II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Udang

Udang merupakan salah satu golongan binatang air yang termasuk dalam *arthopoda* (binatang berbuku-buku). Seluruh tubuh terdiri dari ruas-ruas yang terbungkus oleh kerangka luar atau *eksoskeleton* dari zat tanduk atau kitin dan diperkuat oleh bahan kapur kalsium karbonat (Soetomo, 1990).

Pemanfaatan udang untuk keperluan konsumsi menghasilkan limbah dalam jumlah besar yang belum dimanfaatkan secara komersial. Cangkang hewan invertebrata laut, terutama *crustacea* mengandung kitin dalam jumlah kadar tinggi, berkisar antara 20-60% tergantung spesies sedangkan cangkang kepiting dapat mengandung kitin sampai 70%. Lebih dari 80.000 metrik ton kitin diperoleh dari limbah laut dunia per tahun, sedangkan di Indonesia limbah kitin yang belum dimanfaatkan sebesar 56.200 metrik ton per tahun (Departemen Kelautan dan Perikanan, 2003 dalam Sugita, 2009).

Klasifikasi udang diperlihatkan pada Tabel 1.

Spesies	Morfologi
Kelas	*Crustacea* (binatang berkulit keras)
Sub Kelas	*Malacrostraca* (udang-udangan tingkat tinggi)
Super Ordo	*Eucarida*
Ordo	*Decapoda*
Sub Ordo	*Natantia* (kaki digunakan untuk berenang)
Famili	*Palaemonidae, Penaidae*

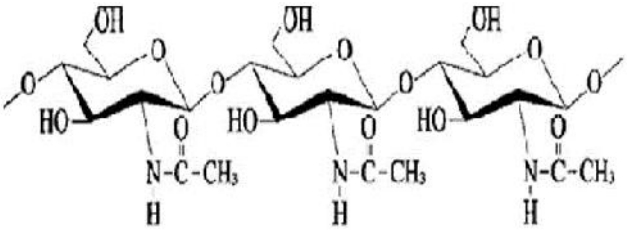
(Departemen Kelautan dan Perikanan 2003 dalam Siregar, 2009)

Produksi tambak udang meningkat seiring dengan meningkatnya permintaan ekspor. Udang yang diekspor diantaranya dalam bentuk beku (*block frozen*) yang terdiri dari produk *head on* (utuh), *headless* (tanpa kepala) dan *peeled* (tanpa kepala dan kulit). Usaha tersebut menghasilkan limbah udang dalam jumlah cukup besar yang terdiri dari bagian kepala, kulit, dan ekor. Kepala udang merupakan salah satu hasil proses pengolahan produk perikanan yang dapat dibuat menjadi silase. Selain menghasilkan produk berupa filtrat, silase kepala udang juga menghasilkan limbah berupa ampas silase. Yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku kitosan (Zahiruddin *et al.*, 2008).

Cangkang udang mengandung protein (25-40%), kitin (15-20%), dan kalsium karbonat (45-50%) (Marganov, 2003). Menurut Marganov (2003), kandungan kitin dari cangkang udang lebih sedikit dibandingkan dengan kulit atau cangkang kepiting. Kandungan kitin pada limbah kepiting mencapai 50-60%, sementara limbah udang menghasilkan 42-57%, limbah cumi-cumi dan kerang berturut-turut adalah 40% dan 14-35%. Limbah udang yang berupa cangkang (kepala, ekor, dan kulit) mengandung zat kitin yang merupakan prekusor kitosan (Kaban, 2009).

B. Kitin

Kitin termasuk golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan molekul polimer berantai lurus dengan nama lain ß-(1,4)-2-asetamida-2-dioksi-D-glukosa (N-asetil-D-glukosamin). Struktur kitin sama dengan selulosa dimana ikatan yang terjadi antara monomernya terangkai dengan ikatan glikosida pada posisi ß-(1,4). Perbedaannya dengan selulosa adalah gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon yang kedua pada kitin diganti oleh gugus asetamida ($NHCOCH_2$) sehingga kitin menjadi sebuah polimer berunit N-asetilglukosamin (Muzzarelli, 1985). Adapun struktur kitin ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Kitin (Kaban, 2009)

Kitin memiliki rumus molekul $(C_8H_{13}NO_5)n$ dengan komposisi perbandingan massa atom C: 47,29%, H : 6,45%, N: 6,89%, O: 39,37%. Keberadaan kitin di alam umumnya terikat dengan protein, mineral, dan berbagai macam pigmen (Hirano, 1986). Dalam cangkang udang, kitin terdapat sebagai mukopolisakarida yang berikatan dengan garam-garam anorganik, terutama kalsium karbonat ($CaCO_3$), protein, dan lipida termasuk pigmen-pigmen. Oleh karena itu untuk mempeoleh kitin dari cangkang udang melibatkan proses-proses pemisahan

protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi). Sedangkan untuk mendapatkan kitosan dilanjutkan dengan proses deasetilasi (Wardaniati dan Setyaningsih, 1999). Kandungan kitin dan protein pada limbah *crustaceae* dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2: Kandungan Kitin dan Protein pada limbah *crustaceae*

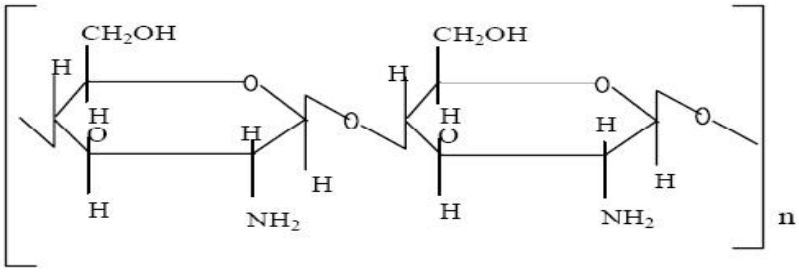
Sumber Kitin	Protein (%)	Kitin (%)
Kepiting *Collnectes sapidus*	21,5	13,5
Chinocetes opillo	29,2	26,6
Udang *Pandanus borealis*	41,9	17,0
Crangon crangon	40,6	17,8
Penaeus monodon	47,4	40,4
Udang karang *Prtocamborus clarkii*	29,8	13,2
Krill *Euphausia superb*	41,0	24,0
Udang biasa	61,6	33,0

(Synowiecky dan Al-Khateeb, 2003)

C. Kitosan

Kitosan merupakan padatan amorf berwarna putih dengan struktur kristal tetap dari bentuk awal kitin murni, memilki sifat biologi dan mekanik yang tinggi, diantaranya adalah *biorenewable*, *biodegradable*, dan biofungsional (Sugita *et al*., 2009). Kitosan yang disebut juga dengan ß-1,4-2-amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan turunan dari kitin melalui proses deasetilasi. Ikatan-ikatan amida lebih sulit membuka dibawah kondisi basa daripada gugus-gugus ester. Di bawah kondisi basa yang kuat, gugus asetat yang berdekatan dengan gugus hidroksil cis dapat mengalami N-deasetilasi, tetapi gugus yang trans lebih resistansi (Suhardi, 1992 dalam Siregar, 2009). Kitosan juga merupakan suatu polimer multifungsi karena mengandung tiga jenis gugus fungsi, yaitu asam amino, gugus hidroksil primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi ini menyebabkan kitosan mempunyai

kreatifitas kimia yang tinggi (Tokura, 1995).



Gambar 2. Struktur Kitosan

D. Sifat Fisika-Kimia Kitin dan Kitosan

Kitin tidak larut dalam air maupun pelarut organik, pelarut yang umum digunakan untuk kitin adalah campuran N,N-dimetilasetamida dan LiCl 5%, metil-2-pirolidine (Rutherford dan Austin, 1977) dan juga dalam asam mineral pekat (Alexander, 1977). Berbeda dengan polisakarida lainnya yang umumnya bersifat netral atau sedikit asam, kitin dan kitosan bersifat basa karena adanya gugus asetamida pada kitin dan gugus amino pada kitosan. Kitosan dapat larut dalam pelarut organik seperti asam asetat encer, asam sitrat, asam piruvat, dan asam laktat, tidak larut dalam basa maupun asam mineral (Kaban, 2009).

E. Kegunaan Kitin dan Kitosan

Dewasa ini aplikasi kitin dan kitosan sangat banyak dan meluas. Di negara maju, seperti jepang, kitin dan kitosan telah digunakan secara luas untuk bahan baku industri makanan dan kosmetik. Berikut ini kegunaan kitin dan kitosan dalam bidang industri, dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kegunaan kitin dan kitosan dalam bidang industri

Bidang Industri	Produk dasar kitin	Aplikasi
Pengobatan	Kitin serat kitin	Antikoagulan kolesterol
Kosmetika	Kitosan Hidroalkil kitosan	Produk perawatan kulit, pengeras rambut
Teknik	Membran kitin kitosan depolimerisasi	Pengeras suara Adsorbsi endotoksin dan asam nukleat Matriks mikroskop Electron
Lingkungan	Kitosan Garam kitosan	Flokulan untuk pemurnian protein yang berisi limbah cair
Agrikultur	Kitosan	Pemercepat kompositasi
Makanan	Kitosan	Zat aditif pada makanan
Bioteknologi	Kitosan	Immobilisasi enzim dan sel

F. Pembuatan Kitin Dan Kitosan

Kitosan yang disebut juga dengan β-1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan turunan dari kitin melalui proses deasetilasi, pencucian, pengeringan dan penepungan. Deasetilasi atau penghilangan gugus asetil biasanya dilakukan dengan menggunakan basa kuat berkonsentrasi tinggi (NaOH). Sedangkan proses isolasi kitin dari cangkang udang meliputi dua tahap, yaitu deproteinasi dan demineralisasi.

a. Deproteinasi

Deproteinasi merupakan proses pemisahan protein yang ada pada cangkang udang dari kitin. Proses ini dapat dilakukan dengan dua metode, yaitu secara kimia misal menggunakan NaOH atau KOH dan secara enzimatik menggunakan enzim proteolitik. Namun, deproteinasi menggunakan natrium hidroksida lebih sering digunakan, karena lebih mudah dan efektif (Austin *et al*, 1981). Pada pemisahan

protein menggunakan NaOH, protein diekstraksi sebagai Na-proteinat yang larut, dan jika menggunakan KOH akan diperoleh K-proteinat yang mengendap (Knorr, 1984), sedangkan enzim proteolitik akan mendegradasi protein sehingga terpisah dari kitin (Muzzarelli, 1984).

b. Demineralisasi

Demineralisasi merupakan proses pemisahan mineral atau senyawa anorganik yang ada pada cangkang udang dari kitin. Mineral utama yang terkandung dalam cangkang udang adalah kalsium karbonat (CaCO3) dan kalsium fosfat ($Ca_3(PO_4)_2$). Proses demineralisasi ini biasanya dilakukan dengan merendam bahan hasil deproteinasi dalam larutan asam klorida (Austin, 1988 dalam Theresia, 2004)

Menurut Shimahara dan Takiguchi (1988), asam klorida efektif untuk melarutkan kalsium menjadi kalsium klorida, namun asam klorida juga menyebabkan kitin mengalami depolimerisasi (Shimahara dan Takiguchi, 1988 dalam Theresia 2004)

c. Deasetilasi

Deasetilasi kitin merupakan proses penghilangan gugus asetil dari kitin menjadi kitosan. Perlakuan yang diberikan adalah pemberian larutan NaOH konsentrasi tinggi pada suhu tinggi, yang dapat menghasilkan produk yang hampir seluruhnya mengalami deasetilasi. Kitosan secara komersial diproduksi secara kimiawi dengan melarutkan kitin dalam 60% larutan NaOH (Hirano, 1986). Kitosan juga dapat dihasilkan dengan cara maserasi menggunakan larutan NaOH 40% selama 6 hari (Agusnar, 2007).

G. Enzim

Enzim adalah golongan protein yang paling banyak terdapat dalam sel hidup dengan berat molekul antara 15.000 - 1.000.000, berfungsi mengkatalis reaksi-reaksi kimia baik dalam sel ataupun di luar sel. Daya katalitiknya bersifat spesifik, artinya hanya mampu mengkatalisis satu jenis reaksi atau substrat tertentu. Enzim mampu mempercepat reaksi 10^{12} - 10^{20} kali lebih cepat dari reaksi kimia biasa yang tidak menggunakan enzim serta mempunyai efisiensi katalisis yang tinggi. Sebuah molekul enzim mampu menguraikan 10.000 – 1.000.000 substrat per menit (Poedjiadi, 1994).

Enzim adalah protein yang berfungsi sebagai katalisator, senyawa yang meningkatkan kecepatan reaksi kimia. Enzim katalisator berkaitan dengan reaktan yang disebut substrat. Mengubah reaktan menjadi produk, lalu melepaskan produk. Walaupun enzim dapat mengalami modifikasi selama urutan tersebut, pada akhir reaksi, enzim kembali ke bentuk asalnya (Marks, 2000). Enzim memiliki kelebihan jika dibandingkan dengan katalis biasa, antara lain; enzim bekerja secara spesifik, enzim bekerja pada suhu biasa dan pH mendekati netral, serta dapat mengurangi polutan yang dihasilkan. Karena kespesifikan enzim yang sangat tinggi, maka hanya dapat memecah atau mensintesis senyawa tertentu (Page, 1997). Hubungan atau kontak antara enzim dengan substrat menyebabkan terjadinya kompleks Enzim-Substrat (ES). Kompleks ini merupakan kompleks yang aktif, bersifat sementara, dan akan terurai lagi apabila reaksi yang diinginkan telah terjadi (Poedjiadi, 1994).

H. Kitin Deasetilase

Enzim kitin deasetilase merupakan enzim yang bekerja mengkatalisis konversi kitin menjadi kitosan dalam proses deasetilase N-asetilglukosamin. Enzim kitin deasetilase dikandung oleh mikroorganisme yang dinding selnya tersusun dari kitosan. Kitin deasetilase mampu mengubah sebagian gugus asetamida pada kitin menjadi gugus amino dengan melepaskan gugus asetil, sehingga diperoleh kitosan dengan derajat deasetilasi yang seragam. Enzim kitin deasetilase mengkatalisis reaksi deasetilasi kitin dengan bantuan air menghasilkan asetat dan kitosan. Reaksi tersebut diinhibisi oleh adanya asetat, glikol kitosan, EDTA, dan katio-kation seperti Mn^{2+}, CO^{2+}, dan Na^{2+}, dengan range pH inkubasi antara 4,5-8,5 (Schomburg dan Salzmann, 1991 dalam Sunardi 2011).

I. *Spektrofotometer Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Spektroskopi adalah ilmu yang mempelajari segala sesuatu tentang interaksi antara materi dengan dengan radiasi elektromagnetik (REM). Spektrofotometer FTIR dapat digunakan untuk menganalisa kualitatif maupun kuantitatif. Analisa kualitatif spektroskopi FTIR secara umum dipergunakan untuk identifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat dalam suatu senyawa yang dianalisa.

Spektrofotometer FTIR 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 (Sudjadi, 1983). Beberapa daerah penting pada spektrum inframerah dari senyawa kitin dan kitosan ditentukan gugus fungsinya pada suatu

spektrum IR antara 4000-400 cm^{-1} (2.5 sampai 25 µm) (Silverstein dkk, 1986). Sebagai contoh senyawa kitosan memberikan data serapan IR yang dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Gugus fungsi IR dari senyawa kitosan.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
OH *stretching*	3450,0
NH ($-NH_2$) *stretching*	3400
NH ($-NHCOCH_3$) *stretching*	3100 - 3265
CH (CH_3) *stretching*	2961
CH ($-CH_2-$) *stretching asym*	2926 - 2928
CH ($-CH_2-$) *stretching sym*	2871
C=O ($-NHCOCH_3$) *stretching*	1655
NH ($-NHCOCH_3-$) *bending*	1560
CN ($-NHCOCH_3-$) *stretching*	1310
NH ($R-NH_2$) *bending*	1596
CN *stretching*	1200 - 1020
CH ($-CH_2-$) *bending sym*	1378
C-O (-C-O-C-) *stretching asym*	1077
C-O (-C-O-C-) *stretching sym*	1024

(Fessenden, 1981)