



PRODUKSI KITOSAN DARI TULANG CUMI-CUMI (*Loligo. Sp*) DENGAN PERBEDAAN KONSENTRASI NATRIUM HIDROKSIDA

CHITOSAN PRODUCTION FROM SQUID BONE *Loligo. Sp* WITH DIFFERENT CONCENTRATIONS OF SODIUM HYDROXIDE

Samsiana Arsyad, Krisman Umbu Henggu*, Yatris Rambu Tega

Program Studi Teknologi Hasil Perikanan, Fakultas sains dan Teknologi Universitas Kristen Wira Wacana Sumba, Jln. R. Soeprpto, No. 35 Waingapu, Sumba Timur, Nusa Tenggara Timur, Indonesia

*Korespodensi: krisman@unkriswina.ac.id (KU Henggu)

Diterima 23 Agustus 2022 – Disetujui 16 Maret 2023

ABSTRAK. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh konsentrasi NaOH 60%, 70% dan 80% terhadap proses isolasi kitosan dari hasil samping tulang cumi (*Loligo sp*). Kitosan yang dihasilkan kemudian diuji kadar air, kelarutan, rendemen, derajat deasetilasi dan gugus fungsi. Hasil penelitian menunjukkan kenampakan fisik kitosan cenderung putih spesifik karakteristik kitosan komersial. Penggunaan konsentrasi NaOH yang berbeda hanya memberikan pengaruh terhadap kadar air. Kadar air kitosan pada perlakuan NaOH 70% dan 80% telah memenuhi standar mutu kitosan maksimal yakni 12%. Kelarutan kitosan tertinggi diperoleh pada perlakuan NaOH 70% yakni 97,76%. Demikian pula derajat deasetilasi kitosan terbaik yakni mencapai 95% (perlakuan NaOH 70%), sedangkan rata-rata rendemen kitosan yang diperoleh mencapai 25.55%. Secara umum nilai serapan gugus fungsi pada perlakuan NaOH (60%, 70%, 80%) menunjukkan terdapat penciri kitosan yakni vibrasi karbonil (C=O) dan amino (N-H₂) pada daerah sidik jari (~1500-3000 cm⁻¹) dan terjadi pelebaran pita serapan gelombang ~1600-3500 cm⁻¹ yang disebabkan peregangan O-H dan vibrasi N-H akibat deasetilasi. Penciri lain ialah terdapat vibrasi C-H alifatik, deformasi ikatan -NH, dan vibrasi glikosidik (C-O-C) pada panjang gelombang ~664-1600 cm⁻¹.

KATA KUNCI: Deasetilasi, gugus fungsi, hasil samping.

ABSTRACT. This study aims to examine the effect of different concentrations of NaOH (60%, 70%, and 80%) on the isolation process of chitosan from by-products of squid bone (*Loligo sp*). The resulting chitosan was then tested for water content, solubility, yield, degree of deacetylation, and functional groups. The results showed that the physical appearance of chitosan tends to be white, specific to the characteristics of commercial chitosan. The use of different NaOH concentrations only affects the water content. The water content of chitosan in the 70% and 80% NaOH treatments has met the maximum chitosan quality standard of 12%. The highest chitosan solubility was obtained in the 70% NaOH treatment, namely 97.76%. Likewise, the best degree of chitosan deacetylation reached 95% (70% NaOH treatment), while the average yield of chitosan obtained reached 25.55%. In general, the absorption values of functional groups in the NaOH treatment (60%, 70%, 80%) showed that there were characteristics of chitosan, namely carbonyl (C=O) and amino (N-H₂) vibrations in the fingerprint area (~1500–3000 cm⁻¹). and a widening of the absorption band ~1600-3500 cm⁻¹ caused by O-H stretching and N-H vibrations due to deacetylation. Other characteristics are aliphatic C-H vibrations, -NH bond deformation, and glycosidic chitosan (C-O-C) vibrations at a wavelength of ~664–1600 cm⁻¹.

KEYWORDS: By-products, Deacetylation, functional groups.

1. Pendahuluan

Kekayaan laut Indonesia merupakan salah satu potensi sumber daya alam yang dapat dikembangkan untuk meningkatkan perekonomian masyarakat. Beberapa potensi unggulan sumber daya perikanan di Indonesia meliputi rumput laut, udang, ikan pelagis dan cumi-cumi. Berdasarkan data KKP tahun 2021 jumlah ekspor cumi-cumi tahun 2018 mencapai 103.40 ton dan meningkat 118.76 ton pada tahun 2019. Pemanfaatan cumi di Indonesia untuk keperluan ekspor hanya difokuskan pada daging cumi, sedangkan

bagian kepala dan tulang cumi tidak dibutuhkan dan dikategorikan sebagai hasil samping yang tidak dimanfaatkan (KKP, 2021). Berdasarkan kandungan kimia, komposisi tulang cumi didominasi oleh ikatan polisakarida yang mencapai 25-49%, proteinnya 12-35% dan sedikit kandungan abu (Messerli *et al.*, 2019). Ikatan polisakarida berupa polimer pada tulang cumi umumnya merupakan struktur β -Chitin (Henggu, 2021; Joseph *et al.*, 2021). Hal ini diperkuat oleh Huang & Tsai, (2020) yang berhasil mengisolasi kitosan dari β -Chitin tulang cumi-cumi.

Kitosan merupakan turunan polisakarida yang bersumber dari hewan yang sangat bermanfaat dibidang biomedis (sistem penghantar obat, antibakteri, penyembuh luka, agen hemostatik, pengendali hipokolesterolemia) (Ramya *et al.*, 2012), kosmetik (*oral care, skin care, hear care, skin protecting, antioksidan*) (Aranaz *et al.*, 2018), industri makanan (biofilm, pengemulsi, penambah tekstur, pengawet) (Manigandan *et al.*, 2018), membran filtrasi air (Henggu *et al.*, 2022) hingga agen antibiotik pada pakan ternak (Swiatkiewicz *et al.*, 2015). Berbagai kegunaan kitosan tersebut memberikan dampak terhadap sejumlah penelitian yang berkembang terkait teknik isolasi kitosan yang bersumber dari hasil samping perikanan yakni tulang cumi.

Teknik ekstraksi kitosan secara kimia pada prinsipnya ialah memutuskan ikatan asetil dari rantai glikosidik (*deasetilasi*) dengan pengkondisian alkali. Pengkondisian alkali dapat dilakukan dengan penambahan bahan kimia misalnya kalium hidroksida (KOH) maupun natrium hidroksida (NaOH). Senyawa NaOH memiliki keunggulan terkait sifat basa yang dengan cepat dapat memutuskan ikatan asetil melalui reaksi ikatan nitrogen pada asetil (dimetilamina) (Pellis *et al.*, 2022). Penggunaan metode alkali dengan larutan NaOH memiliki beberapa keunggulan yakni mudah dilakukan, ekonomis dan memiliki rendemen yang cukup tinggi (Kamran & Park, 2020). Ekstraksi kitosan dari limbah tulang cumi menggunakan larutan alkali (NaOH) telah dilakukan oleh beberapa peneliti, diantaranya Rochmawati *et al.*, (2015) mengekstraksi kitosan dengan perlakuan NaOH 50% pada suhu 100°C selama 120 menit menghasilkan kitosan dengan kandungan air 10%, kadar abu 0,75% dan derajat deasetilasi (DD) 73,53%. Selanjutnya, Annisaq, (2020) melaporkan bahwa kitosan yang dihasilkan dengan perlakuan NaOH 60% memiliki karakteristik DD 73%, sedangkan perlakuan NaOH 50% tidak menghasilkan kitosan. Metode ekstraksi kitosan dari limbah tulang cumi menggunakan NaOH belum optimal untuk mendapatkan standar kitosan yang sesuai dengan mutu SNI No. 7949: 2013, misalnya tingkat derajat deasetilasi kitosan minimal 75% (BSN, 2013). Oleh sebab itu, diperlukan upaya untuk menemukan model ekstraksi kitosan yang dapat memenuhi standar mutu kitosan yang dipersyaratkan SNI No. 7949: 2013, salah satunya adalah meningkatkan konsentrasi NaOH. Menurut Siregar & Hakim, (2016) semakin tinggi konsentrasi pelarut alkali dapat memberikan dampak terhadap tingginya derajat deasetilasi kitin. Sehingga, penelitian ini difokuskan pada optimalisasi senyawa alkali (NaOH) dalam produksi kitosan dari hasil samping perikanan tulang cumi.

2. Metode Penelitian

2.1 Waktu dan Tempat

Penelitian ini telah dilakukan pada bulan Oktober 2021 hingga bulan Januari 2022 bertempat di Laboratorium terpadu Universitas Kristen Wira Wacana Sumba. Analisis kadar air, rendemen, dan kelarutan kitosan dilakukan di Laboratorium Terpadu FST. Analisis gugus fungsi dilaksanakan di Laboratorium Kimia Fisik dan Kimia Anorganik, Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Institut Pertanian Bogor.

2.2 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu cangkang cumi-cumi yang diperoleh dari nelayan pulau Salura, *hydrochloric acid* (HCl) (Merk 37%), natrium hidroksida (NaOH) (Merk 99,9%), kalium bromide (KBr) (Merk 99,9%), asam asetat (CH₃COOH) (Merk 99,9%) dan akuades. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Tanur (Vulcan™3-130, Jepang), Sentrifuge (HIMAC 21G) *Fourier-*

transform infrared spectroscopy (FTIR) (Bruker® Tensor™ 27, Jerman), Oven elektrik (UN110 Universal Oven), Kompur listrik (MASPION™ S-300), Timbangan digital (FS-AR®), Desikator (DURAN™DN 200), *beaker glass* (Pyrex®), *Erlenmeyer* (Pyrex®), Corong kaca (Pyrex®), sarung tangan, pengaduk.

2.3 Ekstraksi Kitosan

Proses ekstraksi kitosan diawali dengan persiapan bahan baku yakni, tulang cumi (*Loligo* sp.) dikeringkan dan dihancurkan menggunakan blender hingga menjadi serbuk. Serbuk tersebut diekstrak menjadi kitin melalui deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi menggunakan larutan NaOH 1M dengan perbandingan 1:10 (b/v) pada suhu 90°C selama 60 menit, lalu disaring dan dinetralkan dengan akuades. Tahap selanjutnya ialah demineralisasi menggunakan larutan HCl 1M dengan rasio sampel dan pelarut yakni 1:15 (b/v), lalu dipanaskan pada suhu 90°C selama 120 menit sambil diaduk konstan. Sampel yang telah didemineralisasi didinginkan, disaring, dan dinetralkan dengan akuades dan diperoleh kitin. Kitin yang diperoleh lalu diekstrak menjadi kitosan melalui proses deasetilasi dengan perlakuan larutan NaOH 60%, 70%, dan 80% (modifikasi penelitian Annisaq, 2020), rasio sampel dan larutan 1:20 (b/v). Masing-masing perlakuan NaOH diekstraksi pada suhu 100°C sambil diaduk konstan selama 60 menit. Setelah mencapai titik optimasi deasetilasi, sampel tersebut didinginkan, lalu disaring, kemudian dicuci dengan akuades hingga diperoleh pH netral 6-7,5 dan diperoleh kitosan. Kitosan yang dihasilkan dianalisis kadar air, kelarutan kitosan, rendemen, gugus fungsi dan derajat deasetilasi.

2.4 Prosedur Pengujian Karakteristik Kitosan

2.4.1 Kadar air (SNI 01-2354.2-2006)

Sampel kitosan ditimbang 1 gram lalu dimasukkan ke dalam cawan porselin yang bobot cawannya sudah konstan dan diketahui beratnya. Cawan yang telah berisi kitosan dimasukkan ke dalam oven dan dipanaskan pada suhu 105°C selama 3 jam. Setelah proses pemanasan, cawan porselin berisi kitosan lalu dikeluarkan dari oven dan dimasukkan ke dalam desikator hingga dingin. Selanjutnya dilakukan penimbangan untuk mengestimasi kadar air kitosan. Persentase kadar air kitosan dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{bobot awal kitosan} - (\text{bobot awal kitosan} + \text{cawan porselin})}{\text{bobot awal kitosan}} \dots\dots\dots (1)$$

2.4.2 Kelarutan (Yusharani et al., 2019)

Sampel kitosan ditimbang 1 gram dan dilarutkan ke dalam asam asetat 2% dengan perbandingan rasio 1:100 (b/v). Selanjutnya, larutan kitosan disaring menggunakan kertas saring *Whatman No 51*. Kertas saring yang digunakan dalam penyaringan tersebut dikeringkan dalam oven dan ditimbang hingga beratnya konstan. Persentase kelarutan dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Ketidaklarutan (\%)} = \frac{\text{Berat akhir}}{\text{Berat awal}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

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

2.4.3 Rendemen

Rendemen dihitung berdasarkan selisih antara berat kitosan yang diperoleh saat ekstraksi dan dan berat bahan baku (tulang cumi). Estimasi rendemen kitosan dihitung berdasarkan persamaan berikut ini:

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{berat kitosan yang dihasilkan}}{\text{Berat tulang cumi}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

2.4.4 Gugus fungsi dan derajat deasetilasi kitosan (Anicuta et al., 2010)

Sampel kitosan ditimbang 0,5 gram lalu ditambahkan kalium bromide (KBr) 0,3 dan dipadatkan menjadi *pellet* lalu dimasukkan kedalam *chamber Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dengan detektor di daerah inframerah tengah (4.000-400 cm⁻¹) pada resolusi 4 cm⁻¹. Hasil analisis FTIR ditampilkan dalam bentuk nilai serapan, kemudian dilakukan analisis gugus fungsi yang teridentifikasi. Derajat deasetilasi (DD) dihitung dengan mengukur puncak tertinggi dari gugus fungsi dan dicatat. Penentuan dan perhitungan derajat deasetilasi dilakukan pada nilai absorbansi 1655 cm⁻¹ dan 3450 cm⁻¹ dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$A = \text{Log} \frac{\text{Jarak antara garis dasar dan garis singgung}}{\text{Jarak antara garis dasar dengan lembah rendah}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

$$\%N\text{-deasetilasi} = \left[100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{100}{1,33} \right) \right] \dots\dots\dots (5)$$

Keterangan:

A₁₆₅₅ : Nilai absorbansi pada 1655 cm⁻¹

A₃₄₅₀ : Nilai absorbansi pada 3450 cm⁻¹

1,33 : Rasio A₁₆₅₅ / A₃₄₅₀ pada N - deasetilasi 100%

2.5 Rancangan Percobaan dan Analisis Data

Penelitian ini menggunakan Rancangan Acak Lengkap (RAL) tunggal. Adapun perlakuan yang diterapkan dalam penelitian yakni perlakuan A1 = 60%, A2 = 70% dan A3 = 80%. Data yang diperoleh lalu uji asumsi (normalitas dan homogenitas). Data yang telah memenuhi uji asumsi tersebut lalu dilanjutkan dengan analisis sidik ragam *Analisis of Variance* satu arah untuk mengetahui pengaruh yang ditimbulkan dari masing-masing perlakuan. Jika terdapat pengaruh maka akan dilanjutkan dengan uji lanjut *Duncan Multiple Range Test* (DMRT) pada taraf kepercayaan 95%.

3 Hasil dan Pembahasan

3.3 Warna Kitosan

Warna kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi dengan konsentrasi NaOH 60%, 70%, dan 80% memiliki warna putih krem. Akan tetapi, dalam penelitian ini tidak dilakukan uji warna secara kuantitatif, hanya terbatas pada pengamatan visual. Kitosan yang dihasilkan pada setiap perlakuan berbentuk serbuk halus dan tidak berbau serta pada masing-masing perlakuan memiliki pH netral. Adapun kitosan yang dihasilkan pada masing-masing perlakuan dapat dilihat pada **Gambar 1**.



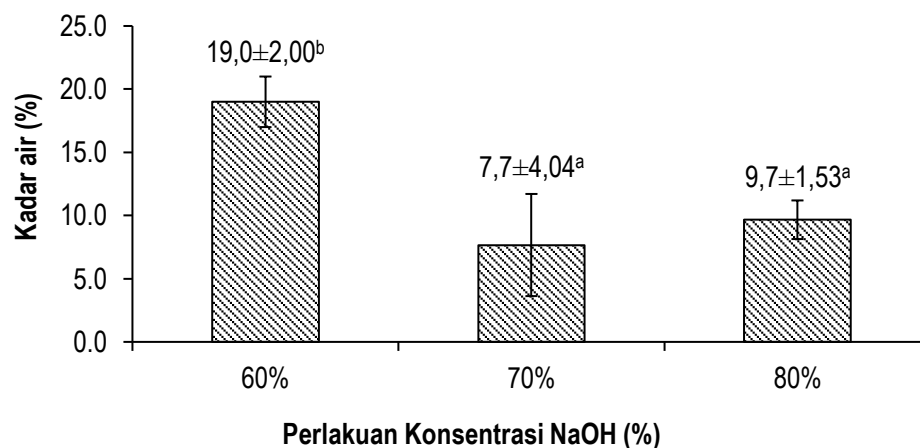
Gambar 1. Visualisasi Kitosan dari Konsentrasi NaOH yang Berbeda (A) 60%, (B) 70%, dan (80)%.

Warna putih pada kitosan diduga terjadi akibat proses deprotenasi. Proses deproteinasi pada prinsipnya adalah menghilangkan komponen organik yang dapat membentuk warna hitam ataupun

merah pada kitosan. Menurut Dompeipen *et al.*, (2016) proses pemisahan ikatan protein dengan kitin menggunakan NaOH menyebabkan ion Na^+ akan mengikat protein sehingga menyebabkan terjadinya pengentalan pada larutan yang ditandai dengan terbentuk sedikit gelembung dan terjadi perubahan warna menjadi kemerahan. Namun terdapat juga beberapa perubahan warna pada kitosan yang diakibatkan oleh proses deprotenasi yang kurang sempurna misalnya terdapat warna kuning hingga kemerahan. Warna kuning keemasan pada kitosan disebabkan gugus asetil yang masih berikatan dengan α -D-glukosamin sehingga berdampak terhadap reaksi oksidasi dan pembentukan reaksi mailard (Umemura & Kawai, 2007).

3.4 Kadar Air

Kadar air merupakan komponen utama yang terkandung dalam bahan makanan dan dapat menentukan kualitas bahan pangan tersebut. Keberadaan kadar air tersebut jika melebihi ambang batas toleransi yang dilakukan dapat menyebabkan kerusakan secara fisiko-kimia. Rata-rata kadar air kitosan dari penelitian ini berkisar antara 7,7%-19,0%. Kadar air tertinggi diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 60% yakni 19,0%, sebaliknya kadar air terendah diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 70% yakni 7,7% (**Gambar 2**). Hasil analisis statistik menunjukkan bahwa konsentrasi NaOH berpengaruh nyata ($p < 0,05$) terhadap kadar air kitosan yang diekstraksi dari tulang cumi (*Loligo* sp). Rerata kadar air kitosan pada perlakuan konsentrasi NaOH 70% dan 80% masih memenuhi standar mutu kitosan yang mensyaratkan kadar air maksimal kitosan sebesar 12% (BSN, 2013). Sedangkan kitosan yang dihasilkan dari perlakuan NaOH 60% memiliki kadar air yang cukup tinggi dan melebihi batas maksimum standar mutu kadar air kitosan yang telah ditetapkan oleh SNI No. 7949:2013. Rerata kadar air kitosan dari hasil samping tulang cumi (*Loligo* sp.) dapat dilihat pada **Gambar 2**.

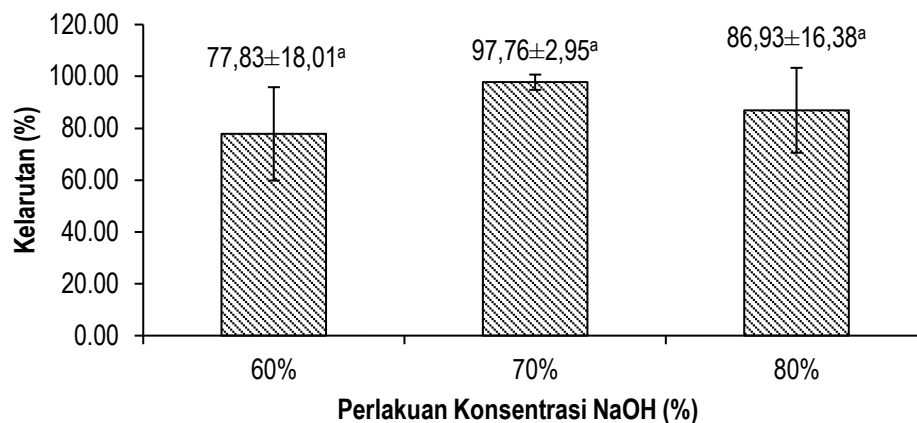


Gambar 2. Grafik Kadar Air Kitosan dengan Konsentrasi Larutan NaOH yang Berbeda (Angka yang Diikuti oleh Huruf yang Berbeda Menunjukkan Terdapat Pengaruh Nyata Pada Taraf Signifikan α 0,05).

Rerata kadar air menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi NaOH (**Gambar 2**), hal ini disebabkan oleh proses hidrolisis polimer (depolymerisasi) kitin yang cenderung tinggi pada proses produksi kitosan. Akibat depolymerisasi tersebut berdampak terhadap gugus hidrogen kitosan yang tertutup oleh matriks sehingga tidak dapat mengikat air (tidak larut air) secara langsung. Rendahnya kadar air kitosan pada perlakuan 70% disebabkan oleh terhidrolisisnya gugus asetil yang memiliki kemampuan dalam mengikat air. Hal ini sejalan dengan Dompeipen *et al.*, (2016) yang menyatakan bahwa semakin tinggi kemurnian (*deasetilasi*) kitosan memberikan dampak terhadap rendahnya kandungan air kitosan. Sedangkan tingginya kandungan air pada kitosan dengan perlakuan NaOH 60% diduga karena masih terdapat gugus asetil yang mengikat air. Hal ini terkonfirmasi pada hasil analisis gugus fungsi (**Tabel 1**).

3.5 Kelarutan Kitosan

Kelarutan kitosan merupakan salah satu parameter yang dapat dijadikan sebagai standar penilaian mutu kitosan (Rochima *et al.*, 2004). Semakin tinggi kelarutan kitosan dalam asam asetat menunjukkan mutu kitosan yang dihasilkan semakin baik. Rata-rata kelarutan kitosan pada penelitian ini berkisar antara 77,83%-97,76%. Kelarutan kitosan tertinggi diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 70% yakni 97,76%. Sebaliknya, kelarutan kitosan terendah diperoleh pada perlakuan 60% dan 80% yang mencapai rata-rata kelarutan yakni 77,83 dan 86,93% (**Gambar 3**). Hasil analisis statistik menunjukkan pengaruh konsentrasi NaOH tidak berpengaruh nyata ($p>0,05$) terhadap kelarutan kitosan yang diekstraksi dari tulang cumi (*Loligo sp.*).



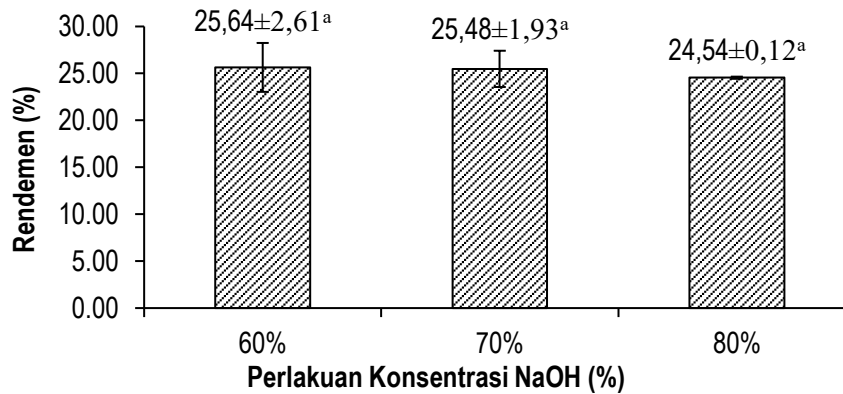
Gambar 3. Grafik Kelarutan Kitosan Dengan Konsentrasi Larutan NaOH yang Berbeda (Angka yang Diikuti oleh Huruf yang Sama Menunjukkan Tidak Terdapat Pengaruh Nyata Pada Taraf Signifikan α 0,05).

Kelarutan kitosan pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH yang digunakan maka kelarutan kitosan cenderung meningkat. Tingginya kelarutan kitosan pada perlakuan 70% disebabkan oleh gugus asetil pada kitin yang telah terhidrolisis saat proses deasetilasi yang menyisahkan gugus amina, sehingga ion H^+ pada gugus amina menjadikan kitosan mudah berinteraksi dengan asam asetat melalui ikatan hidrogen dan terprotonasi membentuk gugus amino kationik (NH_3^+) (Rochima *et al.*, 2004). Sedangkan rendahnya kelarutan pada perlakuan 60% dan 80% disebabkan oleh proses deasetilasi yang kurang sempurna. Hal ini menyebabkan ikatan hidrogen pada kisi amina tidak dapat berikatan dengan asam asetat (terprotonasi) dan berdampak terhadap rendahnya kelarutan kitosan. Penelitian Hossain & Iqbal, (2014) menunjukkan bahwa penggunaan konsentrasi NaOH yang cenderung meningkat dari konsentrasi 30% hingga 60% memiliki korelasi positif terhadap tingginya persentase kelarutan kitosan yang mencapai 97,65% pada perlakuan NaOH 60%. Hal serupa juga dilaporkan oleh Rahmawati & Iskandar, (2014) penggunaan NaOH pada konsentrasi 10%-50% menghasilkan persentase kelarutan kitosan mencapai 40%-50%.

3.6 Rendemen

Rendemen kitosan merupakan gambaran efisiensi proses deasetilasi yang dilakukan. Efisien dan efektifnya proses ekstraksi bahan baku untuk pembuatan kitosan dapat dilihat dari nilai rendemen yang dihasilkan. Rata-rata rendemen kitosan dari penelitian ini berkisar antara 25,64-24,54%. Rendemen kitosan tertinggi diperoleh pada perlakuan 60% yang mencapai rata-rata 25,64%, sebaliknya rendemen kitosan terendah diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 80% yakni 24,54% (**Gambar 4**). Hasil analisis statistik menunjukkan pengaruh konsentrasi NaOH tidak memberikan pengaruh nyata ($p>0,05$).

terhadap rendemen kitosan yang diekstraksi dari tulang cumi (*Loligo* sp). Rendemen kitosan yang dihasilkan dari masing-masing perlakuan (**Gambar 4**) mengalami penurunan dari berat bahan baku awal yang diduga dipengaruhi oleh proses deasetilasi. Proses deasetilasi berhubungan dengan bobot molekul kitosan.

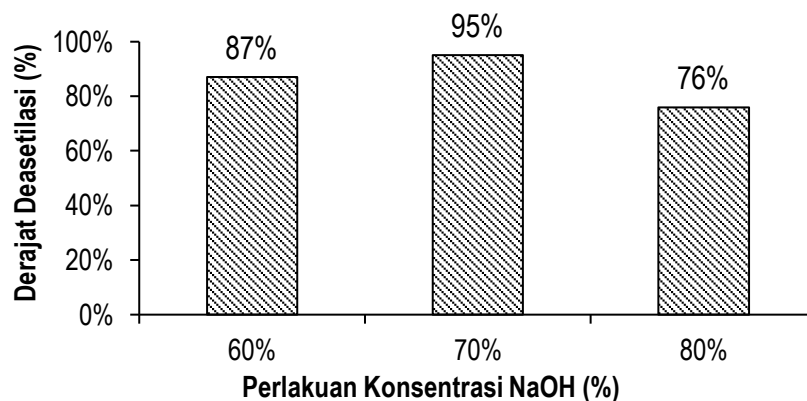


Gambar 4. Grafik Rerata Rendemen Kitosan dengan Konsentrasi Larutan NaOH yang Berbeda (Angka yang Didiikuti oleh Huruf Yang Sama Menunjukkan Tidak Terdapat Pengaruh Nyata Pada Taraf Signifikan α 0,05).

Proses deasetilasi yang terjadi pada ekstraksi kitosan menyebabkan terpotongnya gugus asetil sehingga berdampak terhadap penurunan bobot molekul, dan bobot molekul tersebut berdampak terhadap penurunan rendemen (Aranaz *et al.*, 2021). Hal ini sesuai dengan pernyataan Messerli *et al.*, (2019) konsentrasi alkali dan suhu yang tinggi dapat menurunkan rendemen kitosan akibat depolimerisasi dan degradasi polimer. Kitosan merupakan produk yang melalui proses deprotenasi, demineralisasi, dan deasetilasi sehingga komponen mineral atau bahan anorganik lainnya dan protein pada bahan baku tulang cumi banyak yang terlarut dalam larutan HCl maupun NaOH serta mengakibatkan berat akhir kitosan yang lebih rendah dari pada berat tulang cumi utuh.

3.7 Derajat Deasetilasi

Deasetilasi adalah proses tahap akhir yang diperlukan untuk mengubah kitin menjadi kitosan. Derajat deasetilasi merupakan nilai hilangnya gugus asetil pada gugus asetamida kitin atau banyaknya gugus amino bebas yang dihasilkan setelah proses deasetilasi. Semakin tinggi nilai DD maka semakin banyak gugus amina ($-NH_2$) pada molekul kitosan, sehingga kitosan semakin reaktif (Aranaz *et al.*, 2021).

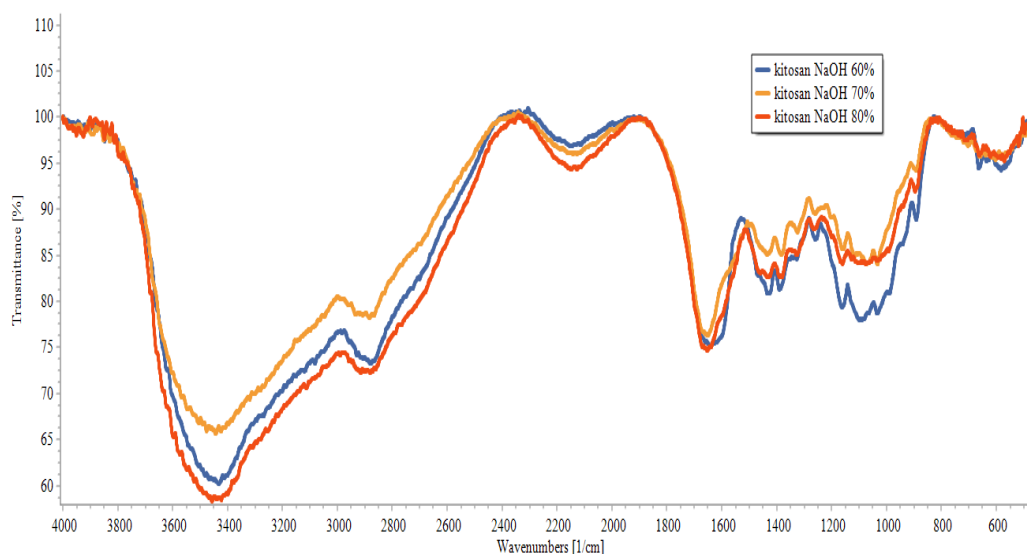


Gambar 5. Hasil Analisis Derajat Deasetilasi Kitosan Dengan Konsentrasi NaOH Yang Berbeda.

Hossain & Iqbal (2014) melaporkan bahwa penggunaan konsentrasi NaOH yang cenderung meningkat dari konsentrasi 30% hingga 60% memiliki korelasi positif terhadap tingginya derajat deasetilasi kitosan yang mencapai 81,24% pada perlakuan NaOH 60%. Perubahan kitin menjadi kitosan melalui proses pemutusan ikatan kovalen antara gugus asetil dengan nitrogen pada gugus asetamida kitin sehingga berubah menjadi gugus amina (Rochima *et al.*, 2004). Hasil pengujian derajat deasetilasi kitosan (**Gambar 5**) berkisar antara 76-95%. Derajat deasetilasi tertinggi diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 70%, sebaliknya derajat deasetilasi terendah diperoleh pada perlakuan konsentrasi NaOH 80%. Nilai derajat deasetilasi kitosan pada perlakuan konsentrasi 60%, 70%, dan 80% telah mencapai standar mutu kitosan yang mensyaratkan derajat deasetilasi minimal 75% (BSN, 2013). Senyawa NaOH dengan konsentrasi tinggi ($\geq 50\%$) akan meningkatkan derajat deasetilasi dan mengakibatkan terjadinya depolimerisasi memutuskan ikatan rangkap antara gugus karboksil dengan atom nitrogen (Rochima, 2007). Tingginya persentase derajat deasetilasi kitosan pada perlakuan konsentrasi NaOH 70% menunjukkan bahwa gugus asetil pada kitin telah mengalami hidrolisis secara sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa titik optimasi ekstraksi kitosan ialah pada perlakuan konsentrasi NaOH 70%. Sedangkan rendahnya persentase derajat deasetilasi pada perlakuan 80% diduga rusaknya struktur kitosan akibat penggunaan senyawa basa (NaOH) secara berlebihan. Hal ini sejalan dengan Aranaz *et al.*, (2021) yang menyatakan bahwa kelebihan senyawa basa dapat merusak struktur amina kitosan yang ditandai dengan rendahnya kelarutan. Larutan NaOH tersebut berfungsi membantu pemutusan (katalis) ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen sehingga berubah menjadi gugus amino ($-NH_2$). Semakin lama waktu proses deasetilasi menyebabkan derajat deasetilasi (DD) kitosan semakin tinggi.

3.8 Gugus Fungsi

Gugus fungsi merupakan gambaran nilai serapan vibrasi yang menunjukkan interkonektivitas molekul organik. Nilai serapan akibat vibrasi yang ditimbulkan dinyatakan dalam transmittansi. Pada konsentrasi NaOH 60% terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang $>3250\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus fungsi $-OH$ dengan vibrasi ulur. Vibrasi tersebut ini umumnya yang diduga berasal dari air bebas (H_2O) atau residu ikatan hidrogen pada molekul organik (Bayu *et al.*, 2019). Data serapan FTIR kitosan dapat dilihat pada **Tabel 1** dan **Gambar 6**.



Gambar 6. Spekturm Gugus Fungsi Kitosan dengan Perlakuan NaOH yang Berbeda.

Tabel 1. Serapan Gugus Fungsi Kitosan yang Diekstraksi dari Hasil Sampung Tulang Cumi-Cumi (*Loligo sp*) dengan Konsentrasi NaOH yang Berbeda.

Perlakuan	Panjang Gelombang	T (%)	Vibrasi
NaOH 60%	3433	60,23	-OH ulur
	2878	73,22	-C-H
	2149	96,85	CH ₃
	1640	75,15	CH ₃
	1425	80,87	-CH ₂ amida
	1389	81,32	Simetris CH ₃
	1259	86,77	Vibrasi regangan simetris C-O
	1162	79,35	Vibrasi regangan simetris C-O
	1090	77,90	C-O-C
	891	88,91	Mineral silica
	664	94,46	C-H
	581	94,25	C-Br <i>Stretch</i>
	3442	65,67	-OH
	2883	78,22	C-H ulur
NaOH 70%	2127	96,02	C=C
	1651	76,32	Vibrasi ulur C=O (pita amida I)
	1434	85,11	CH ₂
	1381	85,10	Simetris CH ₂
	1157	85,67	Vibrasi regangan Simetris C-O
	1071	84,10	-C-O-C-
	1032	84,11	C-O-C
	601	95,35	C-Cl <i>Stretch</i>
	3925	79,89	-OH
	3457	58,30	-OH
NaOH 80%	2881	72,24	-C-H ulur
	2147	94,32	C=C
	1651	74,72	NH ₂ memotong; N-H tekuk
	1434	82,62	C=C
	1075	84,10	-C-O-C-
	571	95,26	C-Br <i>Stretch</i>
	654	98,14	C-H

Vibrasi -OH terkonfirmasi pada spektrum kitosan yang diekstraksi dengan masing-masing konsentrasi NaOH, misalnya pada konsentrasi NaOH 60% teridentifikasi pada $\sim 3433\text{ cm}^{-1}$, NaOH 70% yakni $\sim 3442\text{ cm}^{-1}$ dan NaOH 80% pada kisaran $\sim 3925\text{ cm}^{-1}$. Daerah vibrasi lain yang tampak pada serapan gugus fungsi ialah vibrasi $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi karbonil (C=O) dan amino (N-H₂). Sedangkan pada panjang gelombang $\sim 1500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah sidik jari yang mencirikan ikatan glikosidik (C-O-C), vibrasi metil (CH₃) dari gugus asetil (Bayu *et al.*, 2019). Selanjutnya pada kisaran panjang gelombang $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ikatan metil (C-H), (C-H₂) dan vibrasi karbonil (C=O). Vibrasi tersebut ini menunjukkan ikatan yang terdapat pada gugus samping dari struktur utama kitosan (Dahmane *et al.*, 2014). Jumlah transmisi vibrasi -OH pada panjang gelombang $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ didominasi oleh kitosan yang diekstraksi dengan perlakuan NaOH 60% yakni mencapai 60,23% transmisi. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan tersebut memiliki jumlah serapan H₂O yang sangat kuat. Daerah vibrasi lain yang tampak pada serapan gugus fungsi ialah vibrasi $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi C-H aromatik. Vibrasi tersebut ini terkonfirmasi pada spektrum kitosan yang diekstraksi dengan NaOH 60%, 70% dan 80% dengan bilangan gelombang secara berturut-turut yaitu 2878 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} dan 2881 cm^{-1} . Jumlah transmisi vibrasi C-H aromatik pada panjang gelombang $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ didominasi oleh kitosan yang diekstraksi dengan perlakuan NaOH 70% yakni mencapai 78,22 % transmisi. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan tersebut memiliki ikatan yang sangat kuat dan mencapai kemurnian.

Panjang gelombang ~1500-2000 cm^{-1} merupakan daerah sidik jari yang mencirikan ikatan glikosidik pada struktur kitin-kitosan. Menurut Bayu *et al.*, (2019) daerah sidik jari pada sebaran gugus fungsi terdiri atas beberapa ikatan yakni alkil (C=C) maupun imino (C=N). Vibrasi tersebut ini terkonfirmasi pada spektrum kitosan yang diekstraksi dengan NaOH 60%, 70% dan 80% dengan bilangan gelombang secara berturut-turut yaitu 2149 cm^{-1} , 2127 cm^{-1} , dan 2147 cm^{-1} . Jumlah transmisi vibrasi (C=C) maupun imino (C=N) pada panjang gelombang ~1500-2000 cm^{-1} didominasi oleh kitosan yang diekstraksi dengan perlakuan NaOH 70% yakni mencapai 76,02% transmittansi. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan tersebut memiliki ikatan yang kuat. Selanjutnya pada kisaran panjang gelombang 600-1500 cm^{-1} merupakan vibrasi ikatan metil (C-H), (C-H₂) dan vibrasi karbonil (C=O). Vibrasi tersebut ini menunjukkan ikatan yang terdapat pada gugus samping dari struktur utama kitosan (Dahmane *et al.*, 2014). Vibrasi tersebut ini terkonfirmasi pada spektrum kitosan yang diekstraksi dengan NaOH 60%, 70% dan 80% dengan bilangan gelombang secara berturut-turut yaitu 2149 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 1434 cm^{-1} dan 1434 cm^{-1} . Jumlah transmisi vibrasi ikatan metil (C-H), (C-H₃) dan vibrasi karbonil (C=O) pada panjang gelombang 600-1500 cm^{-1} didominasi oleh kitosan yang diekstraksi dengan perlakuan NaOH 60% yakni mencapai 80,87% transmittansi.

4 Kesimpulan

Penggunaan konsentrasi NaOH 60%, 70%, 80% dalam ekstraksi kitosan hanya berpengaruh terhadap kadar air kitosan, sebaliknya konsentrasi NaOH tersebut tidak berpengaruh terhadap kelarutan dan rendemen kitosan. Optimalisasi penggunaan NaOH dalam memperoleh kemurnian kitosan tertinggi hanya diperoleh pada perlakuan NaOH 70% dengan derajat deasetilasi mencapai 95%, sedangkan perlakuan NaOH 60% dan 80% derajat deasetilasi berturut-turut mencapai 87% dan 76%. Namun derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan dari ketiga perlakuan tersebut telah memenuhi SNI No. 7949: 2013 yang mensyaratkan ambang batas minum derajat deasetilasi kitosan yakni $\geq 70\%$.

Daftar Pustaka

- Anicuta, S., Dobre, L., Stroescu, M., & Jipa, I. (2010). Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy for characterization of antimicrobial films containing chitosan. *Analele Universitatii Din Oradea Fascicula: Ecotoxicologie, Zootehnie Si Tehnologii de Industrie Alimentara*, 1234–1240.
- Annisaq, N. (2020). *Pembuatan Kitosan Dari Kitin Dari Limbah Tulang Dalam Cumi-Cumi Making Chitosan from Chitin From Bone Waste in Squid*. 6(1), 62–69.
- Aranaz, I., Acosta, N., Civera, C., Elorza, B., Mingo, J., Castro, C., Gandía, M. de los L., & Caballero, A. H. (2018). Cosmetics and cosmeceutical applications of chitin, chitosan and their derivatives. *Polymers*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/polym10020213>.
- Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Caballero, A. H., & Acosta, N. (2021). Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, 13(19). <https://doi.org/10.3390/polym13193256>.
- Bayu, A., Nandiyanto, D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). *Indonesian Journal of Science & Technology How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material*. 1, 97–118.
- Badan Standarisasi Nasional [BSN]. (2013). *Stadar Mutu Kitosan SNI No. 7949: 2013*. Jakarta (ID).
- Dahmane, E. M., Taourirte, M., Eladlani, N., & Rhazi, M. (2014). Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan Local Sources. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19(4), 342–351. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.902577>.
- Dompeipen, E. J., Kaimudin, M., & Dewa, R. P. (2016). Isolasi Kitin Dan Kitosan Dari Limbah Kulit Udang Isolation. *Majalah BIAM*, 12(1), 32–38. <http://ejournal.kemenperin.go.id/bpbiam/article/view/2326>.

- Henggu, K. U. (2021). Morphological characteristics and chemical composition of Cuttlebone (*Sepia* sp.) at Muara Angke fishing port, Jakarta Indonesia. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 718(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/718/1/012034>.
- Hossain, M. S., & Iqbal, A. (2014). Production and characterization of chitosan from shrimp waste. *J. Bangladesh Agril. Univ*, 12(1), 153–160.
- Huang, Y. L., & Tsai, Y. H. (2020). Extraction of chitosan from squid pen waste by high hydrostatic pressure: Effects on physicochemical properties and antioxidant activities of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 677–687. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.252>.
- Joseph, S. M., Krishnamoorthy, S., Paranthaman, R., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2021). A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2(January), 100036. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100036>.
- Kamran, U., & Park, S. J. (2020). Tuning ratios of KOH and NaOH on acetic acid-mediated chitosan-based porous carbons for improving their textural features and CO₂ uptakes. *Journal of CO₂ Utilization*. 101212. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101212>.
- Manigandan, V., Karthik, R., Ramachandran, S., & Rajagopal, S. (2018). Chitosan Applications in Food Industry. In *Biopolymers for Food Design* (Issue 2002). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00015-3>.
- Messerli, M. A., Raihan, M. J., Kobylkevich, B. M., Benson, A. C., Bruening, K. S., Shribak, M., Rosenthal, J. J. C., & Sohn, J. J. (2019). Construction and composition of the squid pen from doryteuthis pealeii. *Biological Bulletin*, 237(1), 1–15. <https://doi.org/10.1086/704209>.
- Pellis, A., Guebitz, G. M., & Nyanhongo, G. S. (2022). Chitosan: Sources, Processing and Modification Techniques. *Gels*, 8(7), 5–25. <https://doi.org/10.3390/gels8070393>.
- Rahmawati, H., & Iskandar, D. (2014). Sitiesis karboksimetil kitosan . *Jurnal Kimia*. 6 (2): 1979-8415
- Ramya, R., Venkatesan, J., Kim, S. K., & Sudha, P. N. (2012). *Biomedical Applications of Chitosan : An Overview*. 2(2). <https://doi.org/10.1166/jbt.2012.1030>.
- Rochima, E. (2007). *Karakterisasi kitin dan kitosan asal limbah rajungan cirebon jawa barat*. X, 9–22.
- Rochima, E., Syah, S. D., & Suhartono, M. T. (2004). *Derajat Deasetilasi Kitosan Hasil Reaksi Enzimatis Kitin Deasetilase Isolat Bacillus papandayan K29-14*.
- Rochmawati, Z. N., Nabila, F., & Ainurrohmah, C. (2015). KARAKTERISASI KITOSAN YANG DIISOLASI DARI CANGKANG INTERNAL CUMI-CUMI.
- Siregar, E. C., & Hakim, L. (2016). *Jurnal Teknologi Kimia Unimal PEMBUATAN KITOSAN DARI TULANG SOTONG*. 2(November), 37–44.
- Swiatkiewicz, S., Swiatkiewicz, M., & Jozefiak, D. (2015). *Chitosan and its oligosaccharide derivatives (chito-oligosaccharides) as feed supplements in poultry and swine nutrition*. 99, 1–12. <https://doi.org/10.1111/jpn.12222>
- Umbu Henggu, K., Lapu, R. U., Takanjanji, P., Fretty, R., Djawa, N., Lingga, S. R., Abbas, S., Ngunju, H. H., Willy, I. R., & Nalu, N. T. (2022). Modifikasi Kitosan Dari Limbah Cangkang Kepiting Sebagai Sediaan Material Membran Filtrasi Air. *Jambura Fish Processing Journal*, 4(2), 72–82. <http://ejurnal.ung.ac.id/index.php/jfpj/issue/archive>.
- Umemura, K., & Kawai, S. (2007). *Modification of chitosan by the Maillard reaction using cellulose model compounds*. 68, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.014>.
- 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. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 509(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012070>.

