

Peningkatan Nilai Guna Cangkang Kepiting sebagai Kitosan untuk Raw Material pada Pasta Gigi Herbal

Yuanita Amalia Hariyanto⁽¹⁾, Irma Antasionasti⁽²⁾, Meilani Jayanti⁽³⁾

Universitas Sam Ratulangi
Bahu, Kec. Malalayang, Kota Manado, Sulawesi Utara, Indonesia

Email: yuanita.ah@unsrat.ac.id

Tersedia Online di

<http://www.jurnal.unublitar.ac.id/index.php/briliant>

Sejarah Artikel

Diterima pada 27 Agustus 2023
Disetujui pada 28 Agustus 2023
Dipublikasikan pada 31 Agustus 2023
Hal. 696-703

Kata Kunci:

Kitosan; cangkang kepiting; karakterisasi

DOI:

<http://dx.doi.org/10.28926/briliant.v8i3.1574>

bending amida II, CH (-CH₂) *bending sym* secara berturut-turut. Morfologi kitosan yang disintesis dari cangkang kepiting berpori, bergelombang, dan bentuknya tidak teratur serta unsur yang terkandung yaitu C, O, Ca, dan Si.

Abstrak: Sejauh ini inovasi raw material pasta gigi herbal yang berasal dari limbah masih jarang dikembangkan, cangkang kepiting menjadi material yang berpotensi untuk menjadi bahan baku dalam pembuatan pasta gigi herbal. Tujuan penelitian ini yaitu mengembangkan limbah cangkang kepiting menjadi material yang memiliki nilai ekonomi. Penelitian ini dilakukan dengan ekstraksi dan sintesis sederhana. Karakterisasi XRD, FTIR, dan SEM-EDX digunakan untuk menganalisis kristalinitas, gugus fungsi, dan morfologi kitosan. Hasil analisis menunjukkan struktur kitosan membentuk kristalin yang ditunjukkan dengan terkonfirmasi tiga puncak tajam pada 2-teta 19°, 26°, dan 29°. Hasil analisis puncak serapan FTIR menunjukkan terdeteksinya 5 gugus fungsi utama kitosan pada bilangan gelombang 3458 cm⁻¹, 2895,15 cm⁻¹, 1654,92 cm⁻¹, 1587,42 cm⁻¹, dan 1386,82 cm⁻¹ adalah OH *stretching*, CH(CH₃) *bending*, C=O (-NHCOCH₃) *stretching amida I*, NH (-NHCOCH₃)

PENDAHULUAN

Wilayah laut yang lebih luas dibandingkan daratan membuat Indonesia memiliki keanekaragaman hayati laut. Terlebih khusus kota Manado yang berada di wilayah pesisir Provinsi Sulawesi Utara, memiliki keanekaragaman biota yang tinggi. Salah satu ekosistem pesisir yang sering dimanfaatkan untuk dikonsumsi masyarakat adalah kepiting. Namun sayangnya hanya seperlima bagian saja daging kepiting yang dapat dikonsumsi, selebihnya berupa limbah cangkang (Mashuni et al., 2021). Sejauh ini inovasi yang dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomis dari cangkang kepiting yaitu dengan melakukan sintesis kitin. Kitin tersedia dalam tiga bentuk yang berbeda, yaitu bentuk α , β , dan γ . Disisi lain, kitin juga memiliki ikatan hidrogen intra dan antar molekul yang kuat. Sehingga membuat tingkat ketidaklarutan dari kitin tinggi terhadap sebagian besar pelarut organik (Abdel-Rahman et al., 2015). Hal inilah yang menyebabkan penggunaannya menjadi terbatas pada bidang klinis. Modifikasi yang dilakukan untuk upaya meningkatkan

kelarutan kitin ialah dengan melakukan konversi menjadi kitosan melalui metode deasetilasi.

Kitosan tergolong biopolimer alami yang dapat diekstrak dari cangkang kepiting. Secara umum memiliki rumus kimia $(C_6H_{11}NO_4)_n$. Dari sudut pandang biologi, ada beberapa alasan yang membuat kitosan menarik untuk digunakan dalam bidang kedokteran, farmasi, dan bioteknologi diantaranya memiliki sifat non-toksik, biofungsional, biokompatibel, biodegradable, dan memiliki karakteristik sebagai agen antimikroba (Nurshodiq, 2022). Beberapa penelitian melaporkan kitosan memiliki sifat antimikroba yang bagus, sehingga disinyalir dapat digunakan sebagai antibakteri alami pada berbagai formulasi sediaan farmasi. Secara teori, adanya sifat antimikroba karena muatan positif yang terdapat pada gugus amina berinteraksi dengan dinding sel bakteri dan menyebabkan sel bakteri rusak (Hardiningtyas et al., 2022). Manfaat lainnya, kitosan dapat digunakan untuk menghilangkan bahan bioburden yang beracun.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Avaadi dkk (2004) aktivitas antibakteri meningkat dalam bentuk ukuran nano (Avadi et al., 2004). Kitosan juga memiliki nilai ekonomis tinggi yang menjadikan material ini menarik untuk diteliti, hal ini karena kitin yang merupakan sumber dari kitosan merupakan biopolimer paling melimpah kedua setelah selulosa. Secara umum, kitosan dapat disintesis dengan tiga langkah utama dalam proses isolasi, dimana meliputi proses demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi. Untuk memperoleh kitosan melalui proses deasetilasi harus dilakukan suhu tinggi 90 – 110 °C dalam larutan basa pekat. Pada penelitian ini, kitosan disintesis dari cangkang kepiting, yang mana akan diaplikasikan sebagai salah satu bahan aktif yang memiliki sifat antimikroba pada pasta gigi herbal. Sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomi dari cangkang tersebut.

METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang kepiting, asam klorida (Merck), aseton (Merck), natrium hidroksida (Merck), kalium hidroksida (Merck), DI water, dan aquades. Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu oven, *X-ray diffraction* (XRD) (X'Pert Pro, PANalytical), *Fourier transform infrared* (FTIR) (IR-Prestige 21-Shimadzu), dan *Scanning electron microscope* (SEM-EDX) (Inspect S50-FEI).

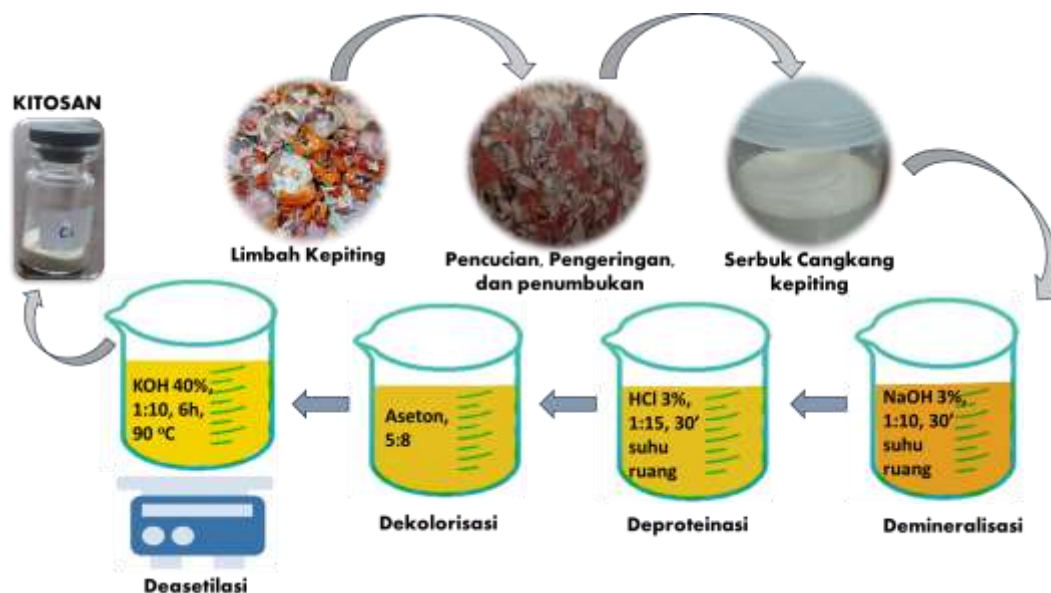
Preparasi Sampel

Cangkang kepiting berasal dari Manado, Sulawesi Utara. Limbah cangkang kepiting yang diperoleh dari sisa makanan, dicuci dan dibersihkan dari daging-daging yang masih menempel, kemudian direbus sampai mendidih, dicuci, dan dikeringkan di bawah sinar matahari. Cangkang kepiting kemudian digerus dan di oven selama 2 jam. Sampel cangkang kepiting kemudian diayak dengan ukuran 200 mesh.

Sintesis Kitosan

Sintesis kitosan menggunakan metode hasil modifikasi dalam penelitian Hariyanto *et al* (Hariyanto et al., 2019) dan Utami *et al* (Utami et al., 2023). Tahap deproteinasi diawali menimbang 50gram serbuk cangkang kepiting kemudian

direaksikan NaOH 3% (v/v) dengan perbandingan 1: 10 (b/v) selama 30 menit dengan kecepatan 600 rpm. Cuci sampel sampai pH netral, saring dan keringkan pada suhu ruang. Selanjutnya proses demineralisasi, sampel hasil deproteinasi ditambahkan HCl 3% (v/v) dengan perbandingan 1:15 (b/v) secara perlahan-lahan untuk menghindari meluapnya buih selama 30 menit dengan kecepatan 600 rpm. Kemudian cuci sampel sampai pH netral, saring, dan keringkan pada suhu ruang. lebih lanjut proses dekolorisasi/bleaching sampel dilakukan dengan mencampurkan aseton dalam perbandingan 5:8 (w/v). hasil endapan yang telah dicuci dan disaring merupakan kitin. Tahap selanjutnya adalah sintesis kitosan dengan deasetilasi, 10 gram kitin direaksikan dengan KOH 40% (v/v) pada perbandingan 1:10 (w/v) selama 6 jam pada suhu 90 °C, 600 rpm. Kemudian sampel dicuci sampai pH netral dan dikeringkan pada suhu 100 °C. sampel dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, dan SEM-EDX. Analisis XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas dari kitosan melalui pola difraksi yang terbentuk. Spektroskopi FTIR digunakan untuk membandingkan dan mengkonfirmasi gugus kimiawi yang terbentuk dari kitosan standar dengan kitosan yang diekstrak dari cangkang kepiting. Spektrum dari sampel kitosan berada dalam rentang bilangan gelombang 400 – 4000 cm^{-1} (Ali et al., 2018). SEM-EDX digunakan untuk menentukan unsur, bentuk, dan morfologi dari sampel yang terbentuk.



Gambar 1. Proses sintesis kitosan dari limbah cangkang kepiting

HASIL DAN PEMBAHASAN

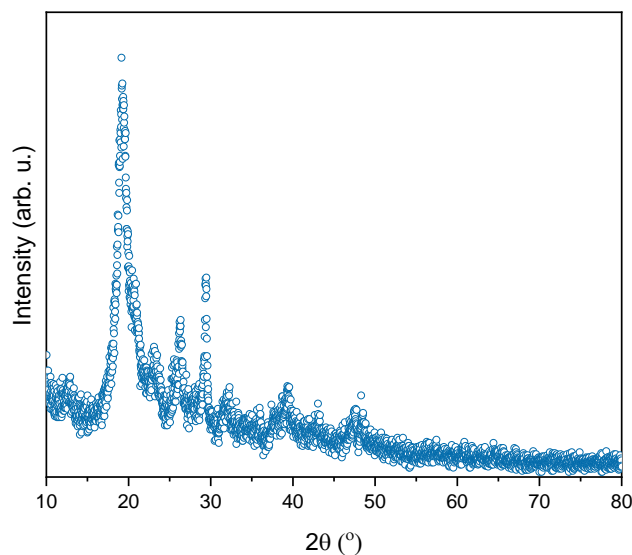
Sintesis kitosan dari cangkang kepiting dilakukan dengan empat tahap reaksi yaitu deproteinasi, demineralisasi, dekolorisasi (bleaching), dan deasetilasi. Pada tahap deproteinasi, demineralisasi, dan dekolorisasi merupakan tahapan-tahapan isolasi kitin. Pada tahap ini mengubah gugus deasetilasi sendiri bertujuan untuk menghilangkan gugus $-\text{COCH}_3$ dengan menambahkan KOH, pada tahap ini suhu yang digunakan 90 °C. Penggunaan suhu tersebut diharapkan dengan metode yang sederhana dapat mempersingkat waktu reaksi dan diperoleh nilai DD yang

maksimal. Hasil yang disajikan pada Tabel 1 menunjukkan bahwa diperlukan jumlah bubuk yang cukup banyak untuk mendapatkan jumlah kitosan yang wajar. Hasil yang diperoleh pada riset ini sebesar 12% mendekati kitosan yang diperoleh oleh Toussaint mikpon *et al* (2016) (Bölgen et al., 2016). Hal ini mengimplikasikan bahwa kepiting adalah salah satu sumber utama kitin dan kitosan diantara kelompok organisme krustasea lainnya.

Tabel 1. Rendemen sintesis kitosan

Parameter	Demineralisasi	Kitin		Kitosan	Rendemen kitosan
		Deproteinasi	Bleaching	Deasetilasi	
Massa serbuk (g)	50	48	23	10	
Massa Produk (g)	48	23	10	6	
Rendemen (%)	96	47.9	43.5	60	12

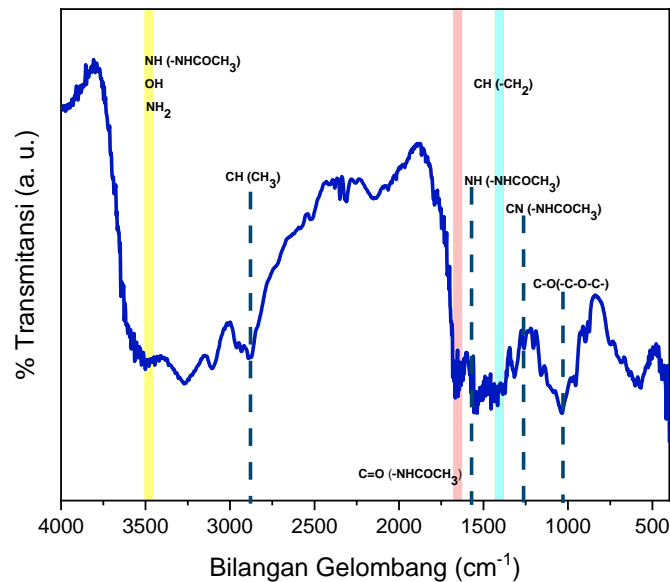
Analisis difraksi sinar-X digunakan untuk menentukan struktur kristalinitas kitosan yang diekstraksi. Dalam studi kristalografi pada sampel yang disiapkan (Gambar 2), menunjukkan pola difraksi dari kitosan yang disintesis dari cangkang kepiting. Berdasarkan data tersebut terlihat bahwa kitosan memiliki puncak difraksi pada 2-teta 19°, 23°, 26°, 29°, 32°, dan 39°. tiga puncak tajam terdeteksi pada 2-teta 19°, 26°, dan 29°. Pola difraksi tersebut mengindikasikan bahwa kitosan yang terbentuk adalah kristalin. Nilai tersebut juga terkonfirmasi dengan puncak-puncak yang ada pada kitosan komersial (Abdel-Rahman et al., 2015).



Gambar 2. Pola difraksi dari kitosan yang berasal dari limbah cangkang kepiting

Analisis hasil uji FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada sampel kitosan. Analisis gugus fungsi kitosan disajikan pada Gambar 3 dan Tabel 1. Spektrum FTIR dari kitosan menunjukkan puncak-puncak utama pada 1028 cm^{-1} yang mengindikasikan regangan simetris C-O-C (dari glukosamin

kitosan), $1587,42\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan aromatik C-C, $1654,92\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan lengkungan amina primer, $2895,15\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan pita regangan vibrasi C-H, dan puncak lebar dari 3200 hingga 3500 cm^{-1} yang merupakan kombinasi regangan simetris dan asimetris dari gugus NH_2 dan OH . Hasil ini sejalan dengan hasil yang dilaporkan oleh de Pinho Neves et al. (2014) (Pilon et al., 2015).



Gambar 3. Pita serapan kitosan

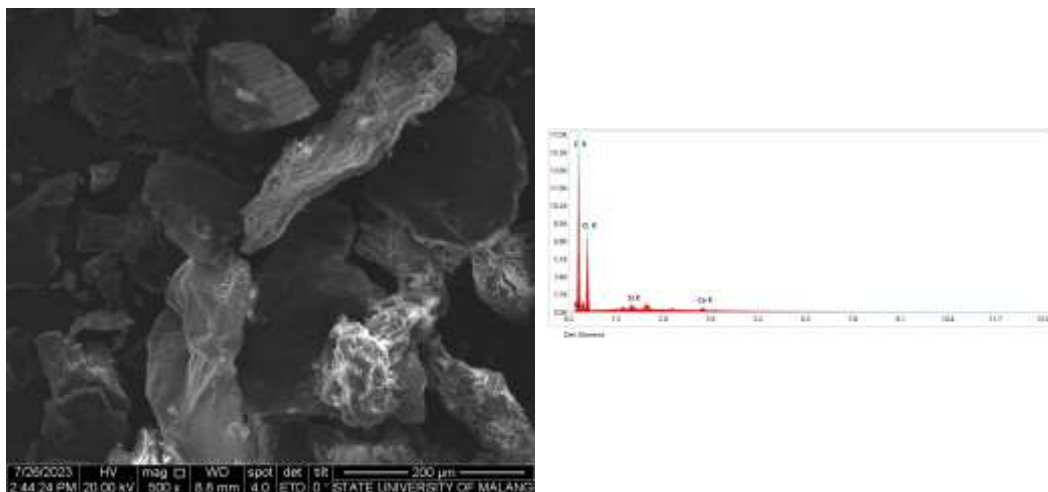
Berdasarkan perbandingan spektrum FTIR kitosan standar yang diberikan oleh Balai Riset dan Standarisasi Industri, dapat diamati bahwa spektrum kitosan yang berasal dari bahan alam dimana beberapa puncak mengalami pergeseran dan penurunan intensitas puncak akan tetapi perubahan nilainya tidak signifikan. Hal ini mengimplikasikan bahwa senyawa yang diisolasi dari cangkang kepiting menghasilkan kitosan yang sesuai dengan standar baku.

Tabel 2. Puncak serapan dari kitosan

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang Kitosan (cm^{-1})	
	Penelitian	Refrensi
C-O (-C-O-C-) Stretching sym	1028	1026.23
CH (-CH ₂) bending sym	1386.82	1377.11
NH (R-NH ₂) Bending	1587.42	1587.94
NH (-NHCOCH ₃) bending amida II	1587.42	1587.94
C=O (-NHCOCH ₃) Stretching amida I	1654.92	1660.55
CH(CH ₃) bending	2895.15	2922.80
Overlapping OH dan NH ₂	3458.37	3429
NH(-NHCOCH ₃) stretching amida I	3458.37	3429
OH stretching	3458.37	3429

*Sumber : Balai Riset dan Standarisasi Industri

Analisis SEM digunakan untuk mengetahui morfologi sampel melalui radiasi sinar-X dengan perbesaran tinggi. Sementara untuk menganalisis kandungan sampel menggunakan EDX. Morfologi dari kitosan ditunjukkan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan morfologi kitosan dengan perbesaran 500x. Berdasarkan hasil tersebut nampak bahwa kitosan memiliki morfologi berpori, bergelombang, dan bentuknya tidak teratur. Temuan dari riset ini sesuai dengan temuan yang dilaporkan oleh Mursal *et al* (2017) yang mencatat bahwa struktur fisik kitosan yang berasal dari limbah cumi-cumi memiliki variasi bentuk, pori-pori, dan bergelombang (Mursal, 2017). Namun hasil ini sedikit berbeda jika dibandingkan dengan morfologi dari kitosan komersial yang halus dan tidak berpori (De Rosa et al., 2011). Bentuk yang tidak teratur ini mengindikasikan bahwa sampel kitosan memiliki bioavailabilitas dan daya adsorpsi yang lebih bagus serta lebih efektif jika digunakan dalam sediaan farmasi (Chairunnisa & Wardhana, 2016).



Gambar 4. Morfologi dan Kandungan Unsur Kitosan

Hasil analisis EDX, menunjukkan bahwa sampel kitosan terdiri dari unsur-unsur C, O, Ca, dan Si. Temuan ini mengindikasikan adanya keberadaan mineral dalam kitosan, dengan teridentifikasinya unsur kalsium (Ca) dan silikon (Si). Optimasi HCl pada proses demineralisasi cukup optimal, hal ini ditunjukkan dengan persentase Ca dan Si tidak lebih dari 0,1% pada senyawa kitosan. Unsur C dan O dengan persentase sebesar 73,9% dan 25,9% mengkonfirmasi bahwa keduanya merupakan unsur pembentuk kitosan. Sementara tidak ditemukannya unsur N dan H, dimungkinkan karena SEM-EDX yang digunakan hanya melihat satu titik saja, sehingga tidak semua unsur pada kitosan terdeteksi melalui EDX. Temuan dari penelitian ini serupa dengan laporan Ngatijo *et al* (2021) yang menyebutkan bahwa analisis SEM-EDX pada kitosan yang berasal dari cangkang kepiting laut menunjukkan bahwa unsur utama yang membentuk kitosan adalah karbon dan oksigen (Ngatijo et al., 2021). Rumengan *et al* (2018) mencatat dalam hasil penelitiannya bahwa unsur penyusun kitosan ada 4 yaitu 47% C, 40% O, 6% H, dan 7% N (Rumengan et al., 2018).

KESIMPULAN

Kitosan yang disintesis dari cangkang kepiting secara struktur membentuk kristalin ditunjukkan dengan terkonfirmasi tiga puncak tajam pada 2-teta 19°, 26°, dan 29°. Hasil analisis puncak serapan FTIR menunjukkan terdeteksinya 5 gugus fungsi utama kitosan pada bilangan gelombang 3458 cm⁻¹, 2895,15 cm⁻¹, 1654,92 cm⁻¹, 1587,42 cm⁻¹, dan 1386,82 cm⁻¹ adalah OH *stretching*, CH(CH₃) *bending*, C=O (-NHCOCH₃) *stretching amida I*, NH (-NHCOCH₃) *bending amida II*, CH (-CH₂) *bending sym* secara berturut-turut. Morfologi kitosan yang disintesis dari cangkang kepiting berpori, bergelombang, dan bentuknya tidak teratur serta unsur yang terkandung yaitu C, O, Ca, dan Si.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat (LPPM) Universitas Sam Ratulangi atas dukungan pendanaan melalui hibah penelitian skema Riset Dasar/Terapan Umum Unggulan Unsrat (RDTU3) melalui anggaran DIPA Badan Layanan Umum Universitas Sam Ratulangi tahun 2023 sesuai dengan Nomor : 315/UN12.13/LT/2023.

DAFTAR RUJUKAN

- Abdel-Rahman, R. M., Hrdina, R., Abdel-Mohsen, A. M., Fouda, M. M., Soliman, A. Y., Mohamed, F. K., Mohsin, K., & Pinto, T. D. (2015). Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, *80*, 107–120.
- Ali, M. E. A., Aboelfadl, M. M. S., Selim, A. M., Khalil, H. F., & Elkady, G. M. (2018). Chitosan nanoparticles extracted from shrimp shells, application for removal of Fe(II) and Mn(II) from aqueous phases. *Separation Science and Technology*, *53*(18), 2870–2881. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1489845>
- Avadi, M. R., Sadeghi, A. M. M., Tahzibi, A., Bayati, Kh., Pouladzadeh, M., Zohuriaan-Mehr, M. J., & Rafiee-Tehrani, M. (2004). Diethylmethyl chitosan as an antimicrobial agent: Synthesis, characterization and antibacterial effects. *European Polymer Journal*, *40*(7), 1355–1361. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.015>
- Bölgen, N., Demir, D., Öfkeli, F., & Ceylan, S. (2016). Extraction and characterization of chitin and chitosan from blue crab and synthesis of chitosan cryogel scaffolds. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, *3*(3), 131–144.
- Chairunnisa, P. S., & Wardhana, Y. W. (2016). Karakterisasi Kristal Bahan Padat Aktif Farmasi. *Farmaka*, *14*(1), 17–32.
- De Rosa, I. M., Iannoni, A., Kenny, J. M., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F., & Terenzi, A. (2011). Poly (lactic acid)/Phormium tenax composites: Morphology and thermo-mechanical behavior. *Polymer Composites*, *32*(9), 1362–1368.
- Hardiningtyas, S. D., Bahri, D. F., & Suptijah, P. (2022). Antimicrobial Activity of Nanochitosan Shrimp Shell as a Hands Sanitizer. *Journal of Marine and Coastal Science*, *11*(1), 1. <https://doi.org/10.20473/jmcs.v11i1.33821>

- Hariyanto, Y. A., Taufiq, A., & Soontaranon, S. (2019). Investigation on the three-dimensional nanostructure and the optical properties of hydroxyapatite/magnetite nanocomposites prepared from natural resources. *Journal of the Korean Physical Society*, 75, 708–715.
- Mashuni, M., Natsir, M., Lestari, W. M., Hamid, F. H., & Jahiding, M. (2021). Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Kepiting Bakau (*Scylla serrata*) dengan Metode Microwave sebagai Bahan Dasar Kapsul Obat. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 17(1), 74. <https://doi.org/10.20961/alchemy.17.1.42038.74-82>
- Mursal, I. L. P. (2017). Pengaruh variasi suhu demineralisasi terhadap nilai rendemen dan morfologi permukaan pada hasil sintesis kitosan dari limbah tulang cumi. *Pharma Xplore: Jurnal Sains Dan Ilmu Farmasi*, 2(2).
- Ngatijo, N., Bemis, R., & Ihsan, M. (2021). Nanofikasi fraksi tanah gambut untuk modifikator nanomagnetit/ah-kitosan sebagai kandidat penanggulangan pencemaran zat warna. *CHEMPUBLISH JOURNAL*, 5(2), 140–150.
- Nurshodiq, M. R. (2022). APLIKASI KITOSAN SEBAGAI ANTIMIKROBA PADA CANGKANG KAPSUL BERBASIS KARAGENAN DARI RUMPUT LAUT *Eucheuma cottonii*. *Inovasi Pembangunan: Jurnal Kelitbangan*, 10(01), 29–43. <https://doi.org/10.35450/jip.v10i01.229>
- Pilon, L., Spricigo, P. C., Miranda, M., de Moura, M. R., Assis, O. B. G., Mattoso, L. H. C., & Ferreira, M. D. (2015). Chitosan nanoparticle coatings reduce microbial growth on fresh-cut apples while not affecting quality attributes. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(2), 440–448.
- Rumengan, I. F., Suptijah, P., Salindeho, N., Wullur, S., & Luntungan, A. H. (2018). *Nanokitosan dari sisik ikan: Aplikasinya sebagai pengemas produk perikanan*. Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Sam Ratulangi.
- Utami, R., Taufiq, A., Sunaryono, S., & Nikmah, A. (2023). *Preliminary studies on magnetite/HA/chitosan nanocomposite: Nanostructure and drug loading characteristics*. 020035. <https://doi.org/10.1063/5.0112185>