

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Udang Putih

Jenis udang ada bermacam-macam. Berdasarkan tempat hidupnya, udang terdiri atas dua kelompok, yaitu udang air tawar (*Macrobrachium sp.*) dan udang laut (*Penaeus sp.*). Udang putih (*Penaeus merguensis*) termasuk salah satu jenis udang yang hidup di laut, namun ada juga udang putih yang dibudidayakan di tambak. Tubuh udang secara umum dibagi menjadi tiga bagian, yaitu kepala (*anterior*), tengah (*thorax*) dan abdomen (*posterior*). Seperti pada gambar 1 berikut ini:



Gambar 1: Udang Putih

Klasifikasi dan karakterisasi morfologi udang putih

Filum	: Arthropod
Subfilum	: Krustacean
Kelas	: Malacostraca
Order	: Decapoda
Suborder	: Dendrobranchiata
Keluarga	: Penaeidae
Genus	: <i>Fenneropenaeus</i>
Spesies	: <i>F. indicus</i>

Badan udang putih terdiri dari ruas-ruas yang ditutup dengan kulit keras berwarna putih polos atau kuning muda bertotol- totol merah tipis, tidak elastis dan terdiri dari zat kitin. Terdapat bintik-bintik coklat pada ujung ekor. Pada sungut yang pendek (*antennula*) terdapat belang-belang merah sawo. Sirip ekor kipas (*uropoda*) berwarna merah sawo matang dengan ujung kemerahan atau kadang-kadang sedikit kebiruan. Bagian kepala dan *thorax* bergabung menjadi satu membentuk cephalothorax yang dibungkus karapas pada bagian punggung (*dorsal*) dan samping (*lateral*). Mempunyai lima pasang kaki jalan (*pereiopods*) berwarna kekuning-kuningan atau kadang-kadang kemerahan yang terletak pada bagian ventral chepalothorax dan lima pasang kaki renang (*pleopods*) yang terletak pada bagian ventral abdomen (Burukovskii, 1985).

2.2. Limbah Kulit Udang

Industri pengolahan udang di samping menghasilkan produk utama berupa udang bersih juga menghasilkan limbah, berupa cangkang udang yang sangat potensial sebagai pencemar lingkungan. Limbah dari pengolahan udang diperkirakan sekitar 30-40% dari berat udang (Herdyastuti, 2007).

Limbah udang mengandung protein sekitar 25-40%, kalsium karbonat 45-50% dan kitin 15-20%. Kulit udang juga mengandung karotinoid berupa astaxantin, dan merupakan pro-vitamin A untuk pembentukan warna kuning kemerahan. Kandungan protein dan mineral yang cukup tinggi menyebabkan limbah udang dapat dijadikan pakan untuk ternak unggas. Namun kendalanya adalah adanya kitin yang menyebabkan protein dan mineral (dalam bentuk kalsium karbonat) terikat sehingga sulit dicerna oleh enzim pencernaan unggas, khususnya ayam broiler (Aisdjah dkk., 2006).

Limbah udang merupakan bahan yang mudah busuk. Proses degradasi oleh mikroba pembusuk dan enzim berjalan dengan cepat dan menyebabkan menurunnya mutu komponen yang terdapat dalam limbah tersebut sehingga bila komponen-komponen tersebut dipisahkan dapat menghasilkan produk bermutu rendah. Oleh karena itu, perlu diupayakan pengolahan limbah udang dengan tujuan untuk memperoleh produk yang berkualitas. Proses pengolahan limbah udang (ekstraksi

kitin dari kulit udang) dapat dilakukan secara kimia melalui tahapan deproteinasi dengan menggunakan basa kuat dan demineralisasi dengan menggunakan asam kuat. Ekstraksi kitin dari limbah udang dapat pula dilakukan secara biologis, yaitu melalui proses fermentasi dengan menggunakan mikroba penghasil enzim lisosim dan kitinase. Pengolahan secara kimiawi dapat dilakukan dalam waktu yang singkat dan sederhana. Namun, pengolahan tersebut memiliki beberapa kelemahan yaitu menimbulkan kerusakan lingkungan akibat limbah kimia yang dihasilkan, terjadi korosif yang sangat tinggi dan terjadinya depolimerasi akibat pemotongan struktur molekul yang berlebihan oleh senyawa kimia yang digunakan (Abun dkk., 2006).

2.3 Kitin

2.3.1. Pengertian kitin

Kata "kitin" berasal dari bahasa Yunani, yaitu "chiton", yang berarti baju rantai besi. Kata ini menggambarkan fungsi dari material kitin sebagai jaket pelindung pada invertebrata. Kitin merupakan polisakarida terbesar kedua setelah selulosa yang mempunyai rumus kimia poli(2-asetamida-2-dioksi- β -D-Glukosa) dengan ikatan β -glikosidik (1,4) yang menghubungkan antar unit ulangnya. Struktur kimia kitin mirip dengan selulosa, hanya dibedakan oleh gugus yang terikat pada atom C2. Jika pada selulosa gugus yang terikat pada atom C2 adalah OH, maka pada kitin yang terikat adalah gugus asetamida (Muzzarelli, 1985).

2.3.2. Sumber-sumber kitin

Kitin adalah biopolimer yang tersusun dari unit-unit N-asetil-D-glukosamin dan paling banyak ditemukan di alam setelah selulosa. Senyawa ini ditemukan sebagai komponen eksoskeleton kelompok *Crustaceae* (udang-udangan), dinding sel insekta, kapang dan kamir (Patil *et al*, 2000). Kandungan kitin pada setiap hewan dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1: Persentase kitin pada hewan

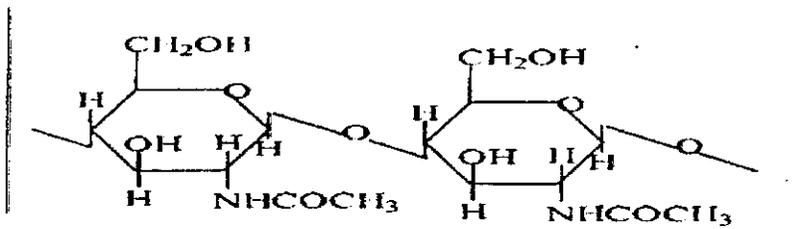
Sumber	% Kitin
1. Crustaceae (Kepiting)	72,1 ^a
2. Lobster	
a. Nephops	69,8 ^a
b. Homarus	(60,8-77,0) ^a
3. Serangga	
a. Kecoa	18,4 ^a
b. Lebah	(27-35) ^a
c. Ulat sutra	44,2 ^a
4. Molusca	
a. Kulit remis	6,1
b. Kulit tiram	3,6
5. Jamur	
a. <i>Aspergillus niger</i>	42,0 ^b
b. <i>Penicillium chrysogenum</i>	20,1 ^b
c. <i>Saccharomyceae cereviciae</i>	2,9 ^b
d. <i>Lactarius vellereus</i> (Mushroom)	19,0

Keterangan: a = berat organik dari kutikula

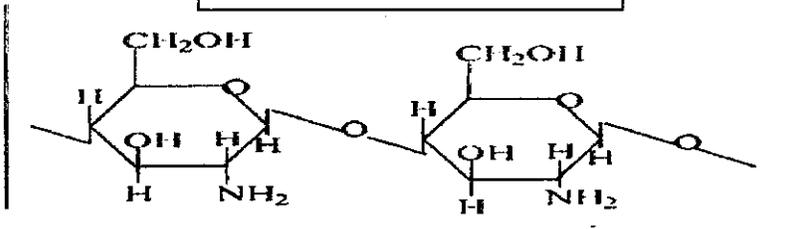
b = berat kering dari dinding sel

2.3.3 Sifat fisis kitin

Kitin merupakan padatan yang berbentuk amorf, tidak beracun, tidak berbau, bersifat biodegradable, tidak larut dalam air, asam encer, alkali pekat maupun encer, alkohol dan pelarut-pelarut organik lainnya. Tetapi kitin dapat larut dalam HCL, H₂SO₄ pekat, dan H₃PO₄. Untuk melarutkan kitin tidak mudah, sehingga perlu disesuaikan konsentrasi pelarut yang sesuai untuk melarutkan kitin. (Anonim, 1976).
Dibawah ini gambar struktur kitin (Gambar. 2) dan kitosan (Gambar. 3)



Gambar 2. Struktur Kitin



Gambar 3. Struktur Kitosan

Dari gambar di atas terdapat perbedaan struktur antara kitin dan kitosan. Kitin memiliki spesifikasi sebagai berikut pada tabel 2.

Tabel 2 : Spesifikasi kitin (Anonim, 1987)

Parameter	Ciri
Ukuran partikel	Serpihan sampai serbuk
Kadar air (%)	≤ 10,0
Kadar abu (%)	≤ 2,0
N-deasetilasi (%)	≥ 15,0
Kelarutan dalam:	
Air	Tidak larut
Asam encer	Tidak larut
Pelarut organik	Tidak larut
LiCl2	Sebagian larut

2.3.4 Sifat kimia kitin

Kitin mempunyai reaktivitas kimia yang lebih rendah dibandingkan dengan selulosa dan kitosan sehingga dalam pemanfaatannya kitin biasanya terlebih dahulu dilakukan modifikasi kimia seperti deasetilasi, asilasi, karboksimetilasi, sulfasi dan lain-lain. Modifikasi yang sering dilakukan adalah deasetilasi yang dapat dilakukan dengan cara kimiawi maupun enzimatik. Proses deasetilasi secara kimiawi digunakan dengan menggunakan basa misalnya NaOH, yang dapat menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi yang tinggi, yaitu mencapai 85-93%. (Tsigos *et al* ,2000) Namun, proses kimiawi menghasilkan kitosan dengan bobot molekul yang beragam dan deasetilasinya juga sangat acak, sehingga sifat fisik dan kimia kitosan tidak seragam. Selain itu, proses kimiawi juga dapat menimbulkan pencemaran lingkungan, sulit dikendalikan, dan melibatkan banyak reaksi samping yang dapat menurunkan rendemen (Tokuyasu *et al.*, 1997).

2.4 Pembuatan Kitin Menjadi Kitosan

Selain kitin, didalam eksoskeleton crustacea juga terdapat protein, mineral dan lemak, maka untuk memurnikan kitin dari protein, lemak dan mineral maka dilakukan dua tahapan secara kimiawi yaitu deproteinisasi dan demineralisasi (Zakaria, 1997). Deproteinisasi merupakan proses yang bertujuan untuk memisahkan ikatan-ikatan antara protein dan kitin. Sedangkan demineralisasi merupakan suatu proses untuk menghilangkan garam-garam anorganik atau kandungan mineral yang ada pada kitin (Apsari dan Fitriasti, 2010). Untuk pembuatan kitosan dilakukan penghilangan gugus asetil pada senyawa kitin dengan deasetilasi menggunakan metoda irradiaasi *microwave*.

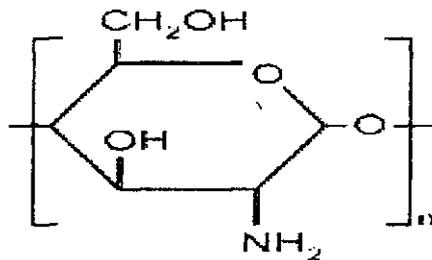
2.5 Kitosan

2.5.1 Kitosan secara umum

Kitosan merupakan senyawa hasil deasetilasi kitin, terdiri dari unit N-asetil glukosamin dan N glukosamin. Adanya gugus reaktif amino pada atom C-2 dan gugus hidroksil pada atom C-3 dan C-6 pada kitosan bermanfaat dalam aplikasinya yang luas yaitu sebagai pengawet hasil perikanan dan penstabil warna produk pangan, sebagai flokulan dan membantu proses *reverse* osmosis dalam penjernihan air, sebagai aditif untuk produk agrokimia dan pengawet benih (Shahidi *et al*, 1999).

2.5.2 Sifat biologis dan fisis kitosan

Chitosan (CS), derivat deasetilasi dari chitin terdiri atas satuan-satuan glukosamine yang terpolimerisasi oleh rantai β -1,4-glikosidik (Simunek *et al*, 2006).



Gambar 4. Struktur kitosan

Menurut Rismana (2011) sifat biologi dan kimia kitosan antara lain :

- Bersifat biokompatibel, artinya sebagai polimer alami sifatnya tidak mempunyai akibat samping, tidak beracun, tidak dapat dicerna, mudah diuraikan oleh mikroba (biodegradable).
- Dapat berikatan dengan sel mamalia dan sel mikroba secara agresif.
- Mampu meningkatkan pembentkan tulang.
- Bersifat hemostatik, fungistatik, spermisidal, antitumor, antikolesterol.
- Bersifat sebagai depresan pada sistem syaraf pusat.

- Berdasarkan kedua sifat tersebut maka kitosan mempunyai sifat fisik khas, yaitu mudah dibentuk menjadi spons, larutan, gel, pasta, membran, dan serat yang sangat bermanfaat dalam aplikasinya.

Suatu produk dapat dikatakan kitosan jika memenuhi standar seperti yang tertera pada tabel berikut ini:

Tabel 3 : Standar kitosan (Sumber : Muzzarelli 1985)

Deasetilasi	$\geq 70\%$ jenis teknis dan $> 95\%$ jenis farmasikal
Kadar abu	Umumnya $< 1\%$
Kadar air	2-10 %
Kelarutan	Hanya pada $\text{PH} \leq 6$
Kadar nitrogen	7-8,4%
Warna	Putih sampai kuning pucat
Ukuran Partikel	5 ASTM Mesh
Viscositas	309 cps
E. Coli	Negatif
Salmonela	Negatif

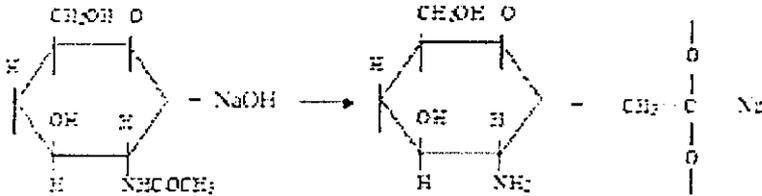
2.5.3 Sifat kimia kitosan

Kitosan merupakan suatu polimer yang memiliki bobot molekul yang tinggi serta merupakan golongan poliamina dan linier yang merupakan gugus amino yang bisa bereaksi secara kimia membentuk garam bila bereaksi dengan asam. Dapat juga dikatakan bahwa kitosan serupa dengan turunan selulosa baik yang berbentuk gugus hidroksil, yang primer (C-6) maupun sekunder (C-3). Secara umum dapat dikatakan bahwa sifat kimia dari kitosan berhubungan dengan: (Sandford, 1989).

- a) Poliamina linier (poly D-Glucosamine)
- b) Gugus amino yang reaktif
- c) Gugus hidroksil yang reaktif

2.5.4 Mekanisme reaksi pembentukan kitosan dari kitin

Reaksi pembentukan kitosan meliputi pemisahan kitin dari kulit udang, kemudian reaksi deasetilasi kitin membentuk kitosan (Mima, 1983). Reaksi pembentukan kitosan dari kitin merupakan reaksi hidrolisa suatu amida oleh suatu basa. Kitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya. Secara sederhana reaksi pembentukan kitosan dari kitin dapat ditulis sebagai berikut:



Gambar 5: Reaksi pembentukan kitosan dari kitin

2.5.5 Irradiasi Gelombang Mikro

Microwave sudah menjadi perhatian saat ini dan sudah menjadi metoda yang sangat populer untuk mereaksikan (sintesis) suatu senyawa menjadi senyawa lain. Reaksinya bersih, waktu yang dibutuhkan relatif singkat, begitu juga dengan hasil yang diperoleh (rendemen) lebih banyak dibandingkan dengan pemanasan konvensional. Pada saat ini *microwave* banyak dikembangkan untuk menggantikan pemanasan konvensional, sebagai pengganti proses bioteknologi. Keuntungan menggunakan *microwave* hasilnya homogen dan pemanasannya instan. Untuk memperoleh kitosan dari kitin dengan proses yang cepat dapat digunakan irradiasi *microwave*. Metodenya sederhana, dan cepat serta biayanya cukup murah, metode menggunakan *microwave* dikenal sangat efektif dan efisien.

2.6 Analisis Karakteristik Kitosan

2.6.1 Viskometer

Berat molekul merupakan salah satu parameter yang dapat membedakan kitin dan kitosan dengan adanya pengurangan berat molekul pada kitosan akibat proses deasetilasi yang menghilangkan gugus asetil pada kitin. Viskositas kitosan diukur menggunakan *Ubbelohde dilution viscometer*. Viskositas spesifik dihitung dengan cara berikut:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

η_{sp} = viskositas spesifik (detik)

t = waktu yang diperlukan untuk mengalirnya larutan sampel (detik)

t_0 = waktu yang diperlukan untuk mengalirnya larutan solven (detik)

Dengan cara ini akan diperoleh nilai viskositas spesifik, yang tidak mempunyai satuan. Viskositas kinematik dihubungkan dengan viskositas spesifik melalui koefisien kinematik yang besarnya tergantung pada viskometer kapiler yang digunakan (Harrington, 1984). Viskositas kinematik dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\eta_{kin} = t \times k_{kin}$$

η_{kin} = viskositas kinematik (centistokes= cSt)

t = waktu yang diperlukan untuk mengalirnya larutan sampel (detik)

k_{kin} = koefisien kinematik viskometer *Ubbelohde tipe 1B M 132*

= 0.009671cSt per detik

Walaupun terminologi viskositas kinematik lebih umum digunakan, viskositas spesifik tetap digunakan sebab nilainya diperlukan untuk penentuan viskositas intrinsik dan berat molekul. Berat molekul kitin dan kitosan diukur berdasarkan viskositas instrinsik (η). Data yang diperoleh dipetakan pada grafik η_{sp}/C terhadap C . Viskositas intrinsik adalah titik pada grafik yang menunjukkan nilai $C=0$. Berat molekul ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink yaitu:

$$[\eta] = kM^\alpha$$

Keterangan:

$[\eta]$ = viskositas intrinsik

k = konstanta pelarut

α = konstanta

M = berat molekul

2.6.2 Spektroskopi IR dan FTIR

Penggunaan spektrum inframerah (IR) dalam penentuan struktur senyawa organik, biasanya pada bilangan gelombang $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ($15,4\text{--}2,5\text{ nm}$). Daerah bawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan IR jauh dan daerah diatas 4000 cm^{-1} dinamakan IR dekat. Letak puncak serapan dapat dinyatakan dalam satuan frekuensi (Hz), λ (nm), atau bilangan gelombang (cm^{-1})

IR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa, adanya vibrasi molekul dapat memberikan sinyal khas dari suatu senyawa dalam spektrofotometer infra merah. Pita absorpsi IR akan tampak untuk pita tiap derajat kebebasan vibrasi asalkan terjadi perubahan momen dipole molekul. Selama getaran utamainnya, adsorpsi terjadi didaerah IR dan intensitas absorpsi cukup kuat untuk dideteksi (Silverstain, 1986)

Ikatan nonpolar tidak mengabsorpsi IR karena tidak ada perubahan momen dipole (momen ikatan) apabila molekul saling berasosiasi. Ikatan nonpolar relative (ikatan C-C dan C-H dalam molekul organic) menyebabkan absorpsi lemah. Pada ikatan polar (seperti C=O) menunjukkan absorpsi kuat (Fessenden, 1991).

Spektroskopi FTIR (fourier transform infrared) pada prinsipnya sama dengan spektroskopi inframerah, hanya saja spektroskopi FTIR ditambahkan alat optik (fourier transform) untuk menghasilkan spektra yang lebih baik, sehingga spektroskopi FTIR dapat menghasilkan data dimana dengan spektroskopi inframerah puncak yang diinginkan tidak muncul.

Analisa kualitatif spektroskopi FTIR secara umum dipergunakan untuk identifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat dalam suatu senyawa yang dianalisa. Beberapa daerah penting pada spektrum inframerah dari senyawa kitin dan kitosan berdasarkan gugus-gugus yang ada diberikan pada tabel 4 berikut ini (Silverstein, 1986).



Tabel 4. Serapan FTIR karakteristik untuk kitin dan kitosan

Jenis vibrasi (cm^{-1})	Bilangan	Gelombang
Kitosan	Kitin	
OH <i>stretching</i>	3500	3450,3340
NH (-NH ₂) <i>stretching</i>	-	3400
NH (-NHCOCH ₃) <i>stretching</i>	3265, 3100	-
CH (CH ₃) <i>stretching</i>	2961 (lemah)	-
CH (-CH ₂ -) <i>stretching asym</i>	2928	2926
CH (-CH ₂ -) <i>stretching sym</i>	2871	2864
C=O (-NHCOCH ₃) <i>stretching</i> (lemah)	1655	1650
NH (-NHCOCH ₃ -) <i>bending</i>	1560	-
CN (-NHCOCH ₃ -) <i>stretching</i>	1310	-
NH (R-NH ₂) <i>bending</i>	-	1596
CN <i>stretching</i>		1200- 1020
CH (-CH ₂ -) <i>bending asym</i>	1426	1418
CH (-CH ₂ -) <i>bending sym</i>	1378	1377
C-O (-C-O-C-) <i>stretching asym</i>	1077	1082
C-O (-C-O-C-) <i>stretching sym</i>	1024	1033

Analisis kuantitatif dari spektroskopi FTIR dapat dilakukan berdasarkan spektra inframerah yang dihasilkan, salah satu contohnya adalah penentuan derajat deasetilasi dari kitin dan kitosan menggunakan persamaan Domszy dan Robers (Khan, 2002).

$$\%DD = 100 - [(A_{1665} / A_{3450}) \times 100 / 1,33] \dots \dots \dots (5)$$

Dimana:

A_{1665} = absorbansi pada bilangan gelombang 1665 cm^{-1}

A_{3450} = absorbansi pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1}

1,33 = tetapan yang diperoleh dari perbandingan A_{1665}/A_{3450} untuk kitosan dengan asetilasi penuh.

2.6.3 Difraksi sinar X (XRD)

XRD merupakan alat karakterisasi yang dapat menghasilkan sinar-X dan digunakan untuk mengidentifikasi struktur Kristal. Sinar-X dihasilkan dari sepasang elektroda yang terdapat di dalam tabung sinar-X. Elektron dihasilkan dari pemanasan elektron bertegangan rendah (katoda) yang terbuat dari filament tungsten. Elektron-elektron kehilangan energi karena terjadi tumbukan dengan anoda dan menghasilkan sinar-X dalam jumlah kecil (kurang dari 1%) dan yang lainnya terhambur menjadi panas. Energy inilah yang dinamakan sinar-X (Handayani, 2007).

Prinsip dari *X-ray Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar-X yang mengalami *scattering* setelah bertumbukan dengan atom Kristal. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur Kristal. Dari analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran Kristal, identifikasi fasa kristalin. Pengukuran panjang gelombang (λ) dari sinar-X diperoleh dengan metode difraksi. Pada proses tumbukkan ada tiga hal yang terjadi yaitu hamburan (*scattering*), interferensi dan difraksi. Hamburan adalah penyerapan radiasi penumbuk dan dipancarkan kembali dengan arah yang berbeda. Keteraturan letak atom pada kisi Kristal menyebabkan gelombang pantul akan berinterferensi konstruktif atau destruktif. Interferensi adalah superposisi dari dua atau lebih gelombang yang terhambur. Sinar-X yang mengenai bidang Kristal akan terhamburkan ke segala arah. Agar terjadi interferensi konstruktif antara sinar yang terhambur dan beda jarak lintasannya harus memenuhi pola $n\lambda$.

Sinar yang berinterferensi saling menguatkan terjadi ketika sinar-sinar pantul sefase berbeda lintasan sebesar kelipatan bulat dari panjang gelombang. Pemantulan dan interferensi bergabung menjadi difraksi. Difraksi akan saling menguatkan jika terpenuhi persamaan Bragg sebagai berikut :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Keterangan : n = suatu bilangan bulat

θ = sudut difraksi

λ = panjang gelombang sinar-X

d = jarak kisi pada Kristal dalam bidang

2.6.4 Uji ninhidrin

Ninhidrin (*2,2-Dihydroxyindane-1,3-dione*) adalah suatu reagen berguna untuk mendeteksi asam amino dan menetapkan konsentrasinya dalam larutan. Senyawa ini merupakan hidrat dari triketon siklik, dan bila bereaksi dengan asam amino menghasilkan zat berwarna ungu. Pada uji ninhidrin ini akan difungsikan untuk menganalisis ada atau tidaknya kandungan asam amino pada kitosan yang dibuat dari kitin udang putih yang bersal dari Dumai.

2.7 Analisis data

Data yang diperoleh dari hasil penelitian akan disajikan dalam bentuk gambar dan tabel, serta grafik.