

OPTIMALISASI PRODUKSI OLIGOMER DARI KITOSAN HASIL EKSTRAKSI KEPALA UDANG MENGGUNAKAN APLIKASI IRADIASI GAMMA**Iga Trisnawati¹⁾, Deni Kurniawan²⁾, Fauziah Ulfah Ajri³⁾, Febriyanti Sinurat⁴⁾**

Program Studi Teknokimia Nuklir, Politeknik Teknologi Nuklir Indonesia

Badan Riset Inovasi Nasional, Yogyakarta

Jl. Babarsari Kotak POB 6101/YKKB, Ngentak, Caturtunggal, Kec. Depok, Kabupaten Sleman, Daerah Istimewa Yogyakarta 55281

Abstract

Prawn head and shell waste are often discarded, causing environmental issues. This waste contains chitin, which can be processed into chitosan. Gamma irradiation enhances chitosan production efficiency. It accelerates the extraction of chitin into chitosan and degrades chitosan into oligomers. Oligomers play a crucial role in various industries and have higher market value. This research aims to optimize oligomer production from chitosan extracted from prawn waste using gamma irradiation with optimal irradiation doses and acetic acid concentrations for efficient chitosan degradation into oligomers. Chitosan is prepared through deproteinization, demineralization, and deacetylation. Validation of chitosan is conducted through organoleptic tests, physical properties, and FTIR analysis, following the Indonesian National Standard No. 7949 of 2013. The study results indicate that 50 kGy irradiation effectively transforms chitosan into oligomers.

Article History

Submitted: 26 Juni 2024

Accepted: 2 Juli 2024

Published: 3 Juli 2024

Key Words

chitosan, gamma irradiation, polymer degradation, demineralisation, deproteinisation, deacetylation, oligomer

Abstrak

Limbah kepala dan cangkang udang sering dibuang dan menimbulkan masalah lingkungan. Limbah mengandung kitin, yang dapat diolah menjadi kitosan. Iradiasi gamma meningkatkan efisiensi produksi kitosan. Ini mempercepat ekstraksi kitin menjadi kitosan dan mendegradasi kitosan menjadi oligomer. Oligomer memiliki peran penting dalam industri dan nilai jual lebih tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimalkan produksi oligomer dari kitosan yang diekstraksi dari limbah udang menggunakan iradiasi gamma dengan dosis iradiasi dan konsentrasi asam asetat yang optimal sebagai langkah efisiensi proses degradasi kitosan menjadi oligomer. Kitosan dipreparasi dengan deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Validasi kitosan dilakukan dengan uji organoleptik, sifat fisis, dan FTIR, sesuai Standar Nasional Indonesia No. 7949 Tahun 2013. Oligomer kitosan dibuat dengan ekstraksi kitosan dalam asam asetat dengan iradiasi gamma pada dosis 0, 10, 20, 30, dan 50 kGy serta konsentrasi asam asetat 2%, 5%, 10%, 15%, dan 20%. Hasil penelitian menunjukkan iradiasi 50 kGy efektif mengubah kitosan menjadi oligomer.

Sejarah Artikel

Submitted: 26 Juni 2024

Accepted: 2 Juli 2024

Published: 3 Juli 2024

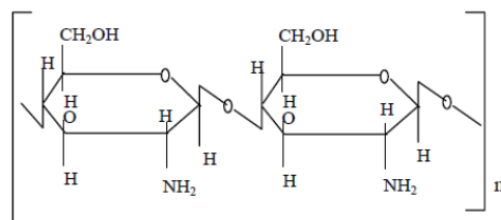
Kata Kunci

kitosan, iradiasi gamma, degradasi polimer, demineralisasi, deproteinasi, deasetilasi, oligomer

PENDAHULUAN

Menurut data Kementerian Kelautan dan Perikanan tahun 2014, produksi udang di Indonesia mencapai 592.000 ton (Prahadi, 2015). Saat proses pembekuan udang untuk ekspor, sekitar 60-70% dari berat total udang berubah menjadi limbah (kulit udang) (Wibowo, 2008). Saat ini, telah berkembang berbagai teknologi pemanfaatan limbah udang yang salah satunya adalah kitosan.

Kitosan merupakan biopolimer yang dihasilkan melalui proses N-deasetilasi kitin (Waluyo, 2011). Kitin yang diproses lebih lanjut menggunakan larutan basa pekat dengan suhu tinggi akan menghasilkan produk baru bernama kitosan, yaitu poli-(1,4)-2-amino-2-deoksi- β -D-glukosa.



Gambar 1. Struktur Kitosan (Stevano, 2016).

Kitosan dibuat melalui tiga tahapan proses, yakni deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Deproteinasi secara kimiawi merupakan proses penghilangan protein dari sampel dengan memakai bahan-bahan kimia (Hendri et al, 2007). Demineralisasi adalah proses penghilangan mineral dari sampel (Hendri & Laila, 2013). Deasetilasi adalah penghilangan gugus asetil secara kimiawi yang biasanya menggunakan basa kuat berkonsentrasi tinggi (Hendri et al, 2007).

Nilai jual kitosan dari limbah udang yang relatif rendah dapat ditingkatkan dengan membuatnya menjadi oligomer. Oligomer adalah molekul yang terdiri dari beberapa unit berulang, dan merupakan sub tipe dari polimer yang cenderung lebih mudah larut dalam larutan karena berat molekulnya dan viskositas yang lebih rendah dibandingkan dengan polimer (Anonim, 2024). Oligomer kitosan merupakan produk hasil depolimerisasi kitosan, yang terbuat melalui proses hidrolisis secara kimiawi atau secara enzimatik (Liang et al, 2018).

Penelitian Choi et al (2002) menunjukkan bahwa penggunaan teknologi iradiasi dapat menjadi salah satu langkah optimasi dalam pembuatan oligokitosan. Iradiasi gamma dapat menyebabkan degradasi yaitu proses pemutusan rantai polimer sehingga diperoleh rantai polimer yang lebih pendek (Bhattacharya et al., 2009). Radiasi ini diproduksi oleh radioisotop, umumnya Cobalt-60 (Co-60). Degradasi polimer mengacu pada perubahan fisik yang terjadi akibat reaksi kimia yang melibatkan pemutusan ikatan dalam tulang punggung makromolekul.

Beberapa penelitian terhadap kitosan yang diiradiasi belum begitu populer dan kurang mendapat perhatian. Kebanyakan kitosan yang digunakan merupakan kitosan komersil buatan pabrik. Selain itu, produk oligomer kitosan melalui teknologi iradiasi belum banyak dilaporkan. Atensi yang rendah pada pembuatan kitosan dan oligomer mendorong kami untuk melakukan penelitian ini. Pada artikel ini, kami menyelidiki proses pembuatan oligokitosan dari kitosan hasil ekstraksi limbah udang dengan menggunakan teknologi iradiasi gamma disertai variasi dosis iradiasi dan konsentrasi asam asetat.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, oven, ayakan 40 mesh, batang pengaduk, corong kaca, *hotplate magnetic stirrer*, viskometer Ostwald, piknometer, pH meter, *muffle furnace*, cawan cruss, vakum, corong *buchner*, instrumen FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), dan timbangan analitik. Sedangkan bahan yang digunakan adalah kepala dan cangkang udang (*Caridea sp.*), natrium hidroksida (NaOH), Asam klorida (HCl), asam asetat (CH_3COOH), dan aquadest dan aquatrides (H_2O).

Persiapan Bahan

Limbah kepala dan kulit udang yang diperoleh dibersihkan, dicuci, dan dikeringkan pada suhu 60°C hingga beratnya konstan. Limbah dihaluskan dan diayak hingga didapatkan serbuk. Serbuk limbah diiradiasi gamma menggunakan sumber Co-60 dengan dosis 25 kGy pada fasilitas iradiator Politeknik Teknologi Nuklir Indonesia – BRIN Yogyakarta. Hasil sebelum dan sesudah perlakuan iradiasi dianalisis menggunakan instrumen FTIR.

Kitosan dibuat melalui tiga langkah yakni deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Deproteinasi dilakukan dengan melarutkan kitosan ke dalam larutan NaOH 0,5 N dengan rasio 1:5 (b/v). Demineralisasi dilakukan dengan melarutkan residu hasil deproteinasi ke dalam

larutan HCl 1 N dengan rasio 1:5 (b/v). Deasetilasi dilakukan dengan melarutkannya residu hasil demineralisasi ke dalam larutan NaOH 70% dengan rasio 1:5 (b/v). Ketiga langkah tersebut dilakukan pada kondisi suhu 70°C selama 90 menit lalu didinginkan dan disaring hingga didapatkan residu, yang selanjutnya dicuci dengan aquadest hingga pH netral dan dikeringkan pada suhu 70°C selama 3 jam. Kitosan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan instrumen FTIR.

Pembuatan Oligomer Variasi Dosis

Kitosan ditimbang sebanyak 10 gram dan dilarutkan dalam asam asetat dengan konsentrasi 2% (v/v). Campuran tersebut disaring dan filtrat diiradiasi dengan sinar gamma C-60 dengan variasi dosis 0, 10 kGy, 20 kGy, 30 kGy, dan 50 kGy. Hasil iradiasi diukur nilai viskositas, densitas, serta berat kitosan yang larut dan tidak larut setelah dinetralkan dengan NaOH 1 N.

Pembuatan Oligomer Variasi Konsentrasi Asam Asetat

Kitosan ditimbang sebanyak 10 gram dan dilarutkan dalam asam asetat dengan variasi konsentrasi 2%, 5%, 10%, 15%, 20% (v/v). Campuran tersebut disaring dan filtrat diiradiasi dengan sinar gamma C-60 dengan nilai dosis berdasarkan perolehan susut massa dan susut densitas tertinggi pada variasi sebelumnya, yaitu 50 kGy. Hasil iradiasi diukur nilai viskositas, densitas, serta berat kitosan yang larut dan tidak larut setelah dinetralkan dengan NaOH 1 N.

Pengukuran Rendemen

Larutan kitosan dinetralkan lalu dilakukan pemisahan fraksi larut dan tidak larut dalam air dengan menyaring menggunakan kertas saring. Residu padat yang tertinggal dan 10 mL filtrat selanjutnya dikeringkan pada suhu 60-80°C hingga beratnya konstan. Pengeringan dilakukan selama 24-48 jam. Berat total kitosan tidak larut dalam air dihitung menggunakan rumus:

$$\text{Berat kitosan tidak larut} = \text{fraksi kitosan tidak larut} \times \text{berat awal kitosan}$$

Berat total yang larut dalam air dihitung menggunakan rumus:

$$\text{Berat total kitosan larut} = \frac{W \times \text{Volume total filtrat}}{\text{Volume sampel filtrat}}$$

Persentase rendemen kitosan total yang larut atau tidak larut dalam air setelah netralisasi dihitung sebagai berikut.

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{Total berat kitosan yang larut atau tidak larut setelah netralisasi}}{\text{Total berat kitosan dalam larutan asam asetat}}$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Pembuatan dan Uji Analisis Kitosan

Kitosan dibuat menggunakan metode kimiawi disertai dengan teknologi iradiasi gamma. Teknologi iradiasi gamma diaplikasikan dalam rangka meningkatkan produktivitas dan efisiensi waktu dalam pembuatan produk kitosan. Pembuatan kitosan dengan gabungan metode kimiawi dan radiasi lebih cepat proses deproteinasi daripada yang hanya menggunakan metode kimiawi. Hal tersebut diperjelas pada hasil penelitian Mahlous et al (2007), dimana iradiasi gamma sebesar 25 kGy pada kulit udang memungkinkan pengurangan waktu pada langkah deproteinasi dari tiga jam menjadi satu jam.

Dari proses pembuatan kitosan yang bertahap dari langkah preparasi hingga deasetilasi, didapatkan nilai rendemen kitosan sebesar 19,5736%.

Tabel 1. Hasil Uji Organoleptik Kitosan.

Parameter	Hasil Uji
Warna	Cream/cokelat muda
Bau	Berbau <i>seafood</i>
Ukuran partikel	40 mesh
Wujud	Serbuk
Kelarutan	
dalam air (H ₂ O)	Tidak larut

dalam asam encer (CH_3COOH)	Tidak larut
dalam pelarut organik ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Tidak larut

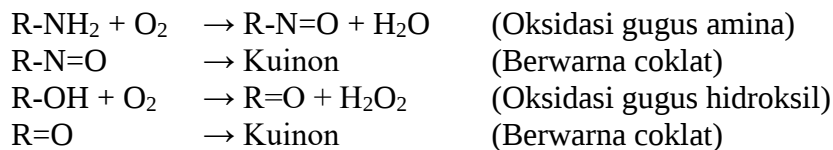
Berdasarkan Tabel 1 kitosan yang dihasilkan produk berwarna cream coklat muda, sesuai dengan warna alami kitosan yang berasal dari cangkang krustasea. Warna yang dihasilkan ini akibat dari proses iradiasi gamma. Penelitian Nagasawa et al (2000) menjelaskan efek radiasi pada perubahan warna alginat dan menyimpulkan bahwa pencoklatan alginat selama radiasi disebabkan oleh pembentukan ikatan rangkap melalui pemotongan rantai. Pada uji bau, aroma yang dihasilkan masih berbau seafood karena produk kitosan yang dibuat berasal dari limbah kulit udang segar. Kitosan yang dihasilkan tidak larut dalam air, asam encer, maupun pelarut organik karena sifat kimianya yang khas.

Tabel 2. Hasil Uji Analisis Kitosan dan Standar SNI No. 7949 Tahun 2013.

Parameter	Standar Mutu	Hasil Uji	Satuan
Warna	Cokelat muda sampai putih	Cream/cokelat muda	-
Derajat deasetilasi	≥ 75	88,46150	%
Densitas	-	1,13352	gram/mL
Viskositas kinematik	-	1,61834	mm^2/s
Kadar air	≤ 12	10,67788	%
Kadar abu	≤ 5	10,01120	%
Kadar nitrogen total	≤ 5	-	%
Berat molekul	-	164,38206	g/mol

1.1. Uji Warna

Kitosan yang melalui proses iradiasi dengan sumber gamma Co-60 cenderung berwarna lebih coklat dibandingkan dengan yang diperoleh melalui proses kimiawi. Hal ini disebabkan oleh proses oksidasi dan pembentukan senyawa kuinon. Radiasi gamma dapat menyebabkan oksidasi pada gugus amina dan gugus hidroksil, oksidasi ini dapat menghasilkan senyawa kuinon yang dapat memberikan warna coklat atau kegelapan pada kitosan. Selain itu, terjadinya depolimerisasi atau pemutusan rantai polimer kitosan menjadi fragmen-fragmen yang lebih pendek yang membentuk struktur yang lebih terkonjugasi. Reaksi yang terjadi sebagai berikut.



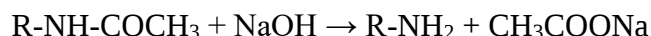
Badawy & Rabea et al (2011) menyebutkan bahwa kitosan yang diiradiasi dengan sinar gamma memiliki warna lebih coklat dibandingkan kitosan tanpa iradiasi.

1.2. Derajat Deasetilasi

Hasil dari pengukuran derajat deasetilasi sebesar 88,4615%, menunjukkan bahwa sekitar 88,46% dari gugus asetamida pada kitin telah terkonversi menjadi gugus amina melalui proses deasetilasi. Unit N-asetilglukosamin dalam kitin telah diubah menjadi unit glukosamin dalam kitosan. Proses deasetilasi berlangsung efisien karena menghasilkan kitosan dengan karakteristik baik.

1.3. Kadar Air

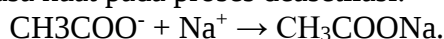
Kadar air merupakan salah satu parameter penting dalam karakterisasi kitosan, semakin tinggi nilai kadar air akan mempengaruhi stabilitas, kemampuan penyimpanan, dan aplikasi kitosan. Kadar air yang didapatkan telah memenuhi syarat SNI yang berlaku. Hal ini dipengaruhi oleh lama waktu pemanasan pada saat proses deasetilasi dan pengeringan setelah proses tersebut yang menyebabkan penguapan molekul air yang terikat pada kitosan, baik secara fisik maupun melalui ikatan hidrogen. Hal tersebut dapat menurunkan jumlah rata-rata molekul air yang terdapat dalam struktur kitosan. Selain itu, konsentrasi NaOH yang semakin pekat pada proses deasetilasi yang dimana semakin banyak gugus asetil pada kitin yang tereduksi.



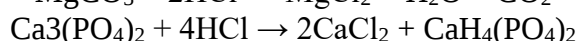
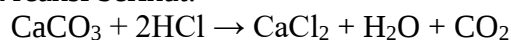
Reaksi tersebut menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi yang lebih tinggi yang dimana kitosan dengan derajat deasetilasi yang lebih tinggi memiliki lebih banyak gugus amina yang dimana cenderung hidrofilik dan dapat mengikat lebih banyak molekul air melalui ikatan hidrogen. Hal ini juga dapat berkontribusi pada peningkatan kadar air pada kitosan.

1.4. Kadar Abu

Kadar abu yang tinggi menandakan tingginya kandungan mineral yang ada dalam sampel kitosan. Hal tersebut disebabkan adanya residu garam-garam anorganik yang tertinggal setelah pemurnian kitosan. Kandungan tersebut berasal pada reaksi NaOH atau basa kuat pada proses deasetilasi.



Semakin tinggi kandungan mineral dalam kitosan akan menghasilkan tingkat kemurnian yang rendah dari kitosan. Selain itu, kontaminasi dari bahan baku yang digunakan seperti pada reaksi berikut.



Residu dari bahan baku tersebut apabila tidak dapat hilang secara efektif maka akan meningkatkan kadar abu pada kitosan. Kadar abu dalam pembuatan kitosan dipengaruhi oleh proses demineralisasi dan proses pencucian. Proses pencucian yang baik akan menghasilkan nilai pH netral.

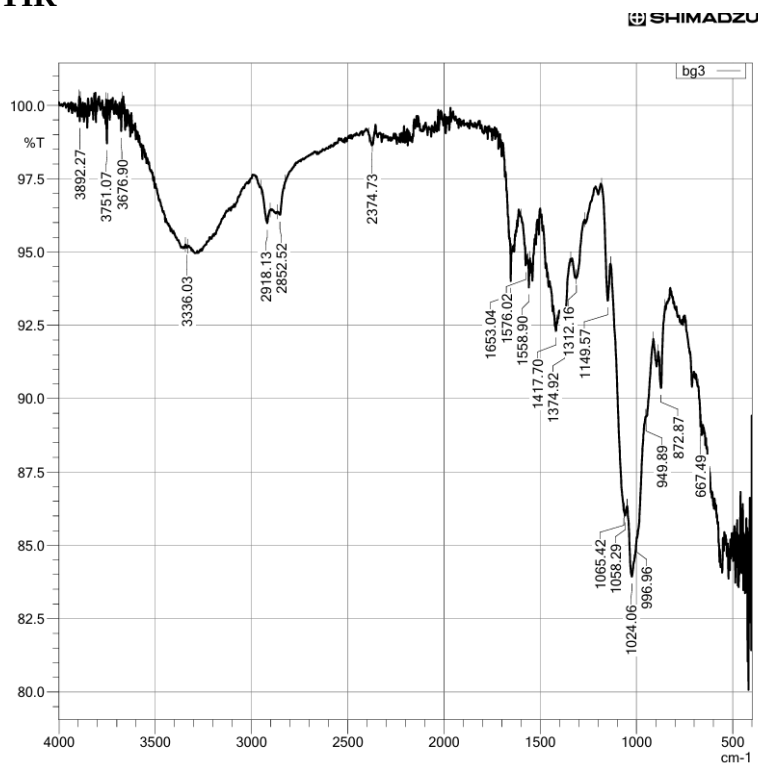
1.5. Uji Berat Molekul

Pada pengujian berat molekul, diperoleh nilai sebesar 164,3821 g/mol. Nilai ini tergolong rendah jika dibandingkan dengan berat molekul kitosan komersial yang berada pada rentang 100.000 hingga 1.000.000 g/mol. Beberapa faktor penyebab berat molekul yang rendah adalah kondisi proses yang ekstrim, degradasi oksidatif, dan degradasi enzimatis. Kondisi ekstrim berupa suhu tinggi, waktu yang lama, atau konsentrasi basa yang tinggi selama proses deasetilasi menyebabkan degradasi rantai polimer kitosan yang menurunkan berat molekulnya. Paparan terhadap oksigen atau agen oksidatif selama proses preparasi atau penyimpanan menyebabkan degradasi rantai polimer kitosan. Keberadaan enzim-enzim tertentu seperti kitin-deasetilase atau kitosanase, dapat memecah rantai polimer kitosan menjadi fragmen yang lebih pendek.

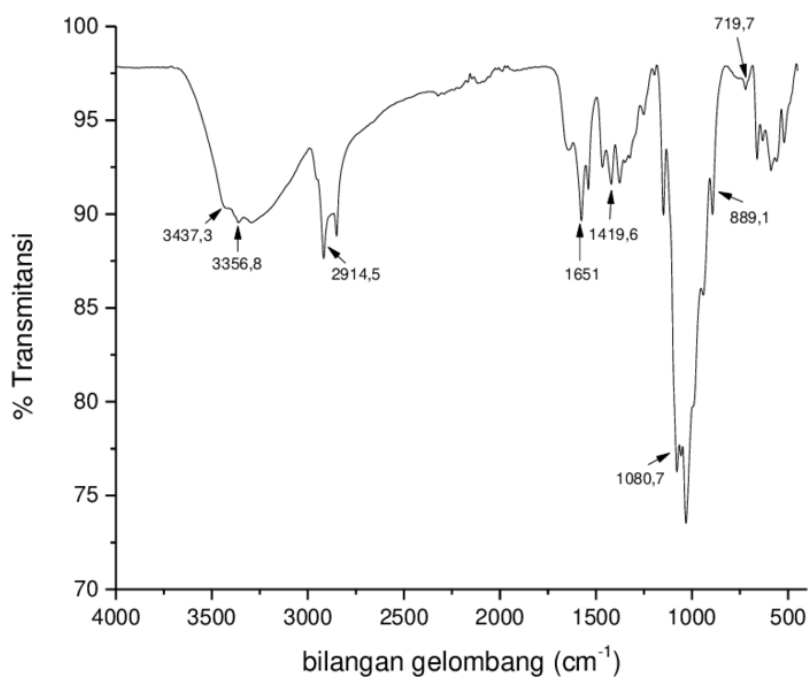
1.6. Validasi Standar

Produk kitosan yang diperoleh melalui proses iradiasi gamma berwarna cream atau coklat muda yang sesuai dengan standar SNI. Nilai derajat deasetilasi juga telah sesuai standar yakni $> 75\%$, %DD yang besar berarti semakin banyak kandungan gugus amina dalam struktur kitosan yang menjadi indikasi kualitas kitosan baik. Kadar air dalam kitosan memenuhi standar yaitu $< 12\%$.

1.7. Uji FTIR



Gambar 2. Spektrum FTIR Kitosan Hasil Percobaan.

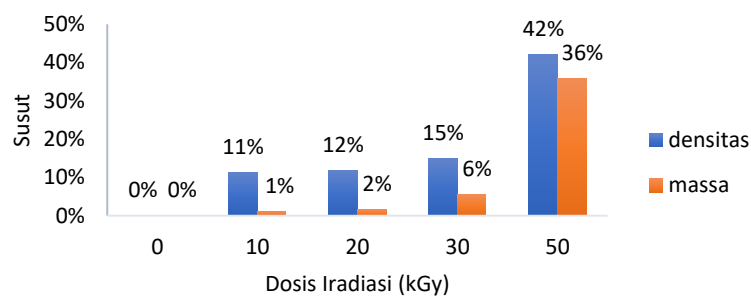


Gambar 3. Spektrum FTIR Kitosan Standar (Mahatmanti et al, 2022).

Spektrum FTIR kitosan hasil percobaan menunjukkan kemiripan dengan spektrum FTIR standar pada hampir semua puncaknya yang berarti kitosan yang dibuat tervalidasi berdasarkan standar oleh Mahatmanti et al (2022). Pada Gambar 2 terlihat bahwa pita serapan melebar kuat pada daerah $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi ulur gugus hidroksil. Diatas 3300 cm^{-1} menunjukkan karakteristik vibrasi ulur gugus amina. Daerah $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk gugus amina primer. Daerah $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur gugus nitril atau sianida. Daerah $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan karakteristik vibrasi ulur gugus alkil kovalen tunggal. Daerah $1470\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk gugus alkil kovalen tunggal. daerah $1250\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk gugus karbonil. Hasil karakterisasi FTIR yang telah dilakukan pada kitosan telah menunjukkan keberadaan gugus-gugus fungsi -OH , -NH , -NH_2 , -CN , -CH , dan -CO penyusun polimer kitosan pada *wavenumber* (cm^{-1}) karakteristik masing-masing.

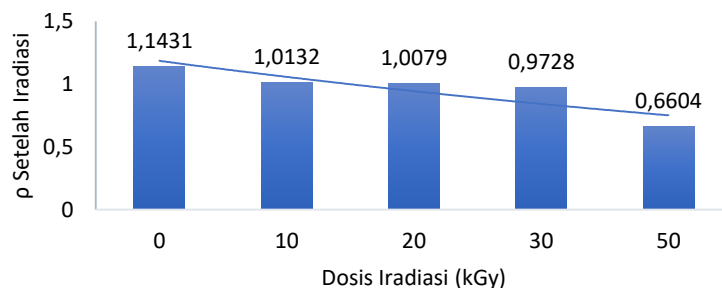
2. Pembuatan dan Uji Analisis Oligomer

2.1. Uji Susut Massa dan Densitas

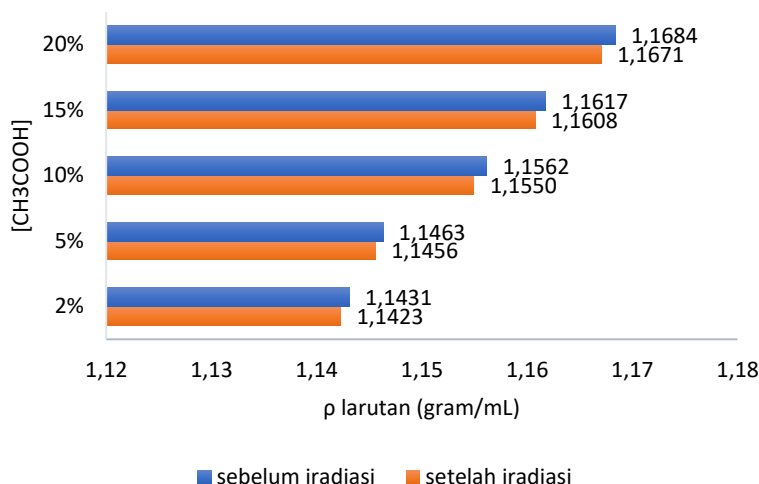


Gambar 4. Grafik Uji Susut Massa dan Uji Susut Densitas.

Grafik uji susut massa dan densitas (Gambar 2) menunjukkan bahwa peningkatan dosis radiasi persentase berkorelasi linier dengan peningkatan susut massa. Susut massa dan susut densitas mengalami peningkatan seiring meningkatnya dosis iradiasi yang disebabkan adanya proses degradasi rantai polimer kitosan. Semakin besar dosis iradiasi maka semakin banyak rantai polimer yang terputus menjadi fragmen yang lebih kecil sehingga massanya berkurang. Penurunan densitas seiring dengan peningkatan dosis iradiasi dikarenakan adanya perubahan struktur dan konformasi molekul kitosan setelah proses degradasi, dimana densitas dipengaruhi oleh faktor porositas dan ikatan antar molekul.



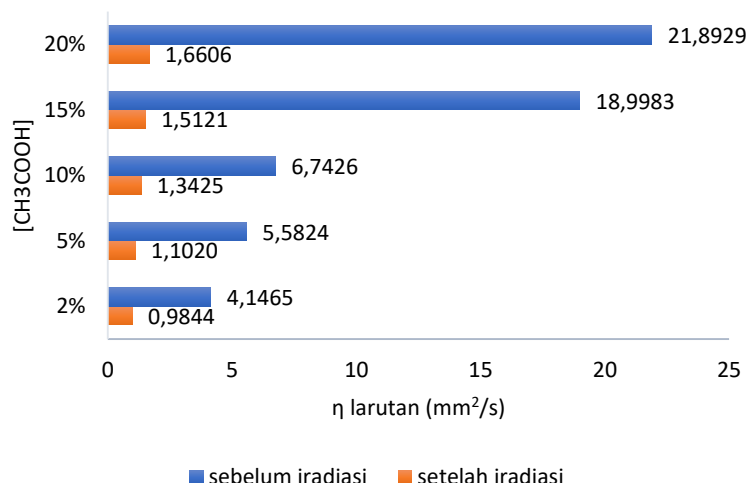
Gambar 5. Grafik Uji Densitas Setelah Iradiasi Variasi Dosis Iradiasi.



Gambar 6. Grafik Uji Densitas Variasi Konsentrasi Asam Asetat.

Gambar 6 menginterpretasikan penurunan densitas setelah iradiasi variasi konsentrasi pada dosis efektif 50 kGy disebabkan karena radiasi mengakibatkan pemutusan ikatan molekul dan menjadi fragmen yang lebih kecil, sehingga mengurangi massa per satuan volume dan menurunkan densitas. Konsentrasi asam akan mendorong pembentukan gel atau endapan setelah iradiasi, sehingga mengurangi jumlah partikel terlarut dalam larutan. Setelah iradiasi, densitas meningkat seiring peningkatan konsentrasi disebabkan oleh adanya ion-ion dari asam asetat yang terlarut dalam larutan.

2.2. Uji Viskositas

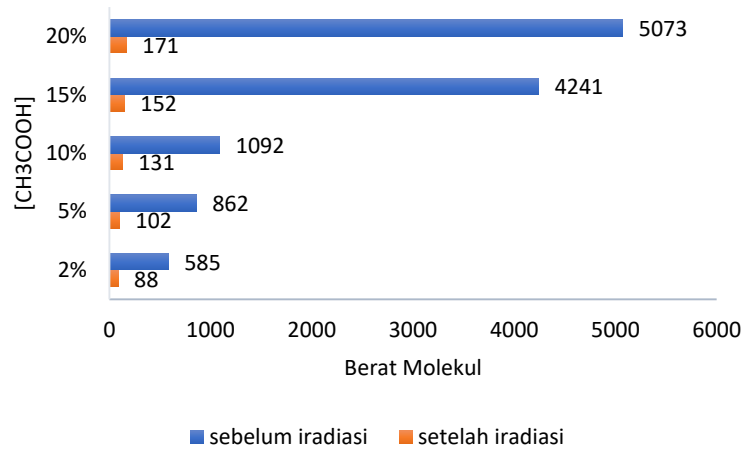


Gambar 7. Grafik Uji Viskositas Variasi Konsentrasi Asam Asetat.

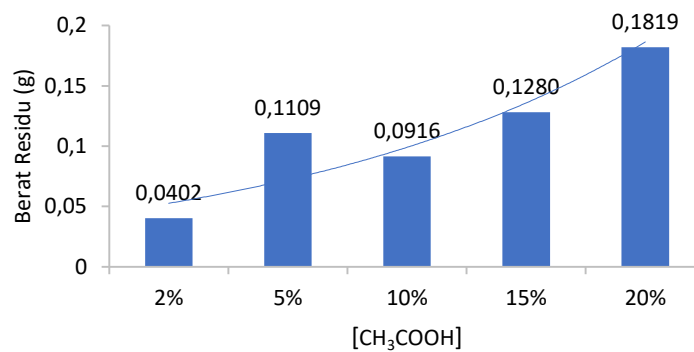
Pada Gambar 7, menurunnya densitas setelah iradiasi pada variasi konsentrasi dengan dosis efektif 50 kGy disebabkan karena radiasi mengakibatkan degradasi molekul dan penurunan ukuran molekul, yang mengurangi interaksi intermolekul, sehingga viskositas larutan menurun. Selain itu, pembentukan gel atau pengendapan kitosan pada konsentrasi asam yang tinggi dapat mengurangi kekentalan larutan karena bagian dari zat terlarut keluar dari fase larutan. Setelah iradiasi, viskositas meningkat seiring peningkatan konsentrasi disebabkan oleh protonasi gugus amina pada rantai kitosan oleh ion H⁺ dari asam asetat,

menghasilkan muatan positif. Muatan positif ini menyebabkan tolak-menolak antara rantai kitosan, sehingga meningkatkan viskositas.

2.3. Uji Berat Molekul dan Residu

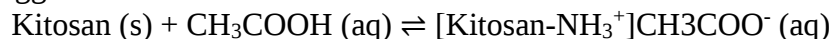


Gambar 8. Grafik Uji Berat Molekul.

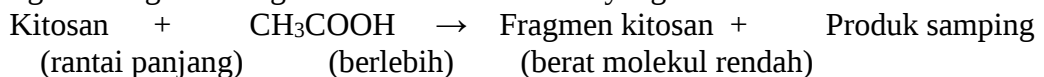


Gambar 9. Grafik Uji Residu Variasi Konsentrasi Asam Asetat.

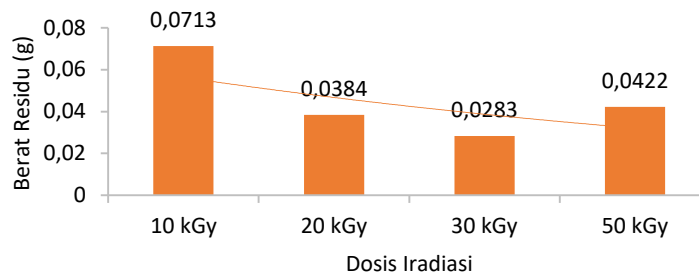
Pada Gambar 9 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam asetat yang digunakan, fraksi kitosan yang tidak larut dalam air semakin meningkat. Hal ini disebabkan terbentuknya gel atau pengendapan kitosan jika konsentrasi asam terlalu tinggi.



Pada konsentrasi asam asetat yang tinggi, kesetimbangan reaksi dapat bergeser ke arah pembentukan garam kitosan yang kurang larut dan cenderung mengendap atau membentuk gel. Konsentrasi asam asetat yang terlalu tinggi dapat menyebabkan degradasi berlebihan pada rantai polimer kitosan, menghasilkan fragmen-fragmen dengan berat molekul rendah yang tidak larut dalam air.



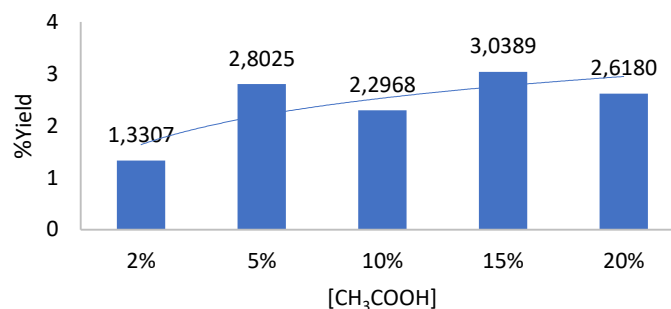
Hal ini disebabkan terjadinya pembentukan garam atau pengotor yang dapat mengganggu kelarutan kitosan dalam larutan, sehingga meningkatkan fraksi tidak larut.



Gambar 10. Grafik Uji Residu Variasi Dosis Iradiasi.

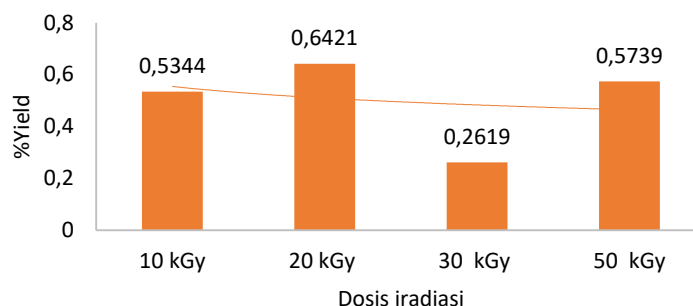
Pada Gambar 10 terlihat bahwa semakin besar dosis iradiasi yang diberikan, fraksi kitosan yang tidak larut dalam air semakin menurun. Hal ini disebabkan oleh efek radiasi ionisasi yang menyebabkan pemutusan ikatan pada rantai glikosidik yang lebih banyak dalam rantai polimer kitosan. Ini menyebabkan terbentuknya oligomer kitosan dengan berat molekul yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan polimer kitosan awal. Oligomer dengan berat molekul rendah cenderung lebih mudah larut dalam air, sehingga menurunkan fraksi residu yang tidak larut. Dengan dosis tinggi dapat juga menyebabkan hilangnya gugus amina dari unit-unit glukosamin dalam jumlah yang lebih besar. Deaminasi ini menurunkan derajat deasetilasi kitosan, sehingga meningkatkan kelarutannya dalam air. Semakin banyak gugus amina yang hilang, semakin larut oligomer kitosan dalam air, sehingga menurunkan fraksi residu.

2.4. Uji Yield



Gambar 11. Grafik Uji Yield Variasi Konsentrasi Asam Asetat.

Berdasarkan Gambar 11 dengan meningkatnya konsentrasi asam asetat yang digunakan, hasil kitosan yang larut dalam air juga meningkat. Terlihat pada konsentrasi asam asetat 10% dan 20% menunjukkan nilai yieldnya menurun meskipun tidak menurun secara drastis. Hal tersebut disebabkan terjadinya degradasi atau pemutusan rantai kitosan yang berlebihan yang disebabkan oleh kondisi asam yang ekstrem dan paparan yang lama terhadap asam kuat dan rantai kitosan menjadi lebih pendek sehingga menurunkan kelarutan dalam air. Konsentrasi asam asetat yang sangat tinggi, terdapat kemungkinan terbentuknya gumpalan atau agregat kitosan. Agregasi ini dapat terjadi karena interaksi antara rantai kitosan yang terprotonasi dengan kuat, sehingga membentuk struktur yang lebih padat dan sulit larut dalam air. Selain itu, dapat meningkatkan viskositas larutan yang dimana dapat menghambat difusi dan kelarutan kitosan dalam air.

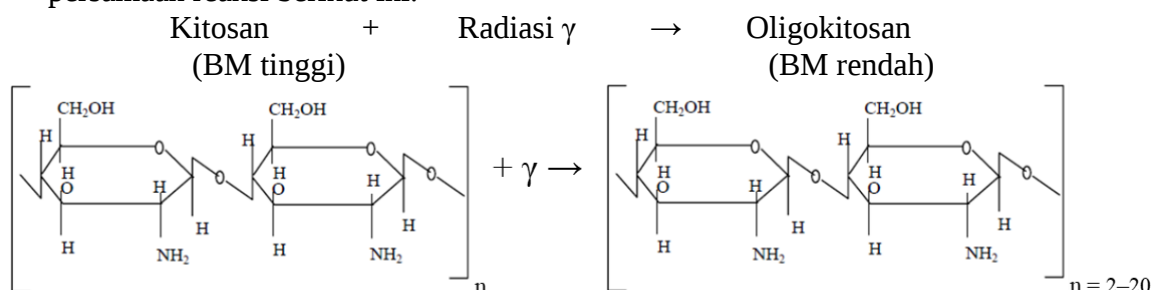


Gambar 12. Grafik Uji Yield Variasi Dosis Iradiasi.

Gambar 12 menunjukkan korelasi dengan meningkatnya konsentrasi dosis iradiasi, %hasil kitosan yang larut dalam air juga akan meningkat. Pada dosis iradiasi 10-20 kGy terjadi depolimerasi yang menghasilkan oligomer kitosan dengan berat molekul yang lebih rendah dibandingkan polimer kitosan awal, sehingga meningkatkan kelarutan. Namun, pada dosis 30 kGy terjadinya penurunan meskipun tidak signifikan yang disebabkan terjadinya degradasi dan depolimerisasi terjadi secara berlebihan sehingga menghasilkan fragmen kitosan dengan berat molekul yang lebih rendah dari oligomer, yang justru cenderung kurang larut dalam air. Sedangkan pada 50 kGy, kelarutan sedikit meningkat lagi karena pembentukan gugus hidrofilik atau perubahan konformasi yang dapat meningkatkan kelarutan.

2.5. Degradasi Polimer

Kitosan dalam pelarut asam asetat jika diiradiasi menggunakan sinar gamma akan mengalami degradasi menjadi oligomer kitosan atau oligokitosan menurut persamaan reaksi berikut ini.



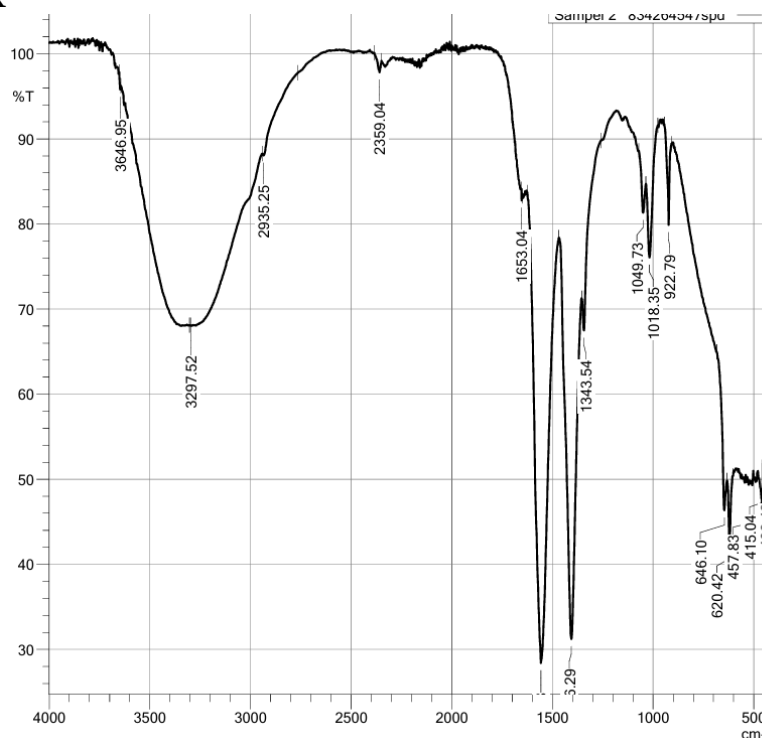
Gambar 13. Reaksi Pembentukan Oligomer Kitosan.

Fenomena yang terjadi akibat dari interaksi sinar gamma dengan materi yakni efek fotolistrik, efek *Compton*, dan produksi pasangan. Proses tersebut menyebabkan terjadinya radiolisis air, sehingga menghasilkan radikal dan senyawa seperti OH•, H•, H₂O₂, dan H₂. Menurut Prihatiningsih dan Megasari (2008) apabila polimer diiradiasi pada kondisi inert, ada dua kemungkinan yang terjadi, yaitu terdegradasi (*chain scissioning*) atau berikatan silang (*cross-linking*). Pada proses degradasi terjadi pemutusan ikatan rantai utama polimer sehingga terjadi pengurangan berat molekul, yang dalam beberapa kasus produk akhir reaksi adalah molekul cairan dengan berat molekul rendah.

Ketika kitosan terkena radiasi gamma, terjadi degradasi pada polimer kitosan menjadi oligomer kitosan atau oligokitosan. Akibatnya, viskositas larutan kitosan menurun (Gambar 5), menandakan berat molekulnya menjadi lebih rendah. Semakin tinggi dosis radiasi, semakin banyak kitosan yang terdegradasi, ditandai dengan penurunan nilai densitas (Gambar 3), viskositas, dan berat molekul (Gambar

6). Konsentrasi kitosan dan pelarut juga memengaruhi dosis radiasi yang diperlukan untuk mendegradasi kitosan (Gambar 4 & 5). Berdasarkan penelitian yang dilakukan Erizal et al (2012) iradiasi gamma dapat mempengaruhi sifat fisik dan mekanik film kitosan. Dosis radiasi yang tinggi akan meningkatkan spesi radikal pengoksidasi, sehingga kitosan yang teroksidasi semakin banyak. Jadi, iradiasi gamma dapat digunakan sebagai alternatif untuk mengontrol berat molekul kitosan selain melalui reaksi enzimatik.

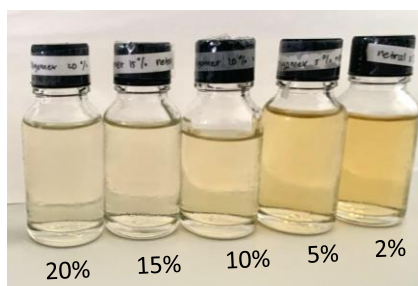
2.6. Uji FTIR



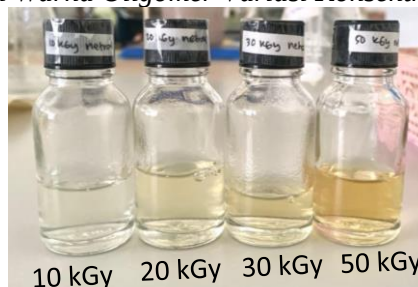
Gambar 14. Spektrum FTIR Oligomer Hasil Percobaan.

Hasil dari karakterisasi FTIR dari oligomer kitosan dapat memperlihatkan keberadaan beberapa puncak khas yang diidentifikasi sebagai struktur oligomer kitosan. Hasil spektrum dengan luas puncak 3400-3200 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur dari gugus -OH dan -NH yang tumpang tindih. Puncak 2950-2850 cm^{-1} berkaitan dengan vibrasi ulur CH dari gugus alkana (-CH₃ dan -CH₂-), yang menunjukkan adanya rantai hidrokarbon dalam sampel. Puncak tajam sekitar 1650 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi regang dari gugus tengah (C=O). Sementara puncak pada 1590 cm^{-1} berkaitan dengan vibrasi tekuk NH dari gugus amina primer. Puncak pada 1420 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk CH dari gugus metilen, dan puncak pada 1070 cm^{-1} menandakan adanya vibrasi regang COC dari struktur cincin glikosidik. Keterbatasan penelitian tentang oligomer kitosan menjadikan spektrum FTIR hasil pengujian belum tervalidasi secara persyaratan. Jika dibandingkan dengan spektrum FTIR standar kitosan, dapat dilihat kesamaan pola spektrum dengan beberapa puncak yang sama, sehingga disimpulkan bahwa produk yang dihasilkan adalah oligomer kitosan karena dari pengujian karakterisasi FTIR mengindikasikan kemiripan beberapa bilangan gelombang dengan spektrum kitosan standar.

2.7. Uji Warna



Gambar 15. Uji Warna Oligomer Variasi Konsentrasi Asam Asetat.



Gambar 16. Uji Warna Oligomer Variasi Dosis Irradiasi.

KESIMPULAN

Limbah kepala dan cangkang udang dapat diolah menjadi kitosan dan oligomer kitosan sehingga bernilai jual tinggi. Kitosan dipreparasi dengan langkah-langkah iradiasi dosis 25 kGy, deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Iradiasi 25 kGy mampu mempersingkat waktu deproteinasi. Kitosan divalidasi berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI) No. 7949 Tahun 2013 tentang Syarat Mutu dan Pengolahan Kitosan. Kitosan dalam pelarut asam asetat yang diiradiasi dengan sinar gamma akan mengalami degradasi menjadi oligomer kitosan atau oligokitosan. Iradiasi sebesar 50 kGy mampu mengubah kitosan menjadi oligomer kitosan dengan validasi menggunakan instrumen FTIR dan uji organoleptik.

SARAN

Penelitian selanjutnya agar dapat mengaplikasikan dosis iradiasi yang lebih tinggi dari 50 kGy dengan rentang variasi lebih luas untuk mengetahui sampai mana tren kenaikan susut massa hingga didapatkan nilai penurunan, sehingga didapatkan dosis efektif iradiasi pada pembuatan oligomer kitosan.

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, F., Fajar, M., Lubis, I. S., Suhartono, & Suharto. (2021, December). Pembuatan Kitosan dari Limbah Kulit Udang dan Pemanfaatannya sebagai Koagulan Alami pada Penjernihan Air. *Jurnal Teknologi Bahan dan Barang Teknik*, 11(2), 73-80. doi:10.37209/jtbbt.v11i2
- Adiana, I. D., & Fajar, L. (2014). Penggunaan Kitosan sebagai Biomaterial di Kedokteran Gigi. *Dentika Dental Journal*, 18(2), 190-193.
- Anonim. (2024). *Oligomer*. Retrieved from StudySmarter: <https://www.studysmarter.co.uk/explanations/engineering/materials-engineering/oligomer/>
- Ariyanti, D. (2024). *Ilmu Bahan: Struktur Atom dan Karakteristik Terhadap Bahan*. Yogyakarta: Poltek Nuklir-BRIN.
- Badan Standardisasi Nasional. (2013). *Kitosan - Syarat Mutu dan Pengolahan*. SNI No. 7949. Jakarta: Dewan Standardisasi Nasional.

- Badawy, M., & Rabea, E. (2011). A Biopolymer Chitosan and Its Derivatives as Promising Antimicrobial Agents against Plant Pathogens and Their Applications in Crop Protection. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*. doi:10.1155/2011/460381
- Bahri, S., Rahim, E. A., & Syarifudin. (2015). Derajat Deasetilasi Kitosan dari Cangkang Kerang Darah dengan Penambahan NaOH secara Bertahap. *Kovalen*, 1(1), 36-42.
- Basuki, K. T. (2008). *Diktat Kuliah Kimia Radiasi*. Yogyakarta: STTN-BATAN.
- Cabib, E. (1987). The Synthesis and Degradation of Chitin. *Dalam A. Meister (Ed) Carbohydrates, Methods in Enzymology*, 7.
- Choi, W.-S., Ahn, K.-J., Lee, D.-W., Byun, M.-W., & Park, H.-J. (2002). Preparation of Chitosan Oligomers by Irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 533-538. Retrieved from www.elsevier.com/locate/polydegstab
- Cross, D. J. (2021, December 23). *Using Bio-Renewable Oligomers and Monomers to Produce Coatings*. Retrieved from AZO Materials: <https://www.azom.com/news.aspx?newsID=57711>
- Erizal, Abbas, B., Sudirman, Deswita, & Budiarto, E. (2012). Pengaruh Iradiasi Gamma pada Sifat Fisik dan Mekanik Film Kitosan. *Jurnal Kimia Kemasan*, 34(1), 192-198.
- Fauzi, I. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Kitosan Suksinat Ion Litium sebagai Polimer Elektrolit Padat. *Tesis*, 18-31. Retrieved from https://digilib.itb.ac.id/assets/files/2019/2013_TS_PP_IQBAL_FAUZI_1-BAB_4.pdf
- Global Scientific International. (2024). *Ostwald Viscometer*. Retrieved from Global Scientific International: <https://www.gsi.id/id/si-analytics/ostwald-viscometer/>
- Hendri, J. (2005, September). Teknik Pengolahan Limbah Kulit dan Kepala Udang. *Suatu Seri Monograf Permasalahan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup*.
- Hendri, J. (2007). *"Karakterisasi Analisis Kandungan Senyawa Kitin" Suatu Seri Monograf Analisis dan Karakterisasi Senyawa Kimia*. Jurusan Kimia FMIPA Unila.
- Hendri, J., & Laila, A. (2013). *Kitin Kitosan*. Lampung: Penerbit Lembaga Penelitian Universitas Lampung.
- Hendri, J., Wardana, Laila, A., & Ginting, S. I. (2007). Penentuan Kadar Ca dan Mg pada Hasil Demineralisasi Optimum Kulit Udang Windu Gravimetri dan Spektroskopi Serapan Atom Dimuat. *Jurnal Sains MIPA (Edisi Khusus)*, 13(2).
- Hirano, S. (1986). *Chitin and Chitosan*. Republic of Germany: Ulaman's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Kamiludin, M., & Leonupun, M. F. (2016). Karakterisasi Kitosan dari Limbah Udang dengan Proses Bleaching dan Deasetilasi yang Berbeda. *Majalah Biam*, 12(1), 1-7. Retrieved from ejournal.kemenperin.go.id/bpbiam
- Knoor, D. (2004). *Engineered Chitosans for Drug Detoxification Preparation, Characterization and Drug Uptake Studies*. Florida: University of Florida.
- Kundari, N. A. (2008). *Kimia Fisika*. Yogyakarta: STTN-BATAN.
- Kusmiati, A. R., & Nurhayati. (2020). Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Udang sebagai Adsorben Logam Berat Pb pada Limbah Praktikum Kimia Farmasi. *Indonesian Journal of Laboratory*, 3(1), 6-14.
- Liang, S., Sun, Y., & Dai, X. (2018). A Review of The Preparation, Analysis, and Biological Functions of Chitooligosaccharide. *International Journal Molecule Science*, 19(8), 1-19. doi:10.3390/ijms19082197
- Mahatmanti, F. W., Kusumastuti, E., Jumaeri, J., Dirgantari, P. S., Susiyanti, A., & Haryati, U. (2022). Pembuatan Kitin Dan Kitosan dari Limbah Cangkang Udang Sebagai Upaya Memanfaatkan Limbah Menjadi Material Maju. *Book Chapter Kimia Jilid 1*, 1-38. doi:10.15294/ik.v1i1.60

- Mahlous, M., D, T., Benamer, S., & Khodja, A. N. (2007). Gamma Irradiation-Aided Chitin/Chitosan Extraction from Prawn Shells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 414-417. Retrieved from www.elsevier.com/locate/nimb
- Meiriatna. (2008). *Penggunaan Membran Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Krom (Cr) dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam*. Medan: Tesis Program Pasca Sarjana Universitas Sumatera Utara.
- Nagasawa, N., Mitomo, H., Yoshii, F., & Kume, T. (2000). Polymer Degradation and Stability. 69-279.
- Pillai, C., Paul, W., & Sharma, C. (1009). Polimer Kitin dan Kitosan: Kimia Kelarutan dan Pembentukan Serat. *Kemajuan dalam Ilmu Polimer*, 34, 641-678.
- Prahadi, Y. Y. (2015, June 12). *Produksi Udang Ditargetkan Naik 32%*. Retrieved from SWA: <https://swa.co.id/read/111708/produksi-udang-ditargetkan-naik-32>
- Pratiwi, R. (2014). *Manfaat Kitin dan Kitosan Bagi Kehidupan Manusia*. Jakarta: Pusat Penelitian Oseanografi LIPI.
- Prihatiningsih, M. C., & Megasari, K. (2008). *Buku Ajar Dasar-Dasar Kimia Radiasi, Percobaan-Percobaan, dan Aplikasinya*. Yogyakarta: STTN-BATAN.
- Prihatiningsih, M. C., Saptaaji, R. S., & Marjanto, J. (2007). Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA. *JFN*, 1, 32.
- Purwanti, A. (2014, June). Evaluasi Proses Pengolahan Limbah Kulit Udang untuk Meningkatkan Mutu Kitosan yang Dihasilkan. *Jurnal Teknologi*, 7(1), 83-90.
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and Chitosan: Properties and Application. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Rochmina. (2007). Karakterisasi Kitin dan Kitosan Asal Limbah Rajungan Cirebon, Jawa Barat. *Makalah Ilmiah*.
- Saji, R., Ramani, A., Gandhi, K., Seth, R., & Sharma, R. (2024). Application of FTIR Spectroscopy in Dairy Products: A Systematic Review. *Food and Humanity*, 2, 1-11. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foohum.2024.100239>
- Salimin, Z. (2002). *Pengaruh Limbah Radioaktif Cair Aktivitas Rendah yang Mengandung Deterjen Persil dengan Proses Oksidasi Biokimia*. Bogor: Tesis Program Pasca Sarjana IPB.
- Sashiwa, H., & Aiba, S. I. (2004). Chemically Modified Chitin and Chitosan as Biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 29, 887-908. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.04.001>
- Setiawan, N., Sarofah, U., & Priyanto, A. D. (2020). Efektivitas Kitosan Cangkang Keong Mas (*Pomacea canaliculata*) Terhadap Penurunan Logam Timbal (Pb) Kerang Darah (*Anadara granosa*). *Jurnal Ilmu Pangan dan Hasil Pertanian*, 4(2). doi:<http://doi.org/10.26877/jiphp.v4i2.7045>
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morrill, T. C. (1986). *Penyelidikan Spektrometri Senyawa Organik* (Vol. 4). (A. J. Hartono, & A. V. Purba, Trans.) Jakarta: Erlangga.
- Srijanto, B., Paryanto, P. I., & Masduki. (2006, April). Pengaruh Derajat Deasetilasi Bahan Baku pada Depolimerisasi Khitosan. *Akta Kimindo*, 1(2), 67-72.
- Stevano, V. M., Andhika, B., & Isna, S. (2016). Pemanfaatan Kitosan dari Limbah Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*) sebagai Adsorben Logam Berat Seng (Zn). *Konversi*, 5(1), 22-26.
- Sugita, P., Winarno, E. K., & Anriani, L. (2000, January). Pengaruh Iradiasi Gamma Terhadap Degradasi Zat Warna Direct Orange 34 dalam Air. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, 1(2), 114-120. doi:10.29122/jtl.v1i2.170
- Suryani, Chaerunisa, A. Y., Joni, I. M., Ruslin, Ramadhan, L. O., Wardhana, Y. W., & Sabarwati, S. H. (2022, August 21). Production of Low Molecular Weight Chitosan

- Using a Combination of Weak Acid and Ultrasonication Methods. *Polymers*, 14(16). doi:<https://doi.org/10.3390/polym14163417>
- Waluyo, N. H. (2011). *Aplikasi Khitosan untuk Pelapisan (Coating) Buah-Buahan*. Yogyakarta: Tugas Akhir STTN-BATAN.
- Wardhana, W. A. (2006). *Teknologi Nuklir Proteksi Radiasi dan Aplikasinya*. Yogyakarta: Andi-Offset.
- Wibowo, S. (2008). *Penelitian Pemanfaatan Limbah Perikanan Udang untuk Produksi Turunan Kitosan dan Aplikasinya untuk Mendukung Industri Pangan*. Jakarta: Program Insentris Riset Terapan.
- Zheng, L. Y., & Zhu, J. F. (2003). Study on Antimicrobial Activity of Chitosan with Different Molecular Weights. *Carbohydrate Polymers*, 54, 527-530. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.07.009>