safety Authority. 8(7): 1-17.
- Fadli, et al. 2015. Pengaruh rasio massa kitin/naoh dan waktu reaksi terhadap karakteristik kitosan yang disintesis dari limbah industri udang kering. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 18(2): 61-67.
- Fawzya Y N, Rina N, Singgih W. 2008. Pengaruh deasetilasi dan alkalinasi terhadap karakteristik karboksimetil kitosan. *Jurnal Perikanan (J. Fish. Sci)*. X(1): 64-75.
- Gintu A R, Soetjipto H, Cahyanti M N. 2017. Karakterisasi dan sifat fisikokimia kitosan dari kulit udang. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia IX (SN-KPK IX)*. Salatiga. ISBN: 978-602-73159-8. Hlm 289-295.
- Hong H, No K, Meyers SP, Lee KS. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 37(3): 575-579.
- Lalenoh B A, Cahyono E. 2018. Karakterisasi kitosan dari limbah rajungan (*portunus pelagicus*). *Jurnal Ilmiah Tindalung*. 4(1): 30-33.
- Masagus, P P D A H. 2013. Pengaruh suhu eterifikasi pada proses pembuatan karboksil metil kitosan terhadap sifat kelarutannya. *Seminar Nasional Masyarakat Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia V*; 2013. Yogyakarta (ID): Universitas Gadjah Mada.
- Nadia, L M H, Huli L O, Nadia L A R. 2018. Pembuatan dan karakterisasi kitosan dari cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) asal sulawesi tenggara. *J. Fish Protech*. 1(2): 77-84.
- Purnavita, L H R D S. 2007. Optimasi pembuatan kitosan dari kitin limbah cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) untuk adsorben ion logam merkuri. *Reaktor*. 11(1): 45-49
- Rahman, M A. 2012. Kitosan sebagai bahan antibakteri alternatif dalam formulasi gel pembersih tangan (hand sanitizer). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Rochima, E. 2007. Karakteristik kitin dan kitosan asal limbah rajungan Cirebon. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. X(1): 9-22.
- Rochima E. 2014. Study of utilization of crabs processing wastes and its application for chitosan-based healthy drink. *Jurnal Akuatika*. 5(1): 71-82. ISSN 0853-2532.
- Rohyami Y, et al. 2013. Preparation of chitin, study of physicochemical properties and biopesticide activities. *Eksakta*. 13(2): 49-55.
- Setha B, Rumata F, Silaban B B. 2019. Karakteristik kitosan dari kulit udang vaname dengan menggunakan suhu dan waktu yang berbeda dalam proses deasetilasi. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 22(3): 498-507.

- Sudianto, Suseno S H, Suptijah P. 2020. Optimasi produksi kitosan larut air menggunakan metode hidrolisis bertekanan. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 23(3): 441-446.
- Suptijah P, Salamah E, Sumaryanto H, Purwaningsih S, Santoso J. 1992. *Pengaruh berbagai isolasi khitin kulit udang terhadap mutunya*. Laporan Penelitian Jurusan Teknologi Hasil Perikanan. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Suptijah P. 2006. Deskripsi karakterisasi fungsional dan aplikasi kitin dan kitosan. *Di Dalam Prosiding Seminar Nasional Kitin Kitosan*. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Tanasale, M F J D P, Ivonne T, Serly J S, Loberth K. 2016. Extraction and characterization of chitosan from windu shrimp shell (*penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations. *Indonesian Journal Chemistry*. 3(2): 308-316.
- Walke S, Srivastava G, Nikalje M, Doshi J, Kumar R, Ravetkar S, Doshi P. 2014. Physicochemical and functional characterization of chitosan prepared from shrimp shells and investigation of its antibacterial, antioxidant and tetanus toxoid entrapment efficiency. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 26(2): 215-225.
- Yusharani M S, Stenley, Harmami, Ulfin I, Ni'mah Y L. 2019. Synthesis of water-soluble chitosan from squid pens waste as raw material for capsule shell: temperature deacetylation and reaction time. *Materials Science and Engineering*. doi:10.1088/1757-899X/509/1/012070

Bukti production journal tgl 15/10/2021



PEMBUATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN (*Portunus Sp.*) DENGAN METODE TANPA PEMANASAN

Abstrak

Limbah cangkang rajungan dapat dimanfaatkan menjadi kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi kitin dengan basa kuat serta menggunakan suhu tinggi. Penggunaan suhu tinggi selama proses beresiko tinggi, produksi kitosan tanpa tahap pemanasan dapat menjadi solusi untuk mengurangi resiko kecelakaan. Tujuan penelitian ini adalah memproduksi kitosan dari cangkang rajungan dengan menggunakan metode tanpa pemanasan. Kitosan dibuat melalui tahapan- tahapan berikut deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi. Kitosan yang dihasilkan memiliki warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, dengan kadar air 11,25 – 12,93%, kadar abu 1,62 – 1,75%, kadar nitrogen 5,12 – 5,45%, kadar lemak 0,25 – 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,50 – 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64%. Dapat disimpulkan bahwa kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan proses pemanasan dan memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi rendah. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan diharapkan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan sehingga dapat memberi nilai tambah untuk cangkang rajungan.

Kata kunci: derajat deasetilasi, kitosan, cangkang rajungan, tanpa pemanasan, suhu ruang

Extraction of Chitosan from Crab Shell (*Portunus Sp.*) using Non-Thermal Methode

Abstract

Crab shell (*Portunus Sp*) can be used as a raw material for chitosan which obtained by hydrolyzing chitin by using strong alkali and high temperature. The use of high temperature during the process, producing chitosan without any thermal stage can be a possible solution to reduce hazard. The study aims to produce chitosan from crab shells using non thermal method. Chitosan was made through these stages: deproteination, demineralization and deacetylation. The yielded chitosan then characterized. The results showed that the chitosan has yellowish white color, in flakes form and odorless with moisture content 11,25 – 12,93%, ash content 1,62 – 1,75%, nitrogen content 5,12 – 5,45%, lipid content 0,25 – 0,49%, viscosity 37,50 – 38,33 cPs, solubility 99,55 – 99,57% and degree of deacetylation 57,64%. In conclusion chitosan can be made with non thermal method met the commercial standards of chitosan except for the low deacetylation. Processing chitosan with non thermal methode can be applied at small crab miniplant, thus the crab shells has more economical value.

Keywords: chitosan, degree of deacetylation, non thermal, crab, room temperature

PENDAHULUAN

Permintaan rajungan meningkat setiap tahun sehingga menambah volume limbah cangkang rajungan, karena dalam pengolahannya hanya memanfaatkan daging rajungan segar, daging beku ataupun daging rajungan yang telah diolah dalam kaleng. Proses pengambilan daging rajungan meninggalkan limbah cangkang atau kulit keras dengan jumlah yang sangat banyak mencapai 40 persen sampai dengan 60 persen dari total berat rajungan (Rochima, 2014). Limbah dari cangkang rajungan memiliki kandungan kimia yang bermanfaat diantaranya; 30 – 40 % protein; 30 – 50% mineral (CaCO_3); dan 20 – 30% kitin

(Srijanto, 2003 dalam Purnavita 2007). Kandungan kimia cangkang rajungan hasil buangan ternyata dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan.

Suptijah (2006) menyatakan kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin yang memiliki rumus D-Glukosamin, yaitu polimer kationik serta memiliki jumlah monomer sekitar 2000-3000, tidak beracun dengan $LD_{50} = 16$ g/kg BB dengan berat molekul sekitar 800 Kda. Savant *et al.* (2000) dalam Chamidah, (2019), menyatakan bahwa kitosan terbentuk apabila beberapa gugus asetil dari kitin dihilangkan dengan menggunakan metode deasetilasi parsial. Kitosan memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan kitin sebab terdiri dari gugus amina bebas dan merupakan nukleofil kuat, sehingga kitosan lebih banyak digunakan pada dunia industri.

Kitosan masih memiliki kekurangan, yaitu sukar larut dalam air (pH netral), sebab kitosan memiliki rantai yang panjang (Tanasale, 2016). Proses pembuatan kitosan biasanya terdiri dari 3 tahap yaitu; deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Umumnya deasetilasi kitosan dilakukan dengan menggunakan pemanasan (suhu tinggi $> 70^{\circ}\text{C}$), hal ini tergolong berbahaya bagi keamanan. Penelitian kitosan masih terus dilakukan untuk mencari derajat deasetilasi yang tinggi agar pemanfaatannya optimal, namun hampir setiap penelitian kitosan masih menggunakan pemanasan.

Purnavita (2007) melakukan penelitian kitosan dari cangkang rajungan dengan proses deproteinasi menggunakan suhu 80°C 1:6 (b/v) NaOH 2 N selama 1 jam, demineralisasi menggunakan asam klorida 1,5 N 1:2 (b/v) suhu kamar, Deasetilasi NaOH 50% 1:20 (b/v) suhu 90°C 2 jam menghasilkan derajat deasetilasi 79,65%; Fawzya *et al.* (2008) kitosan dari limbah rajungan melalui tahap deproteinasi dilakukan selama 2 jam dengan NaOH teknis 3,5% pada suhu 70°C , demineralisasi selama 1 jam pada suhu kamar menggunakan HCl teknis 15%, deasetilasi menggunakan NaOH 60% suhu 27°C selama 5 hari menghasilkan derajat deasetilasi 58,49%; Belangi (2018) dari kulit udang tahap demineralisasi dilakukan pada suhu 90°C selama 1 jam memakai HCL 1 N, 1:7, deasetilasi dilakukan pada suhu 140

°C selama 2 jam menggunakan NaOH 50%, 1:10 (b/v); Sudianto (2020) dari kulit udang tahap demineralisasi pada suhu 90°C dengan HCl 1,5 N 1:9, deasetilasi dengan NaOH 50% ,1:10 suhu 130 °C-140 °C menghasilkan nilai derajat deasetilasi 79,1%. Sebagian besar penelitian kitosan menggunakan pemanasan, sehingga perlu dilakukan produksi kitosan tanpa adanya pemanasan dalam setiap tahapan prosesnya.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan limbah cangkang rajungan untuk menghasilkan kitosan yang memiliki karakteristik kitosan komersil tanpa memerlukan pemanasan atau alat khusus dalam proses produksinya, sehingga dapat diterapkan oleh masyarakat luas khususnya *miniplant* rajungan dan memberikan nilai tambah pada cangkang rajungan yang selama ini belum termanfaatkan dengan optimal.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai dalam pembuatan kitosan yaitu sebagai berikut; limbah cangkang rajungan dari *miniplat* rajungan Karangantu, Serang-Banten; bahan- bahan kimia yang dipakai ialah NaOH teknis (Rofa CAS 1310-73-2), HCl teknis 32% (Rofa, RLC2.0068.0500), asam asetat glasial (Merck, 1.00063.2500) dan akuades.

Pada penelitian ini menggunakan peralatan seperti thermometer digital (Airmesen TP. 101), ember plastik, timbangan digital (Vibra AJ-1200E, Japan), pengaduk kayu, kertas pH universal (Supelco, 1.09535.0001), pH meter (Ionix, PH5S), kain saring ukuran 100 mesh, gelas ukur, gelas piala, *Grinder* Tepung FCT-Z1000, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) (Rayleigh - UV1800 V/VIS - Spectrophotometer by Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd. (BFRL)), *Rion Viscotester* VT – 04F (Rion, Ltd. China), kertas saring, dan corong plastik.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian ini berdasarkan metode dalam Fawzya *et al.* (2008) yang dimodifikasi. Limbah cangkang rajungan di bersihkan dari sisa daging yang menempel dan direndam dalam larutan NaOH 2% 1:20 (b/v) semalaman (\pm 12 jam) untuk menghilangkan sisa daging atau kotoran yang menempel pada cangkang rajungan, kemudian di cuci dengan air mengalir sampai pH netral dan di cek menggunakan kertas pH universal. Cangkang rajungan di jemur dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai cangkang kering. Cangkang rajungan yang telah kering ditimbang sebanyak 1000 gr sebagai berat awal dari bahan baku cangkang rajungan sebelum masuk kedalam tahapan proses pembuatan kitosan.

Proses pembuatan kitosan dimulai dengan penghilangan zat protein dari cangkang rajungan atau deproteinasi. Deproteinasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 4% 1:10 (b/v) didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang (30 – 32 °C) tanpa pemansan sambil dilakukan pengadukan manual secara berkala. Tahap deproteinasi kemudian dilanjutkan dengan proses netralisasi menggunakan air mengalir. Netralisasi dilakukan untuk menghilangkan sifat basa yang masih ada pada cangkang rajungan sampai pH netral. Cangkang rajungan hasil proses deproteinasi yang telah memiliki pH netral kemudian dijemur dibawah sinar matahari selama \pm 12 jam atau sampai kering.

Cangkang rajungan yang telah kering dilanjutkan dengan tahap penghilangan zat mineral atau demineralisasi menggunakan larutan asam klorida (HCl) 18% dengan perbandingan 1:6 (b/v) dari berat awal bahan baku. Proses demineralisasi dilakukan pada suhu ruang (30 – 32 °C) selama satu hari (24 jam) disertai pengadukan manual secara berkala, untuk memaksimalkan proses pelepasan zat- zat mineral yang masih ada pada cangkang rajungan. Cangkang rajungan yang telah di rendam dalam larutan HCl, kemudian dinetralisasi kembali dengan air mengalir untuk menghilangkan sifat asam pada cangkang rajungan dengan cara mengukur pH air cucian hingga netral menggunakan kertas pH universal, dilanjutkan penjemuran dibawah sinar matahari (suhu 37 – 40 °C) sampai kering. Cangkang rajungan

yang telah kering kemudian ditimbang agar diketahui rendemen kitin yang dihasilkan. Cangkang rajungan yang telah melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi disebut kitin.

Kitin yang didapat selanjutnya masuk ketahap deasetilasi. Tahap deasetilasi pada penelitian ini mengacu pada Fawzya *et al.* (2008) yang telah dimodifikasi dengan penambahan NaOH 70% 1:5 (b/v), yang dilakukan pada suhu ruang (30 – 32°C) dengan penambahan hari yaitu selama 7 hari, dengan pengadukan manual untuk mendapatkan kitosan dengan harapan memiliki derajat deasetilasi (DD) yang tinggi tanpa adanya pemanasan. Tahap deasetilasi selesai dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan akuades sampai pH netral menggunakan kertas pH universal, penyaringa residu kitosan dengan kain saring ukuran 100 mesh kemudian dijemur kembali sampai benar- benar kering dibawah sinar matahari (suhu 37 - 40 °C) dan dihitung kembali rendemen hasil proses deasetilasi. Proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. Kitosan dikarakterisasi berdasarkan nilai rendemen, proksimat, viskositas, kelarutan dan juga derajat deasetilasinya, sedangkan penampakan kitosan di uji oleh 25 orang panelis tidak terlatih.

Prosedur Kimia

Rendemen (AOAC 2005)

Nilai rendemen dari kitosan dihitung berdasarkan perbandingan antara berat kitosan yg didapat dengan berat cangkang rajungan pada awal proses. Perhitungan rendemen dilihat pada rumus dibawah ini;

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{Berat kitosan yang dihasilkan}}{\text{Berat cangkang rajungan}} \times 100\%$$

Proksimat

Kadar air dihitung berdasarkan SNI 01-2354.2-2006, kadar abu SNI 01-2354.1-2006, nitrogen AOAC 2005.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi ditentukan berdasarkan pada hasil FTIR kitosan dan dihitung berdasarkan rumus rumus Domzy dan Roberts (Gintu, 2017) sebagai berikut :

$$\text{Derajat Deasetilasi} = 100 - \frac{[A_{1655}]}{[A_{3450}]} \times \frac{100}{1,33}$$

Ket :

A_{1655} : Nilai absorbansi gugus amida sekitar 1655 cm^{-1}

A_{3450} : Nilai absorbansi gugus hidroksil sekitar 3450 cm^{-1}

1,33 : Rasio gugus amida (A_{1655})/gugus hidroksil (A_{3450}) untuk kitosan yang terdeasetilasi 100%

Kelarutan

Kelarutan kitosan di uji dengan memasukan 1 gr kitosan dan dilarutkan dalam asam asetat 2% sebanyak 100 ml (1:100 b/v) (Lalenoh, 2018). Kemudian disaring dengan kertas saring dan dikeringkan. Kertas saring yang telah kering ditimbang sampai berat konstan

$$\text{Ketidaklarutan (\%)} = \frac{\text{Berat Akhir}}{\text{Berat Awal}} \times 100\%$$

$$\text{Kelarutan (\%)} = 100\% - \text{ketidaklarutan}$$

Analisis Data

Data yang dihasilkan dianalisis dengan statistik menggunakan *One Way Anova* (SPSS versi 23, IBM) yang ditampilkan dengan bentuk tabel dan deskriptif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Proksimat Cangkang Rajungan

Cangkang rajungan sebagai bahan baku penelitian ini didapatkan dari Serang-Banten. Cangkang rajungan yang telah dibersihkan dianalisis terlebih dahulu untuk mengetahui kadar proksimatnya. Hasil uji proksimat terhadap cangkang rajungan dapat dilihat pada Table 1 dibawah ini;

Table 1. The results of the crab shell proximate test

Proximate Composition	Result (%)
Water	5,23±0,21
Ash	16,82±0,23
Protein	9,01±0,24
Fat	0,083±0,12

Nadia *et al.* (2018) melaporkan dalam penelitiannya dimana cangkang rajungan memiliki nilai kadar air 8,55%, kadar abu 60,83 %, dan kadar protein 11,20%, sedangkan menurut hasil penelitian Sukma *et al.* (2014) dalam Nadia *et al.* (2018) cangkang rajungan menghasilkan nilai kadar air 8,10%, kadar abu 25,58%, dan kadar protein 13,19%. Hasil uji proksimat dari beberapa penelitian diatas berbeda dengan apa yang dihasilkan pada penelitian ini, hal ini dimungkinkan karena lingkungan daerah hasil penangkapan rajungan yang berbeda dan juga proses pengujian dan juga pembuatannya yang berbeda.

Karakteristik Kitosan

Karakteristik kitosan penelitian ini berupa rendemen, warna, bau, bentuk, kadar proksimat, viskositas, derajat deasetilasi dan kelarutannya. Hasil karakteristik disajikan pada *Table 2* dibawah ini;

Table 2 Characterization of Chitosan from Crab Shell

Parameter	EFSA 2010 ^a	Commercial Chitosan ^b	Result
Yield (%)	-	-	13,37±0,21
Colour	-	Yellowish White	Yellowish White
Shape	-	Powder	Flakes
Odor	-	-	Odorless
Water (%)	≤ 10	≤ 10	11,25 - 12, 93
Ash (%)	≤ 3	≤ 2	1,62 - 1,75
Nitrogen (%)	≤ 6	≤ 5	5,12 - 5,45
Lipid (%)	≤ 1	-	0,25 - 0,49
Viscosity (cPs)	-	<200 (Low) 200-799 (Medium) 800 – 2000 (High) >2000 (Extra High)	37,50 – 38,33 cPs
Degree of Deacetylation (%)	≥ 90	≥ 70	57,64

^aEFSA (2010); ^bSuptijah *et al.* (1992)

Rendemen

Nilai rendemen kitosan yang didapatkan pada penelitian ini sebesar 13,37%. Setha (2019) pada penelitiannya menghasilkan kitosan sebesar 5,12 – 5,63% lebih kecil dari nilai rendemen kitosan uji; Lalenoh (2018) 4,93%; namun masih lebih rendah dibandingkan nilai rendemen Nadia *et al.* (2018) 17,39%; Cahyono (2015) 14%; Ariesta (2007) 23,13%.

Keberhasilan proses pembuatan kitosan dapat di ukur dari nilai rendemen yang dihasilkan. Cahyono (2015) juga menyatakan bahwa efisien dan efektifnya suatu porses ekstraksi pada bahan baku dalam pembuatan kitosan dilihat dari nilai rendemennya.

No *et al.* (1989) dalam Setha *et al.* (2019) melaporkan bahwa rendahnya rendemen kitosan yang dihasilkan akibat dari tingginya konsentrasi NaOH yang dipakai pada tahap deasetilasi. Rendemen pada hasil penelitian ini cukup tinggi, karena saat proses deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi baik kitin maupun kitosan tidak banyak hilang oleh pelarut pada saat pencucian dan juga pada saat hidrolisis. Proses netralisasi dengan akuades dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menghindari penyusutan bobot kitin maupun kitosan.

Warna, Bentuk dan Bau

Penelitian ini menghasilkan kitosan berwarna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau. Ini dikarenakan pada saat netralisasi setelah tahap deproteinasi, demineralisasi serta deasetilasi dilakukan dengan baik sehingga zat kimia benar- benar hilang terbawa oleh air dan warna kitosan setelah dikeringkan menjadi putih kekuningan. Gambar 1 memperlihatkan hasil kitosan uji.



Sumber Foto : Dokumentasi pribadi

Gambar 1. Kitosan hasil uji dari limbah cangkang rajungan

Warna kitosan putih kekuningan diakibatkan adanya proses yang belum sempurna pada tahap deproteinasi, demineralisasi dan juga tahap deasetilasi, yang menyebabkan bahan organik tidak hilang sempurna dari kitosan, hal ini juga dikuatkan oleh Setha *et al.* (2019) yang melaporkan kitosan memiliki warna putih krem akibat depigmentasi yang belum sempurna pada tahap deasetilasi. HCl dan gula amino yang berinteraksi juga dapat

menyebabkan komponen furfural berwarna coklat akibat adanya reaksi enolisasi glikosil amino (Afridina, 2011)

Kitosan dari penelitian ini memiliki kesamaan dengan hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) yaitu berwarna putih kekuningan dan berbentuk bubuk, lain halnya dengan hasil penelitian Cahyono (2015) yang memiliki warna kitosan putih kecoklatan.

Kadar Air

Kadar air hasil penelitian berkisar 11,25% - 12,93% dimana hasil statistik $p > 0,05$ yang artinya tidak ada perbedaan nyata antara hasil uji kadar air dari proses pembuatan kitosan pertama, kedua dan ketiga. Nilai kadar air kitosan uji masih tinggi bila dibandingkan standar kitosan komersil yaitu $\leq 10\%$. Hal ini diduga karenakan pada saat penjemuran kitosan hanya mengandalkan sinar matahari. Tingginya kadar air merupakan akibat dari proses pengeringan yang masih belum sempurna (Ariesta, 2007).

Menurut Walke *et al.* (2014) sifat kitosan salah satunya ialah higroskopis di alam, sehingga dalam penyimpanan kitosan mampu menyerap uap air disekitarnya. Penyimpanan kitosan didalam toples kaca kedap udara akan lebih baik dalam menjaga supaya kadar airnya tidak bertambah.

Kadar Abu

Kadar abu kitosan hasil uji yaitu berkisar 1,62% - 1,75% dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada perbedaan nyata nilai kadar abu antara proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar abu hasil uji sudah sesuai standar kadar abu kitosan komersil yaitu $\leq 2\%$ (Suptijah, 1992) dan $\leq 3\%$ (EFSA, 2010). Rendahnya kadar abu kitosan uji dikarenakan adanya tahap demineralisasi pada proses pembuatan kitosan. Kandungan mineral di hilangkan dengan bantuan larutan HCl yang mengikat mineral (Hartati, 2002 dalam Lalenoh, 2018). Pencucian yang baik pada tahap netralisasi juga berpengaruh terhadap nilai kadar abu, karena pada saat proses pencucian mineral yang terlepas terbuang bersama-sama dengan air (Angka dan Suhartono, 2000).

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen menandakan keberhasilan akan tahapan proses deproteinasi pada saat pembuatan kitosan. Hong *et al.* (1989) juga menyatakan indikator proses deproteinasi ialah kadar total nitrogen yang tersisa. Kadar nitrogen kitosan uji berkisar 5,12% - 5,45%, dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada pengaruh nyata antara kadar nitrogen proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar nitrogen uji sudah sesuai dengan standar kitosan EFSA (2010) yaitu $\leq 6\%$, namun sedikit lebih besar dari hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) $\leq 5\%$. Nitrogen uji hasil penelitian masih sesuai standar menandakan proses deproteinasi pada penelitian ini cukup baik.

Kadar Lemak

Kitosan hasil uji memiliki nilai kadar lemak dengan kisaran 0,25% - 0,49% dengan hasil uji statistik tidak berbeda nyata atau $p > 0,05$, dengan kata lain nilai kadar lemak kitosan proses pertama, kedua dan ketiga telah homogen. Proses deproteinasi dengan larutan basa dan proses demineralisasi dengan larutan asam dapat mempengaruhi nilai kadar lemak kitosan, sebab mampu mereduksi protein, mineral, lemak dan bahan organik lainnya (Cahyono, 2015). Nilai kadar lemak hasil uji tergolong rendah dan masih dibawah kadar air hasil penelitian Nazin (2005) yang berkisar 0,70 – 4,01% dan Cahyono (2015) sebesar 3,13%.

Viskositas

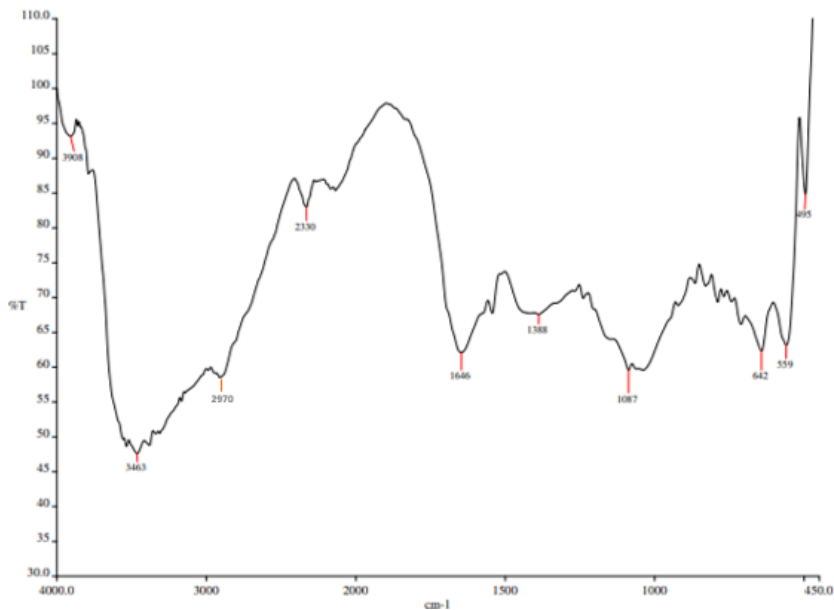
Nilai viskositas kitosan pada penelitian ini berkisar 37,50 – 38,33 cPs. Nilai viskositas kitosan proses pertama, kedua dan ketiga tidak berbeda nyata karena $p > 0,05$. Nilai viskositas penelitian ini tergolong rendah karena masih < 200 cPs menurut standar kitosan komersil dari Suptijah *et al.* (1992). Rendahnya nilai viskositas kitosan di duga karena pengaruh tahap deasetilasi pada saat pembuatan kitosan. Nadia *et al.* (2018) menyatakan lamanya proses deasetilasi, serta konsentrasi NaOH yang tinggi akan menurunkan viskositas dan berat molekul.

Viskositas juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai polimer, semakin panjang rantai polimer maka semakin tinggi nilai viskositas, sehingga untuk mendapatkan nilai viskositas yang rendah rantai polimer harus di putus menjadi rantai monomer. Pemutusan rantai polimer dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti suhu, basa kuat, waktu, serta enzim yang pada tahap deasetilasi maupun karboksimetilasi (Rinaudo *et al.* 1992 dalam Fawzya *et al.* 2008). Viskositas yang rendah menandakan keberadaan rantai polimer sudah terputus sehingga terbentuk rantai yang lebih pendek (Fawzya *et al.* 2008).

Derajat Deasetilasi Kitosan

Parameter mutu kitosan lainnya ialah nilai derajat deasetilasinya, ditentukan berdasarkan jumlah gugus asetil yang dapat dihilangkan pada tahap deasetilasi kitin menjadi kitosan. Konsentrasi NaOH yang tinggi dalam larutan mengakibatkan gugus fungsional amino ($-\text{NH}_3^+$) yang mensubstitusi gugus asetil kitin didalam larutan semakin aktif yang menyebabkan semakin baiknya proses deasetilasi, sehingga nilai derajat deasetilasi semakin tinggi (Rochima, 2007).

Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode garis dasar pada hasil FTIR kitosan (Bagheri *et al.* 2009). Prinsip penentuan derajat deasetilasi adalah perbandingan nilai absorbansi amida dalam gugus asetil dan gugus hidroksil yaitu pada panjang gelombang 1655 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} (Yusharani, 2019). Gugus fungsi OH ulur dan NH ulur pada penelitian ini terlihat pada puncak bilangan gelombang 3463 cm^{-1} . Bilangan gelombang 2970 cm^{-1} memperlihatkan gugus fungsi CH ulur, dan bilangan gelombang 1646 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi C=O amida. Grafik Spektra FTIR kitosan penelitian ini sudah menunjukkan adanya pita serapan amida dan gugus hidroksil yang mencirikan kitosan pada umumnya. Gambar 1 memperlihatkan grafik FTIR kitosan penelitian ini;



Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan Cangkang Rajungan

Nilai derajat deasetilasi pada penelitian ini dihitung menggunakan rumus Domzy dan Roberts (1995) yaitu sebesar 57,64%. Hasil derajat deasetilasi pada kitosan masih rendah karena pada pembuatan kitosan tidak menggunakan suhu panas (suhu ruang 30 – 32 °C). Suhu berpengaruh terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi akan semakin tinggi bila suhu pemanasannya juga semakin tinggi dan waktu reaksinya semakin lama (Fadli *et al.* 2015).

Nilai DD kitosan pada penelitian yaitu 57,64% dan sudah dapat dikatakan kitosan. Azhar *et al.* dalam penelitiannya menyatakan kitosan dengan DD 40 – 100% disebut kitosan. Gintu *et al.* (2017) dalam penelitiannya menghasilkan DD sebesar 57,61% yang juga dapat dikatakan kitosan.

Kelarutan

Kelarutan kitosan penelitian ini yaitu berkisar 99,55% - 99,57% dengan nilai $p > 0,05$ yang artinya tidak pengaruh nyata antara proses kitosan pertama, kedua dan ketiga. Kitosan hasil uji larut sempurna pada asam asetat 2% karena nilai kelarutan $> 99\%$, penelitian Gintu *et al.* (2017) dengan derajat deasetilasi 57,6161% juga melaporkan kelarutan sempurna 100% kitosan penelitiannya dalam asam asetat 1%. Asam encer seperti asam asetat, asam sitrat

maupun asam format dapat melarutkan kitosan, namun kitosan dapat larut dalam air bila telah mengalami substitusi, semakin tinggi kelarutan maka nilai derajat deasetilasi juga akan meningkat, hal ini dipengaruhi oleh proses deasetilasi yang memotong gugus asetil kitin dan membentuk gugus amina, sehingga ion H^+ pada gugus amina menyebabkan kitosan cepat berikatan dengan air melalui ikatan hidrogen (Rochima, 2007).

Kesimpulan

Kesimpulan yang didapatkan dari penelitian ini:

1. Kitosan dapat dihasilkan dari limbah cangkang rajungan dan menghasilkan warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, serta hasil analisis nilai proksimat yaitu; kadar air 11,25 - 12, 93%, kadar abu 1,62 - 1,75%, kadar nitrogen 5,12 - 5,45%, kadar lemak 0,25 - 0,49%, viskositas 37,50 – 38,33 cPs, kelarutan 99,55 - 99,57% dan derajat deasetilasi 57,64 %.
2. Kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan pemanasan dan peralatan khusus, khitosan sudah memenuhi standar mutu kitosan komersil kecuali nilai derajat deasetilasi yang masih < 70%.
3. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan.

Saran

Penelitian lebih lanjut terhadap pembuatan kitosan dengan metode tanpa pemanasan perlu dikembangkan untuk mendapatkan nilai derajat deasetilasi yang lebih tinggi.

Terima Kasih

Di ucapkan terima kasih atas beasiswa dan bantuan dana penelitian dari Pusat Pendidikan Kelautan dan Perikanan. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada ibu Pipih Suptijah dan bapak Agung Gintu atas bantuannya yang diberikan selama penelitian.

Daftar Pustaka

Angka SL, Suhartono MT. 2000. *Bioteknologi Hasil Laut*. Bogor (ID): PKSPL. Institut Pertanian Bogor.

- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 2005. *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical of Chemist*. Virgin (US): The Association of Analytical Chemist, Inc.
- Ariesta, A. 2007. Karakteristik mutu dan kelarutan kitosan dari ampas silase kepala udang windu (*penaeus monodon*). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar abu pada produk perikanan*. SNI-01-2354.1-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar air pada produk perikanan*. SNI-01-2354.2-2006. Jakarta (ID): Badan Standarisasi Nasional.
- Bagheri Khoulenjani S, Taghizadeh S and Mirzadeh H. 2009. An investigation on the short term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*. 78(2009): 773-778.
- Belangi, I. 2018. Produksi dan karakteristik kitosan larut air dengan metode hidrolisis asam. [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Cahyono, E. 2015. Produksi glukosamin dengan metode hidrolisis bertekanan sebagai bahan penunjang kesehatan sendi. [Tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Chamidah A, Widiyanti C H, Fabiyani N N. 2016. Pemanfaatan kitosan larut air sebagai antiseptik hand sanitizer. *Jurnal Perikanan Universitas Gadjah Mada*. 21(1): 9-16
- [EFSA] European Food Safety Authority. 2010. *Scientific opinion on the safety of chitin-glucan as a novel food ingredient*. European Food Safety Authority. 8(7): 1-17.
- Fadli, *et al.* 2015. Pengaruh rasio massa kitin/naoh dan waktu reaksi terhadap karakteristik kitosan yang disintesis dari limbah industri udang kering. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 18(2): 61-67.
- Fawzya Y N, Rina N, Singgih W. 2008. Pengaruh deasetilasi dan alkalisasi terhadap karakteristik karboksimetil kitosan. *Jurnal Perikanan (J. Fish. Sci)*. X(1): 64-75.
- Gintu A R, Soetjipto H, Cahyanti M N. 2017. Karakterisasi dan sifat fisikokimia kitosan dari kulit udang. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia IX (SN-KPK IX)*. Salatiga. ISBN: 978-602-73159-8. Hlm 289-295.
- Hong H, No K, Meyers SP, Lee KS. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 37(3): 575-579.
- Lalenoh B A, Cahyono E. 2018. Karakterisasi kitosan dari limbah rajungan (*portunus pelagicus*). *Jurnal Ilmiah Tindalung*. 4(1): 30-33.
- Masagus, P P D A H. 2013. Pengaruh suhu eterifikasi pada proses pembuatan karboksil metil kitosan terhadap sifat kelarutannya. *Seminar Nasional Masyarakat Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia V; 2013*. Yogyakarta (ID): Universitas Gadjah Mada.
- Nadia, L M H, Huli L O, Nadia L A R. 2018. Pembuatan dan karakterisasi kitosan dari cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) asal sulawesi tenggara. *J. Fish Protech*. 1(2): 77-84.
- Purnavita, L H R D S. 2007. Optimasi pembuatan kitosan dari kitin limbah cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) untuk adsorben ion logam merkuri. *Reaktor*. 11(1): 45-49
- Rahman, M A. 2012. Kitosan sebagai bahan antibakteri alternatif dalam formulasi gel pembersih tangan (hand sanitizer). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Rochima, E. 2007. Karakteristik kitin dan kitosan asal limbah rajungan Cirebon. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. X(1): 9-22.
- Rochima E. 2014. Study of utilization of crabs processing wastes and its application for chitosan-based healthy drink. *Jurnal Akuatika*. 5(1): 71-82. ISSN 0853-2532.
- Rohyami Y, *et al.* 2013. Preparation of chitin, study of physicochemical properties and biopesticide activities. *Eksakta*. 13(2): 49-55.

- Setha B, Rumata F, Silaban B B. 2019. Karakteristik kitosan dari kulit udang vaname dengan menggunakan suhu dan waktu yang berbeda dalam proses deasetilasi. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 22(3): 498-507.
- Sudianto, Suseno S H, Suptijah P. 2020. Optimasi produksi kitosan larut air menggunakan metode hidrolisis bertekanan. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 23(3): 441-446.
- Suptijah P, Salamah E, Sumaryanto H, Purwaningsih S, Santoso J. 1992. *Pengaruh berbagai isolasi khitin kulit udang terhadap mutunya*. Laporan Penelitian Jurusan Teknologi Hasil Perikanan. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Suptijah P. 2006. Deskripsi karakterisasi fungsional dan aplikasi kitin dan kitosan. *Di Dalam Prosiding Seminar Nasional Kitin Kitosan*. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Tanasale, M F J D P, Ivonne T, Serly J S, Loberth K. 2016. Extraction and characterization of chitosan from windu shrimp shell (*penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations. *Indonesian Journal Chemistry*. 3(2): 308-316.
- Walke S, Srivastava G, Nikalje M, Doshi J, Kumar R, Ravetkar S, Doshi P. 2014. Physicochemical and functional characterization of chitosan prepared from shrimp shells and investigation of its antibacterial, antioxidant and tetanus toxoid entrapment efficiency. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 26(2): 215-225.
- Yusharani M S, Stenley, Harmami, Ulfin I, Ni'mah Y L. 2019. Synthesis of water-soluble chitosan from squid pens waste as raw material for capsule shell: temperature deacetylation and reaction time. *Materials Science and Engineering*. doi:10.1088/1757-899X/509/1/012070

PRODUKSI KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN (*Portunus sp.*) PADA SUHU RUANG

Dessy Atika Natalia^{1,4*}, Niken Dharmayanti², Fera Roswita Dewi³

¹Program Studi Pemanfaatan Sumberdaya Perikanan, Peminatan Industri Pengolahan Hasil Perikanan

²Pascasarjana, Politeknik AUP Jakarta, Jalan AUP No.1 Pasar Minggu-Jakarta Selatan

³Peneliti BBRPPB Kelautan dan Perikanan, Jalan KS Tubun, Petamburan VI, Slipi, Jakarta Pusat

⁴Politeknik Kelautan dan Perikanan Bitung, Jalan Tandurusa Aertembaga Dua Kota Bitung-Sulut

Diterima: 23 Juli 2021/Disetujui: 24 September 2021

*Korespondensi: dessyan2112@gmail.com

Cara sitasi: Natalia DA, Dharmayanti N, Dewi FR. 2021. Produksi kitosan dari cangkang rajungan (*Portunus sp.*) pada suhu ruang. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 24(3): 301-309.

Abstrak

Limbah cangkang rajungan dapat dimanfaatkan menjadi kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi kitin dengan basa kuat serta menggunakan suhu tinggi. Penggunaan suhu tinggi selama proses berisiko tinggi, sehingga produksi kitosan tanpa tahap pemanasan dapat menjadi solusi untuk mengurangi risiko kecelakaan. Tujuan penelitian ini adalah memproduksi kitosan dari cangkang rajungan pada suhu ruang tanpa adanya pemanasan. Kitosan dibuat melalui tahapan- tahapan berikut yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. Kitosan yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi. Kitosan yang dihasilkan memiliki warna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau, dengan kadar air 11,25–12,93%, kadar abu 1,62–1,75%, kadar nitrogen 5,12–5,45%, kadar lemak 0,25–0,49%, viskositas 37,50–38,33 cPs, kelarutan 99,50–99,57% dan derajat deasetilasi 57,64%. Dapat disimpulkan bahwa kitosan dapat dibuat tanpa menggunakan proses pemanasan dan memenuhi standar mutu kitosan komersial kecuali nilai derajat deasetilasi rendah. Pembuatan kitosan tanpa pemanasan diharapkan dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan sehingga dapat memberi nilai tambah untuk cangkang rajungan.

Kata kunci: derajat deasetilasi, kitosan, cangkang rajungan, tanpa pemanasan, suhu ruang

The Production of Chitosan from Crab Shell (*Portunus sp.*) at Room Temperature

Abstract

Crab shell (*Portunus sp.*) can be used as a raw material for chitosan which obtained by hydrolyzing chitin by using strong alkali and high temperature. The use of high temperature during the process, producing chitosan without any thermal stage can be a possible solution to reduce hazard. The study aims to produce chitosan from crab shells using non thermal method. Chitosan was made through these stages: deproteination, demineralization and deacetylation, proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. The yielded chitosan then characterized. The results showed that the chitosan has yellowish white color, in flakes form and odorless with moisture, ash, nitrogen, lipid, viscosity, solubility, and degree of deacetylation 11.25–12.93%, 1.62–1.75%, 5.12–5.45%, lipid 0.25–0.49%, 37.50–38.33 cPs, 99.55–99.57% and 57.64% respectively. In conclusion chitosan can be made with non thermal method met the commercial standards of chitosan except for the low deacetylation. Processing chitosan with non thermal method can be applied at small crab miniplant, thus the crab shells has more economical value.

Keyword: chitosan, degree of deacetylation, non thermal, crab, room temperature

PENDAHULUAN

Permintaan rajungan meningkat setiap tahun sehingga menambah volume limbah cangkang rajungan, karena dalam pengolahannya hanya memanfaatkan daging rajungan segar, daging beku ataupun daging rajungan yang telah diolah dalam kaleng. Proses pengambilan daging rajungan meninggalkan limbah cangkang atau kulit keras dengan jumlah yang sangat banyak mencapai 40 sampai dengan 60 persen dari total berat rajungan (Rochima 2014). Limbah dari cangkang rajungan memiliki kandungan kimia yang bermanfaat di antaranya; 30–40% protein; 30–50% mineral (CaCO_3); dan 20–30% kitin (Srijanto 2003 dalam Purnavita 2007). Kandungan kimia cangkang rajungan hasil buangan ternyata dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan.

Suptijah (2006) menyatakan kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin yang memiliki rumus D-Glukosamin, yaitu polimer kationik serta memiliki jumlah monomer sekitar 2000–3000, tidak beracun dengan $\text{LD}_{50}=16$ g/kg BB dengan berat molekul sekitar 800 Kda. Savant *et al.* (2000) dalam Chamidah (2019) menyatakan bahwa kitosan terbentuk apabila beberapa gugus asetil dari kitin dihilangkan dengan menggunakan metode deasetilasi parsial. Kitosan memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan kitin sebab terdiri dari gugus amina bebas dan merupakan nukleofil kuat, sehingga kitosan lebih banyak digunakan pada dunia industri.

Kitosan masih memiliki kekurangan, yaitu sukar larut dalam air (pH netral), sebab kitosan memiliki rantai yang panjang (Tanasale 2016). Proses pembuatan kitosan biasanya terdiri dari tiga tahap yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Umumnya deasetilasi kitosan dilakukan dengan menggunakan pemanasan (suhu tinggi $>70^\circ\text{C}$), hal ini tergolong berbahaya bagi keamanan, karena suhu panas berisiko tinggi dan dapat menyebabkan kebakaran. Penelitian kitosan masih terus dilakukan untuk mencari derajat deasetilasi yang tinggi agar pemanfaatannya optimal, namun hampir setiap penelitian kitosan masih menggunakan pemanasan dan peralatan khusus sehingga tidak mudah diaplikasikan

pada area *miniplant* rajungan yang memiliki keterbatasan peralatan.

Purnavita (2007) melakukan penelitian kitosan dari cangkang rajungan dengan proses deproteinasi menggunakan suhu 80°C 1:6 (b/v) NaOH 2 N selama 1 jam, demineralisasi menggunakan asam klorida 1,5 N 1:2 (b/v) suhu kamar, deasetilasi NaOH 50% 1:20 (b/v) suhu 90°C 2 jam menghasilkan derajat deasetilasi 79,65%; Fawzya *et al.* (2008) kitosan dari limbah rajungan melalui tahap deproteinasi dilakukan selama 2 jam dengan NaOH teknis 3,5% pada suhu 70°C , demineralisasi selama 1 jam pada suhu kamar menggunakan HCl teknis 15%, deasetilasi menggunakan NaOH 60% suhu 27°C selama 5 hari menghasilkan derajat deasetilasi 58,49%; Belangi (2018) dari kulit udang tahap demineralisasi dilakukan pada suhu 90°C selama 1 jam memakai HCL 1 N, 1:7, deasetilasi dilakukan pada suhu 140°C selama 2 jam menggunakan NaOH 50% 1:10 (b/v); Sudianto (2020) dari kulit udang tahap demineralisasi pada suhu 90°C dengan HCL 1,5 N 1:9, deasetilasi dengan NaOH 50% 1:10 suhu 130°C – 140°C menghasilkan nilai derajat deasetilasi 79,1%. Sebagian besar penelitian kitosan menggunakan pemanasan, sehingga perlu dilakukan produksi kitosan tanpa adanya pemanasan dalam setiap tahapan prosesnya untuk mengurangi risiko kebakaran serta lebih aman dan mudah untuk dilakukan karena tidak memerlukan peralatan khusus, sehingga mudah dilakukan pada area *miniplant* rajungan.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan limbah cangkang rajungan untuk menghasilkan kitosan yang memiliki karakteristik kitosan komersial yang dilakukan pada suhu ruang tanpa memerlukan pemanasan atau alat khusus dalam proses produksinya, sehingga dapat diterapkan oleh masyarakat luas khususnya *miniplant* rajungan dan memberikan nilai tambah pada cangkang rajungan yang selama ini belum termanfaatkan dengan optimal.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai dalam pembuatan kitosan yaitu limbah cangkang rajungan dari *miniplant* rajungan Karangantu, Serang-

Banten. Bahan kimia yang dipakai ialah NaOH teknis (Rofa CAS 1310-73-2), HCl teknis 32% (Rofa, RLC2.0068.0500), asam asetat glasial (Merck, 1.00063.2500) dan akuades.

Metode

Metode penelitian ini berdasarkan metode dalam Fawzya *et al.* (2008) yang dimodifikasi. Limbah cangkang rajungan dibersihkan dari sisa daging yang menempel dan direndam dalam larutan NaOH 2% 1:20 (b/v) semalaman (± 12 jam) untuk menghilangkan sisa daging atau kotoran yang menempel pada cangkang rajungan, kemudian dicuci dengan air mengalir sampai pH netral dan dicek menggunakan kertas pH universal. Cangkang rajungan dijemur di bawah sinar matahari (suhu 37–40 °C) sampai cangkang kering. Cangkang rajungan yang telah kering ditimbang sebanyak 1.000 g sebagai berat awal dari bahan baku cangkang rajungan sebelum masuk ke dalam tahapan proses pembuatan kitosan.

Proses pembuatan kitosan dimulai dengan penghilangan zat protein dari cangkang rajungan atau deproteinasi yang mengacu pada metode Fawzya *et al.* (2008) dengan sedikit modifikasi pada konsentrasi NaOH, suhu, dan waktu deproteinasi. Deproteinasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 4% 1:10 (b/v) didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang (30–32 °C) tanpa pemanasan sambil dilakukan pengadukan manual dengan sendok kayu secara berkala. Tahap deproteinasi kemudian dilanjutkan dengan proses netralisasi menggunakan air mengalir. Netralisasi dilakukan untuk menghilangkan sifat basa yang masih ada pada cangkang rajungan sampai pH netral. Cangkang rajungan hasil proses deproteinasi yang telah memiliki pH netral kemudian dijemur dibawah sinar matahari selama ± 12 jam atau sampai kering.

Cangkang rajungan yang telah kering dilanjutkan dengan tahap penghilangan zat mineral atau demineralisasi yang memodifikasi dari penelitian Fawzya *et al.* (2008) dengan konsentrasi HCl, waktu dan suhu yang berbeda. Demineralisasi pada penelitian ini menggunakan larutan asam klorida (HCl) 18% dengan perbandingan 1:6 (b/v) dari

berat awal bahan baku. Proses demineralisasi dilakukan pada suhu ruang (30–32 °C) selama satu hari (24 jam) disertai pengadukan manual secara berkala, untuk memaksimalkan proses pelepasan zat-zat mineral yang masih ada pada cangkang rajungan. Cangkang rajungan yang telah direndam dalam larutan HCl, kemudian dinetralisasi kembali dengan air mengalir untuk menghilangkan sifat asam pada cangkang rajungan dengan cara mengukur pH air cucian hingga netral menggunakan kertas pH universal, dilanjutkan penjemuran dibawah sinar matahari (suhu 37–40 °C) sampai kering. Cangkang rajungan yang telah kering kemudian ditimbang agar diketahui rendemen kitin yang dihasilkan. Cangkang rajungan yang telah melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi disebut kitin.

Kitin yang didapat selanjutnya masuk ke tahap deasetilasi. Tahap deasetilasi pada penelitian ini mengacu pada Fawzya *et al.* (2008) yang telah dimodifikasi dengan penambahan NaOH 70% 1:5 (b/v), yang dilakukan pada suhu ruang (30–32 °C) dengan penambahan hari yaitu selama 7 hari, dengan pengadukan manual untuk mendapatkan kitosan dengan harapan memiliki derajat deasetilasi (DD) yang tinggi tanpa adanya pemanasan. Tahap deasetilasi selesai dilanjutkan dengan proses netralisasi dengan akuades sampai pH netral menggunakan kertas pH universal, penyaringan residu kitosan dengan kain saring ukuran 100 mesh kemudian dijemur kembali sampai benar-benar kering dibawah sinar matahari (suhu 37–40 °C) dan dihitung kembali rendemen hasil proses deasetilasi. Proses pembuatan kitosan dilakukan sebanyak tiga kali ulangan pada waktu yang berbeda dengan metode yang sama dan terukur. Kitosan dikarakterisasi berdasarkan nilai rendemen, proksimat, viskositas, kelarutan dan juga derajat deasetilasinya, sedangkan penampakan kitosan diuji oleh 25 orang panelis tidak terlatih.

Prosedur Kimia Rendemen (AOAC 2005)

Nilai rendemen dari kitosan dihitung berdasarkan perbandingan antara berat kitosan yang didapat dengan berat cangkang rajungan pada awal proses. Perhitungan

rendemen dilihat pada rumus di bawah ini:

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{berat kitosan yang dihasilkan}}{\text{berat cangkang rajungan}} \times 100\%$$

Proksimat

Kadar air dihitung berdasarkan SNI 01-2354.2-2006, kadar abu SNI 01-2354.1-2006, nitrogen AOAC 2005.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi ditentukan berdasarkan pada hasil FTIR kitosan dan dihitung berdasarkan rumus rumus Domzy dan Roberts (Gintu 2017) sebagai berikut:

$$\text{Derajat deasetilasi} = 100 - \frac{[A_{1655}]}{[A_{3450}]} \times \frac{100}{1,33}$$

Keterangan:

A_{1655} : Nilai absorbansi gugus amida sekitar 1655 cm^{-1}

A_{3450} : Nilai absorbansi gugus hidroksil sekitar 3450 cm^{-1}

1,33: Rasio gugus amida (A_{1655})/gugus hidroksil (A_{3450}) untuk kitosan yang terdeasetilasi 100%

Kelarutan

Kelarutan kitosan diuji dengan memasukkan 1 g kitosan dan dilarutkan dalam asam asetat 2% sebanyak 100 mL (1:100 b/v) (Lalenoh 2018). Larutan kitosan disaring dengan kertas saring dan dikeringkan. Kertas saring yang telah kering ditimbang sampai berat konstan.

$$\text{Ketidaklarutan (\%)} = \frac{\text{berat akhir}}{\text{berat awal}} \times 100\%$$

$$\text{Kelarutan (\%)} = 100\% - \text{ketidaklarutan}$$

Analisis Data

Data yang dihasilkan dianalisis dengan statistik menggunakan *One Way Anova* (SPSS versi 23, IBM) yang ditampilkan dengan bentuk tabel dan deskriptif.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Proksimat Cangkang Rajungan

Cangkang rajungan sebagai bahan baku penelitian ini didapatkan dari Serang-Banten. Cangkang rajungan yang telah dibersihkan dianalisis terlebih dahulu untuk mengetahui

kadar proksimatnya. Hasil uji proksimat terhadap cangkang rajungan dapat dilihat pada *Table 1*.

Table 1 Crab shell proximate test

Composition	Result (%)
Water	5.23±0.21
Ash	16.82±0,23
Protein	9,01±0,24
Fat	0,083±0,12

Nadia *et al.* (2018) melaporkan dalam penelitiannya cangkang rajungan memiliki nilai kadar air 8,55%, kadar abu 60,83 %, dan kadar protein 11,20%, sedangkan menurut hasil penelitian Sukma *et al.* (2014) dalam Nadia *et al.* (2018) cangkang rajungan menghasilkan nilai kadar air 8,10%, kadar abu 25,58%, dan kadar protein 13,19%. Hasil uji proksimat dari beberapa penelitian di atas berbeda dengan apa yang dihasilkan pada penelitian ini, hal ini dimungkinkan karena lingkungan daerah hasil penangkapan rajungan yang berbeda dan juga proses pengujian dan juga pembuatannya yang berbeda.

Karakteristik Kitosan

Karakteristik kitosan penelitian ini berupa rendemen, warna, bau, bentuk, kadar proksimat, viskositas, derajat deasetilasi dan kelarutannya. Hasil karakteristik disajikan pada *Table 2*.

Rendemen

Nilai rendemen kitosan yang didapatkan pada penelitian ini sebesar 13,37%. Setha (2019) pada penelitiannya menghasilkan kitosan sebesar 5,12 – 5,63% lebih kecil dari nilai rendemen kitosan uji; Lalenoh (2018) 4,93%; namun masih lebih rendah dibandingkan nilai rendemen Nadia *et al.* (2018) 17,39%; Cahyono (2015) 14%; Ariesta (2007) 23,13%. Keberhasilan proses pembuatan kitosan dapat diukur dari nilai rendemen yang dihasilkan. Cahyono (2015) juga menyatakan bahwa efisien dan efektifnya suatu ekstraksi pada bahan baku dalam pembuatan kitosan terlihat dari nilai rendemennya.

Table 2 Characterization of chitosan from crab shell

Parameter	EFSA 2010 ^a	SNI Chitosan ^b	Result
Yield (%)	-	-	13.37±0.21
Colour	-	Light Brown to White	Yellowish White
Shape	-	-	Flakes
Odor	-	-	Odorless
Water (%)	≤10	≤12	11.25-12.93
Ash (%)	≤3	≤5	1.62-1.75
Nitrogen (%)	≤6	≤5	5.12-5.45
Lipid (%)	≤1	-	0.25-0.49
Viscosity (cPs)	-	-	37.50–38.33 cPs
Degree of Deacetylation (%)	≥90	≥75	57.64
Fat	0.083±0.12	Fat	Fat



Figure 1 Chitosan from crab shell

No *et al.* (1989) dalam Setha *et al.* (2019) melaporkan bahwa rendahnya rendemen kitosan yang dihasilkan akibat dari tingginya konsentrasi NaOH yang dipakai pada tahap deasetilasi. Rendemen pada hasil penelitian ini cukup tinggi, karena saat proses deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi baik kitin maupun kitosan tidak banyak hilang oleh pelarut pada saat pencucian (netralisasi). Proses netralisasi dengan akuades dilakukan dengan sangat hati-hati untuk menghindari penyusutan bobot kitin maupun kitosan.

Warna, Bentuk, dan Bau

Penelitian ini menghasilkan kitosan berwarna putih kekuningan, berbentuk serpihan dan tidak berbau. Ini dikarenakan pada saat netralisasi setelah tahap deproteinasi, demineralisasi serta deasetilasi dilakukan dengan baik sehingga zat kimia benar-benar hilang terbawa oleh air dan warna kitosan setelah dikeringkan menjadi

putih kekuningan. *Figure 1* memperlihatkan hasil kitosan uji.

Warna kitosan putih kekuningan diakibatkan adanya proses yang belum sempurna pada tahap deproteinasi, demineralisasi dan juga tahap deasetilasi, yang menyebabkan bahan organik tidak hilang sempurna dari kitosan, hal ini juga dikuatkan oleh Setha *et al.* (2019) yang melaporkan kitosan memiliki warna putih krem akibat depigmentasi yang belum sempurna pada tahap deasetilasi. HCl dan gula amino yang berinteraksi juga dapat menyebabkan komponen furfural berwarna coklat akibat adanya reaksi enolisasi glikosil amino (Afridina 2011)

Kitosan dari penelitian ini memiliki kesamaan dengan hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) yaitu berwarna putih kekuningan dan berbentuk bubuk, lain halnya dengan hasil penelitian Cahyono (2015) yang memiliki warna kitosan putih kecokelatan.

Kadar Air

Kadar air hasil penelitian berkisar 11,25-12,93% dengan hasil statistik $p > 0,05$ yang artinya tidak ada perbedaan nyata antara hasil uji kadar air dari proses pembuatan kitosan pertama, kedua dan ketiga. Nilai kadar air kitosan uji masih tinggi bila dibandingkan standar kitosan komersial yaitu $\leq 10\%$. Hal ini diduga dikarenakan pada saat penjemuran kitosan hanya mengandalkan sinar matahari. Tingginya kadar air merupakan akibat dari proses pengeringan yang masih belum sempurna (Ariesta 2007).

Walke *et al.* (2014) sifat kitosan salah satunya ialah higroskopis di dalam, sehingga dalam penyimpanan kitosan mampu menyerap uap air disekitarnya. Penyimpanan kitosan didalam toples kaca kedap udara akan lebih baik dalam menjaga supaya kadar airnya tidak bertambah.

Kadar Abu

Kadar abu kitosan hasil uji yaitu berkisar 1,62-1,75% dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada perbedaan nyata nilai kadar abu antara proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar abu hasil uji sudah sesuai standar kadar abu kitosan komersial yaitu $\leq 2\%$ (Suptijah 1992) dan $\leq 3\%$ (EFSA 2010). Rendahnya kadar abu kitosan uji karena adanya tahap demineralisasi pada proses pembuatan kitosan. Kandungan mineral dihilangkan dengan bantuan larutan HCl yang mengikat mineral (Hartati 2002 dalam Lalenoh 2018). Pencucian yang baik pada tahap netralisasi juga berpengaruh terhadap nilai kadar abu, karena pada saat proses pencucian mineral yang terlepas terbuang bersama-sama dengan air (Angka dan Suhartono 2000).

Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen menandakan keberhasilan akan tahapan proses deproteinasi pada saat pembuatan kitosan. Hong *et al.* (1989) juga menyatakan indikator proses deproteinasi ialah kadar total nitrogen yang tersisa. Kadar nitrogen kitosan uji berkisar 5,12%-5,45%, dengan nilai $p > 0,05$ dan tidak ada pengaruh nyata antara kadar nitrogen proses pertama, kedua dan ketiga. Kadar nitrogen uji sudah sesuai dengan standar kitosan EFSA (2010)

yaitu $\leq 6\%$, namun sedikit lebih besar dari hasil penelitian Suptijah *et al.* (1992) $\leq 5\%$. Nitrogen uji hasil penelitian masih sesuai standar menandakan proses deproteinasi pada penelitian ini cukup baik.

Kadar Lemak

Kitosan hasil uji memiliki nilai kadar lemak dengan kisaran 0,25-0,49% dengan hasil uji statistik tidak berbeda nyata atau $p > 0,05$ yang berarti nilai kadar lemak kitosan proses pertama, kedua dan ketiga telah homogen. Proses deproteinasi dengan larutan basa dan proses demineralisasi dengan larutan asam dapat memengaruhi nilai kadar lemak kitosan, sebab mampu mereduksi protein, mineral, lemak, dan bahan organik lainnya (Cahyono 2015). Nilai kadar lemak hasil uji tergolong rendah dan masih di bawah kadar air hasil penelitian Nazin (2005) yang berkisar 0,70-4,01% dan Cahyono (2015) sebesar 3,13%.

Viskositas

Nilai viskositas kitosan pada penelitian ini berkisar 37,50-38,33 cPs. Nilai viskositas kitosan proses pertama, kedua dan ketiga tidak berbeda nyata karena $p > 0,05$. Nilai viskositas penelitian ini tergolong rendah karena masih < 200 cPs menurut standar kitosan komersial dari Suptijah *et al.* (1992). Rendahnya nilai viskositas kitosan diduga karena pengaruh tahap deasetilasi pada saat pembuatan kitosan. Nadia *et al.* (2018) menyatakan lamanya proses deasetilasi, serta konsentrasi NaOH yang tinggi akan menurunkan viskositas dan berat molekul.

Viskositas juga dipengaruhi oleh panjangnya rantai polimer, semakin panjang rantai polimer maka semakin tinggi nilai viskositas, sehingga untuk mendapatkan nilai viskositas yang rendah rantai polimer harus diputus menjadi rantai monomer. Pemutusan rantai polimer dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti suhu, basa kuat, waktu, serta enzim yang pada tahap deasetilasi maupun karboksimetilasi (Rinaudo *et al.* 1992 dalam Fawzya *et al.* 2008). Viskositas yang rendah menandakan keberadaan rantai polimer sudah terputus sehingga terbentuk rantai yang lebih pendek (Fawzya *et al.* 2008).

Derajat Deasetilasi Kitosan

Parameter mutu kitosan lainnya ialah nilai derajat deasetilasi yang ditentukan berdasarkan jumlah gugus asetil yang dapat dihilangkan pada tahap deasetilasi kitin menjadi kitosan. Konsentrasi NaOH yang tinggi dalam larutan mengakibatkan gugus fungsional amino ($-NH_3^+$) yang mensubstitusi gugus asetil kitin di dalam larutan semakin aktif yang menyebabkan semakin baiknya proses deasetilasi, sehingga nilai derajat deasetilasi semakin tinggi (Rochima 2007).

Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode garis dasar pada hasil FTIR kitosan (Bagheri *et al.* 2009). Prinsip penentuan derajat deasetilasi adalah perbandingan nilai absorbansi amida dalam gugus asetil dan gugus hidroksil yaitu pada panjang gelombang 1655 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} (Yusharani 2019). Gugus fungsi OH ulur dan NH ulur pada penelitian ini terlihat pada puncak bilangan gelombang 3463 cm^{-1} . Bilangan gelombang 2970 cm^{-1} memperlihatkan gugus fungsi CH ulur, dan bilangan gelombang 1646 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi C=O amida. Grafik Spektra FTIR kitosan penelitian ini sudah menunjukkan adanya pita serapan amida dan gugus hidroksil yang mencirikan kitosan pada umumnya. *Figure 1* memperlihatkan grafik FTIR kitosan.

Nilai derajat deasetilasi pada penelitian ini dihitung menggunakan rumus Domzy dan Roberts (1995) yaitu sebesar 57,64%. Derajat deasetilasi akan semakin tinggi bila suhu pemanasannya juga semakin tinggi dan waktu reaksinya semakin lama (Fadli *et al.* 2015). Hasil derajat deasetilasi pada kitosan masih rendah karena pada pembuatan kitosan tidak menggunakan suhu panas (suhu ruang 30–32 °C), walaupun waktu yang digunakan pada proses deasetilasi cukup lama yaitu 7 hari.

Nilai DD kitosan pada penelitian yaitu 57,64% dan sudah dapat dikatakan kitosan. Azhar *et al.* dalam penelitiannya menyatakan kitosan dengan DD 40–100% dapat disebut kitosan. Gintu *et al.* (2017) dalam penelitiannya menghasilkan DD sebesar 57,61% yang juga dapat dikatakan kitosan. Kitosan dengan nilai DD rendah dapat dijadikan sebagai pemurni air limbah (Bastaman 1989 dalam Setha

2019), lain halnya pada penelitian Sofia *et al.* 2016 bahwa kitosan dengan nilai DD 46,92%–59,38% dapat digunakan untuk pengemasan, maupun *edible film*.

Kelarutan

Kelarutan kitosan penelitian ini yaitu berkisar 99,55–99,57% dengan nilai $p > 0,05$ yang artinya tidak pengaruh nyata antara proses kitosan pertama, kedua dan ketiga. Kitosan hasil uji larut sempurna pada asam asetat 2% karena nilai kelarutan $> 99\%$, penelitian Gintu *et al.* (2017) dengan derajat deasetilasi 57,61% juga melaporkan kelarutan sempurna 100% kitosan penelitiannya dalam asam asetat 1%.

Kitosan hasil proses sudah memenuhi kelarutan kitosan yang dapat larut sempurna dalam asam encer, meskipun memiliki derajat deasetilasi $< 70\%$, berbeda dengan kitin yang tidak dapat larut pada asam encer. Asam encer seperti asam asetat, asam sitrat maupun asam format dapat melarutkan kitosan, namun kitosan dapat larut dalam air bila telah mengalami substitusi, semakin tinggi kelarutan maka nilai derajat deasetilasi juga akan meningkat, hal ini dipengaruhi oleh proses deasetilasi yang memotong gugus asetil kitin dan membentuk gugus amina, sehingga ion H^+ pada gugus amina menyebabkan kitosan cepat berikatan dengan air melalui ikatan hidrogen (Rochima 2007).

KESIMPULAN

Kitosan dapat dibuat dari limbah cangkang rajungan tanpa menggunakan pemanasan dan peralatan khusus dan sudah memenuhi standar mutu kitosan komersial kecuali nilai derajat deasetilasi yang masih $< 70\%$ serta dapat diterapkan pada *miniplant* rajungan.

Penelitian lebih lanjut terhadap pembuatan kitosan pada suhu ruang perlu dikembangkan agar mendapatkan nilai derajat deasetilasi yang optimal mendekati standar nilai derajat deasetilasi kitosan sesuai SNI, serta perlu dilakukan penelitian terhadap pengaplikasian kitosan dengan nilai derajat deasetilasi yang rendah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih atas beasiswa dan bantuan dana penelitian dari Pusat Pendidikan Kelautan dan Perikanan. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada ibu Pipih Suptijah dan bapak Agung Gintu atas bantuannya yang diberikan selama penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Angka SL, Suhartono MT. 2000. *Bioteknologi Hasil Laut*. Bogor (ID): PKSPL. Institut Pertanian Bogor.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemist. 2005. *Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical of Chemist*. Virgin (US): The Association of Analytical Chemist, Inc.
- Ariesta, A. 2007. Karakteristik mutu dan kelarutan kitosan dari ampas silase kepala udang windu (*Penaeus monodon*). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- [BSN] Badan Standardisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar abu pada produk perikanan. SNI-01-2354.1-2006*. Jakarta (ID): Badan Standardisasi Nasional.
- [BSN] Badan Standardisasi Nasional. 2006. *Penentuan kadar air pada produk perikanan. SNI-01-2354.2-2006*. Jakarta (ID): Badan Standardisasi Nasional.
- Bagheri Khoulenjani S, Taghizadeh S, Mirzadeh H. 2009. An investigation on the short term biodegradability of chitosan with various molecular weights and degrees of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*. 78(2009): 773-778.
- Belangi, I. 2018. Produksi dan karakteristik kitosan larut air dengan metode hidrolisis asam. [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Cahyono, E. 2015. Produksi glukosamin dengan metode hidrolisis bertekanan sebagai bahan penunjang kesehatan sendi. [Tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Chamidah A, Widiyanti CH, Fabiyani NN. 2016. Pemanfaatan chitosan larut air sebagai antiseptik hand sanitizer. *Jurnal Perikanan Universitas Gadjah Mada*. 21(1): 9-16
- [EFSA] European Food Safety Authority. 2010. Scientific opinion on the safety of chitin-glucan as a novel food ingredient. *European Food Safety Authority*. 8(7): 1-17.
- Fadli A, Drastinawati, Alexander O, Huda F. 2015. Pengaruh rasio massa kitin/naoh dan waktu reaksi terhadap karakteristik kitosan yang disintesis dari limbah industri udang kering. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. 18(2): 61-67.
- Fawzuya YN, Rina N, Singgih W. 2008. Pengaruh deasetilasi dan alkalinasi terhadap karakteristik karboksimetil kitosan. *Jurnal Perikanan Universitas Gadjah Mada*. 10(1): 64-75.
- Gintu AR, Soetjipto H, Cahyanti MN. 2017. Karakterisasi dan sifat fisikokimia kitosan dari kulit udang. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia IX (SN-KPK IX)*.
- Hong H, No K, Meyers SP, Lee KS. 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 37(3): 575-579.
- Lalenoh BA, Cahyono E. 2018. Karakterisasi kitosan dari limbah rajungan (*Portunus pelagicus*). *Jurnal Ilmiah Tindalung*. 4(1): 30-33.
- Putra MMP, Putra P, Husni A. 2013. Pengaruh suhu eterifikasi pada proses pembuatan karboksil metil kitosan terhadap sifat kelarutannya. *Seminar Nasional Masyarakat Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia V*.
- Nadia LMH, Huli LO, Nadia LAR. 2018. Pembuatan dan karakterisasi kitosan dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) asal Sulawesi Tenggara. *Jurnal Fish Protech*. 1(2): 77-84.
- Rahayu LH, Purnavita S. 2007. Optimasi pembuatan kitosan dari kitin limbah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) untuk adsorben ion logam merkuri. *Reaktor*. 11(1): 45-49.
- Rahman, M A. 2012. Kitosan sebagai bahan antibakteri alternatif dalam formulasi gel pembersih tangan (hand sanitizer). [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Rochima E. 2007. Karakteristik kitin dan

- kitosan asal limbah rajungan cirebon. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan*. X(1): 9-22.
- Rochima E. 2014. Study of utilization of crabs processing wastes and its application for chitosan-based healthy drink. *Jurnal Akuatika*. 5(1): 71-82.
- Rohyami Y, Istiningrum RB. 2013. Preparation of chitin, study of physicochemical properties and biopesticide activities. *Eksakta Journal of Sciences and Data Analysis*. 13(2): 49-55.
- Setha B, Rumata F, Silaban BB. 2019. Karakteristik kitosan dari kulit udang vaname dengan menggunakan suhu dan waktu yang berbeda dalam proses deasetilasi. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 22(3): 498-507.
- Sofia I, Murdiningsih H, Yanti N. 2016. Pembuatan dan kajian sifat-sifat fisikokimia, mekanikal, dan fungsional edible film dari kitosan udang windu. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 5(2): 54-60.
- Sudianto, Suseno SH, Suptijah P. 2020. Optimasi produksi kitosan larut air menggunakan metode hidrolisis bertekanan. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 23(3): 441-446.
- Suptijah P, Salamah E, Sumaryanto H, Purwaningsih S, Santoso J. 1992. *Pengaruh berbagai isolasi khitin kulit udang terhadap mutunya*. Laporan Penelitian Jurusan Teknologi Hasil Perikanan. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Suptijah P. 2006. Deskripsi karakteristik fungsional dan aplikasi kitin dan kitosan. Di Dalam Prosiding Seminar Nasional Kitin Kitosan. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Tanasale MFJDP, Telussa I, Sekewael SJ, Kakerissa L. 2016. Extraction and characterization of chitosan from windu shrimp shell (*Penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations. *Indonesian Journal of Chemical Research*. 3(2): 308-316.
- Walke S, Srivastava G, Nikalje M, Doshi J, Kumar R, Ravetkar S, Doshi P. 2014. Physicochemical and functional characterization of chitosan prepared from shrimp shells and investigation of its antibacterial, antioxidant and tetanus toxoid entrapment efficiency. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. 26(2): 215-225.
- Yusharani MS, Stenley, Harmami, Ulfin I, Ni'mah YL. 2019. Synthesis of water-soluble chitosan from squid pens waste as raw material for capsule shell: temperature deacetylation and reaction time. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 509 (2019) 012070