

**Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi
Kitosan dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan
Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid**

SKRIPSI

oleh:
SRI EVA LUSIANA
105090201111013



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014**

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi Kitosan
dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan Reaksi
Kitosan dengan Kurkuminoid**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

oleh:

SRI EVA LUSIANA

105090201111013



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

oleh:
SRI EVA LUSIANA
105090201111013

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal.....
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Masruri, M.Si.,Ph.D
NIP. 197310202002121001

Drs. Suratmo, M.Sc
NIP. 196307061990021002

Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Edi Priyo Utomo, MS
NIP. 195712271986031003

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Sri Eva Lusiana
NIM : 105090201111013
Jurusan : Kimia
Penulis Skripsi berjudul :

Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan segala kesadaran.

Malang, Agustus 2014

Yang menyatakan,

(Sri Eva Lusiana)

NIM. 105090201111013

Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah melakukan isolasi kitin dari cangkang rajungan laut Indonesia (*Portunus pelagicus*) dan mempelajari konversinya menjadi kitosan yang dipercepat dengan ultrasonikasi. Selain itu juga mempelajari reaksi kitosan dengan kurkuminoid hasil isolasi dari kunyit (*Curcuma longa* Linn). Stabilitas produk dilakukan dalam kondisi asam dan basa. Kitin hasil isolasi berupa serbuk berwarna putih kecoklatan yaitu sebesar 89,71%. Selain itu, konversi optimum kitin menjadi kitosan diperoleh dengan menggunakan NaOH 70% dan diultrasonikasi selama 8 jam. Nilai derajat deasetilasi (DD) kitosan yaitu 97,60%. Sedangkan reaksi kitosan dan kurkuminoid menghasilkan produk imina dan produk ini sangat sensitif terhadap asam dan basa.

Kata kunci: rajungan (*Portunus pelagicus*), kitosan, ultrasonikasi, derajat deasetilasi, imina

Study of Ultrasonication to Accelerate Processing of Isolation Chitosan From Crab Shells (*Portunus pelagicus*) and Reaction Chitosan with Curcuminoid

ABSTRACT

This research aimed to isolate chitin from Indonesian marine crab shell (*Portunus pelagicus*) and study of its conversion to chitosan accelerated by ultrasonication. It also studied the reaction of the resulted chitosan with curcuminoids isolated from turmeric rhizome (*Curcuma longa* Linn). Including the performing reaction under acidic and basic condition. The result shows that the chitin from Indonesian marine crab shell (*P. pelagicus*) was isolated as a brownish-white powder in 89,71% yield. Moreover, its optimum conversion to chitosan was achieved using 70% of sodium hydroxide under ultrasonication for 8 hour. The value of deacetylation degree (DD) of resulted chitosan was 97,60%. Meanwhilst its reaction with curcuminoid provided an imine product. This product indicates very sensitive toward an acidic and basic conditions.

Keywords: crab shell (*Portunus pelagicus*), chitosan, ultrasonication, deacetylation degree, imine

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi yang berjudul **“Studi Ultrasonikasi dalam Mempercepat Proses Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) dan Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid”**.

Penyusunan skripsi ini tidak akan dapat terselesaikan dengan baik tanpa bantuan dan kerjasama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan terimakasih kepada:

1. Masruri, M.Si., Ph.D selaku Pembimbing I, dan Drs. Suratmo, M.Sc., selaku Dosen Pembimbing II, atas segala kesabaran dan perhatian dalam membimbing dan mengarahkan penulis.
2. Dr. Elvina Dhiaul Iftitah, S.Si, M.Si dan Dr. Atikah, Apt., M.Si, selaku dosen Penasehat Akademik atas segala nasehat dan pengarahan yang diberikan kepada penulis.
3. Lukman Hakim, S.Si.,M.Sc.,Dr.Sc, selaku dosen Penguji Tugas Akhir atas telaah dan saran kepada penulis.
4. Ketua Jurusan Kimia, staf pengajar, karyawan dan laboran di Jurusan Kimia atas segala fasilitas dan bantuan yang diberikan kepada penulis.
5. Kedua orang tua dan keluarga besar yang selalu mendoakan dan memberikan kasih sayang, semangat, serta motivasi hingga terselesainya skripsi ini.
6. Sahabat, teman-teman kimia 2010, dan semua pihak yang telah memberikan semangat, doa dan membantu tersusunnya skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan masukan, kritik dan saran yang membangun. Penulis juga berharap skripsi ini dapat bermanfaat dan menambah wawasan bagi pembacanya.

Malang, Agustus 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Kunyit	5
2.2 Kurkuminoid	5
2.3 Rajungan	6
2.4 Kitosan	7
2.5 Reaksi Pembentukan Imina	8
2.6 Ultrasonikasi	9
2.7 Spektrofotometri FTIR	9
2.8 Spektrofotometri UV-Vis	10
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	11
3.2 Sampel dan Bahan Penelitian	11
3.3 Alat Penelitian	11
3.4 Tahapan Penelitian	12
3.5 Prosedur Kerja	12
3.5.1 Isolasi kurkuminoid dari kunyit	12
3.5.2 Isolasi kitosan dari cangkang rajungan	13
3.5.2.1 Preparasi cangkang rajungan	13
3.5.2.2 Demineralisasi	13

3.5.2.3 Deproteinasi	13
3.5.2.4 Depigmentasi	14
3.5.2.5 Deasetilasi kitin	14
3.5.2.5.1 Variasi konsentrasi NaOH	14
3.5.2.5.2 Variasi lama reaksi deasetilasi	14
3.5.2.6 Penentuan derajat deasetilasi kitosan	15
3.5.2.7 Penentuan persen kadar air	15
3.5.3 Reaksi substitusi nukleofilik kitosan-kurkuminoid	16
3.5.3.1 Variasi rasio kitosan-kurkuminoid	16
3.5.4 Stabilitas produk kurkuminoid-kitosan	16
3.5.5 Identifikasi dengan FTIR	17
3.5.6 Identifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis	17
3.6 Analisa Data	17
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Isolasi Kurkuminoid dari Kunyit (<i>C. longa</i> Linn)	18
4.2 Isolasi Kitin dari Cangkang Rajungan (<i>P. pelagicus</i>)	20
4.3 Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan	24
4.3.1 Optimalisasi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH	25
4.3.2 Optimalisasi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan variasi lama reaksi deasetilasi	28
4.4 Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid	32
4.4.1 Variasi rasio kitosan dan kurkuminoid	32
4.4.2 Stabilitas produk imina kitosan-kurkuminoid dalam kondisi asam dan basa	36
4.5 Mekanisme reaksi pembentukan imina kitosan-kurkuminoid	38
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	40
5.2 Saran	40
DAFTAR PUSTAKA	41
LAMPIRAN	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1:	Struktur senyawa kurkuminoid.....	6
Gambar 2.2:	Rajungan <i>P. pelagicus</i> dan <i>P. Sanguinolentus</i>	7
Gambar 2.3:	Struktur kitin dan kitosan	8
Gambar 2.4:	Mekanisme pembentukan imina	8
Gambar 4.1:	Spektra UV-Vis kurkuminoid hasil isolasi dalam pelarut etanol	19
Gambar 4.2:	Spektra FTIR sampel kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit (<i>C. longa</i> Linn).....	20
Gambar 4.3:	Reaksi demineralisasi pada tahapan isolasi kitin dari cangkang rajungan (<i>P. pelagicus</i>)	21
Gambar 4.4:	Reaksi pada tahapan deproteinasi kitin.....	22
Gambar 4.5:	Spektra FTIR kitin hasil isolasi dari rajungan (<i>P. pelagicus</i>).....	23
Gambar 4.6:	Skema reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan menggunakan basa NaOH.....	24
Gambar 4.7:	Grafik hasil perhitungan derajat deasetilasi kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH.....	26
Gambar 4.8:	Spektra FTIR kitosan hasil deasetilasi kitin dengan konsentrasi NaOH 70%	27
Gambar 4.9:	Grafik hubungan lama reaksi deasetilasi kitin terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan	29
Gambar 4.10:	Spektra FTIR kitosan hasil deasetilasi kitin dengan lama reaksi 8 jam	30
Gambar 4.11:	Spektra FTIR dari kitosan hasil isolasi dan produk reaksi kitosan- kurkuminoid.....	33
Gambar 4.12:	Skema reaksi pembentukan produk imina kitosan-kurkuminoid.....	33
Gambar 4.13:	Grafik hubungan derajat substitusi (DS) kurkuminoid pada struktur kitosan dari hasil reaksi pada variasi rasio kitosan-kurkuminoid	34
Gambar 4.14:	Grafik nilai absorbansi kurkuminoid sisa pada reaksi kitosan-kurkuminoid pada berbagai rasio ...	35
Gambar 4.15:	Spektra UV-Vis kurkuminoid sisa pada reaksi kitosan-kurkuminoid di berbagai rasio	36

Gambar 4.16: Grafik pengaruh lama reaksi dengan nilai absorbansi kurkuminoid yang terlepas dalam suasana asam dari produk imina 37

Gambar 4.17: Grafik pengaruh lama reaksi dengan nilai absorbansi kurkuminoid yang terlepas dalam suasana basa dari produk imina 37

Gambar 4.18: Mekanisme reaksi pembentukan produk imina kitosan-kurkuminoid..... 38

Gambar 4.19: Perkiraan struktur produk imina kitosan-kurkuminoid..... 39



DAFTAR TABEL

Tabel 4.1:	Rendemen kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit (<i>C. longa</i> Linn) segar	18
Tabel 4.2:	Hasil analisis <i>retardation factor</i> (R_t) kurkuminoid hasil isolasi menggunakan KLT	18
Tabel 4.3:	Data spektra FTIR kitin hasil isolasi dan literatur	23
Tabel 4.4:	Data rendemen kitosan hasil optimalisasi konsentrasi NaOH	25
Tabel 4.5:	Data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (<i>P. pelagicus</i>) dengan variasi konsentrasi NaOH.....	27
Tabel 4.6:	Data rendemen kitosan hasil optimalisasi lama reaksi	28
Tabel 4.7:	Data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (<i>P. pelagicus</i>) dalam berbagai lama reaksi deasetilasi	31
Tabel 4.8:	Data rendemen hasil reaksi kitosan-kurkuminoid variasi rasio.....	32

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Skema Kerja	49
A.1	Diagram Alir Penelitian	49
A.2	Isolasi Senyawa Kurkuminoid dari Kunyit (<i>C. Longa</i> Linn)	50
A.3	Isolasi Kitin dan Kitosan dari Cangkang Rajungan (<i>P.pelagicus</i>)	51
A.3.1	Preparasi cangkang rajungan	51
A.3.2	Demineralisasi	51
A.3.3	Deproteinasi	52
A.3.4	Depigmentasi	53
A.3.5	Deasetilasi kitin	54
A.3.5.1	Variasi konsentrasi NaOH	54
A.3.5.2	Variasi lama reaksi deasetilasi	55
A.3.6	Penentuan nilai derajat deasetilasi (DD)	55
A.4	Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid	56
A.4.1	Variasi rasio kitosan dengan kurkuminoid	56
A.4.2	Variasi lama reaksi kitosan dengan kurkuminoid	57
Lampiran B.	Tabel Perlakuan Reaksi Kitosan-Kurkuminoid ..	58
B.1	Variasi Rasio Kitosan-Kurkuminoid dengan Ultrasonikasi	58
B.2	Variasi Waktu Ultrasonikasi Reaksi Kitosan- Kurkuminoid	58
Lampiran C.	Tabel Data Hasil Penelitian	58
C.1	Rendemen Hasil Reaksi Deasetilasi	58
C.1.1	Variasi konsentrasi NaOH	58
C.1.2	Variasi lama reaksi deasetilasi	58
C.2	Nilai Derajat Deasetilasi Kitosan	59
C.2.1	Variasi konsentrasi NaOH	59
C.2.2	Variasi lama reaksi deasetilasi	59
C.3	Rendemen Hasil Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid	59
C.3.1	Variasi rasio	59
C.3.2	Variasi lama reaksi dalam suasana asam (1:2) ..	60
C.3.3	Variasi lama reaksi dalam suasana basa (1:2)	60

	C.4	Nilai Derajat Substitusi Kitosan-Kurkuminoid Variasi Rasio	60
Lampiran D.		Perhitungan	61
	D.1	Rendemen Hasil Isolasi Kurkuminoid	61
	D.2	Rendemen Hasil Isolasi Kitin	61
	D.3	Perhitungan Derajat Deasetilasi	62
	D.4	Perhitungan Kadar Air	62
	D.5	Perhitungan Preparasi Larutan	63
	D.5.1	Pembuatan larutan induk kurkuminoid 500 ppm	63
	D.5.2	Pembuatan larutan kurva baku	63
Lampiran E.		Kurva Baku Kurkuminoid	65
	E.1	Pembuatan Kurva Baku Kurkuminoid	65
	E.1.1	Kurva baku kurkuminoid	65
Lampiran F.		Spektra Senyawa Hasil Karakterisasi	67
	F.1	Hasil Karakterisasi KLT Kurkuminoid	67
	F.2	Spektra FTIR Kitosan Variasi Konsentrasi NaOH	67
	F.2.1	Spektra FTIR kitosan NaOH 50%	67
	F.2.2	Spektra FTIR kitosan NaOH 60%	68
	F.3	Spektra FTIR Kitosan Variasi Lama Reaksi Deasetilasi	68
	F.3.1	Spektra FTIR kitosan 2 jam	68
	F.3.2	Spektra FTIR kitosan 4 jam	69
	F.4	Spektra FTIR Hasil Reaksi Kitosan-Kurkuminoid Variasi Rasio	69
	F.4.1	Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:1)	69
	F.4.2	Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:2)	70
	F.4.3	Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:4)	70
Lampiran G.		Dokumentasi Penelitian	71
	G.1	Isolasi Kurkuminoid dari Rimpang Kunyit	71
	G.1.1	Penambahan asam dan basa	71
	G.1.2	Ekstraksi dengan n-heksana	71
	G.1.3	Kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit ..	71
	G.2	Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan	72
	G.2.1	Preparasi cangkang rajungan	72
	G.2.2	Demineralisasi	72
	G.2.3	Deproteinasi	72

G.2.4 Depigmentasi	73
G.2.5 Deasetilasi kitin	73
G.3 Hasil Reaksi Kitosan-Kurkuminoid	73
G.3.1 Variasi rasio kitosan-kurkuminoid	73
G.3.2 Variasi lama reaksi dalam suasana asam	74
G.3.3 Variasi lama reaksi dalam suasana basa	74

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kitosan merupakan senyawa polimer yang tersusun atas struktur monomer glukosamin, yakni molekul glukosa yang pada bagian C2 mengikat gugus amino ($-NH_2$) [1]. Keberadaan gugus amino ini dapat dimanfaatkan sebagai nukleofil untuk reaksi-reaksi substitusi nukleofilik [2]. Salah satu sumber kitosan di alam adalah kulit udang [3], kepiting [4], dan termasuk didalamnya rajungan (*Portunus pelagicus*) [5]. Di Indonesia, rajungan ini banyak dibudidayakan nelayan dan sebagian besar produk olahannya adalah makanan dari bagian dagingnya, sehingga menyisakan limbah yang cukup besar dari bagian cangkangnya. Srijanto [6] melaporkan, bahwa berat cangkang rajungan berkisar antara 40-60% dari berat total rajungan. Sehingga rata-rata limbah cangkang ini dapat mencapai 30.000-40.000 ton per tahunnya. Lebih lanjut, limbah cangkang rajungan ini mengandung kitin antara 20-30%. Sehingga berpotensi sebagai sumber kitin.

Salah satu upaya pemanfaatan limbah cangkang rajungan ini adalah menggunakan kitin sebagai sumber kitosan. Kitosan dapat diperoleh melalui proses reaksi deasetilasi. Untuk mengukur kualitas kitosan salah satunya ditentukan dengan melihat nilai derajat deasetilasi, yang juga sekaligus menunjukkan tingkat kelarutannya. Nilai derajat deasetilasi tergantung pada bahan dasar, kondisi proses reaksi deasetilasi pada larutan alkali (NaOH), suhu dan waktu [7].

Penelitian terkait kitosan dari berbagai sumber hewan telah banyak dilakukan. Yen dkk, mengisolasi kitosan dari cangkang kepiting asal China [8]. Nilai derajat deasetilasi (DD) kitosan meningkat dengan meningkatnya lama reaksi. Proses deasetilasi kitin menjadi kitosan yang dilakukan pada suhu 105 °C menggunakan NaOH 40% dengan variasi lama reaksi deasetilasi yaitu 60, 90, dan 120 menit. Proses ini menghasilkan kitosan dengan nilai DD berturut-turut sebesar 83,3%; 88,4%; dan 93,3%. Rahayu dan Purnavita [9] menunjukkan bahwa proses deasetilasi kitin menjadi kitosan dari cangkang rajungan yang dilakukan menggunakan konsentrasi NaOH 50% pada suhu 100 °C dengan variasi lama reaksi

deasetilasi yaitu 30, 60, 90 dan 120 menit mampu meningkatkan nilai DD kitosan berturut-turut sebesar 71,72%; 72,64%; 67,45% dan 73,02%.

Berdasarkan penelitian Yen dkk, [8] serta Rahayu dan Purnavita [9], penelitian ini ditujukan untuk mendapatkan kitosan dengan sumber cangkang rajungan lokal asal Probolinggo yang mempunyai nilai DD yang lebih tinggi. Proses reaksi deasetilasi diusulkan dengan waktu yang lebih lama dan konsentrasi basa yang lebih tinggi. Reaksi diusulkan dengan bantuan ultrasonikasi (energi ultrasonik), dimana dari beberapa literatur melaporkan bahwa metode ultrasonikasi (*Organic Reaction Assisted by Ultrasonication*) dapat memperbaiki kondisi reaksi dan mempercepat laju reaksi [10].

Disisi lain, Indonesia juga merupakan penghasil kurkuminoid dari rimpang kunyit (*Curcuma longa*) [11,12]. Produksi pada 2012 mencapai 96.979 ton [12]. Jawa Timur sendiri menyumbang sekitar 22.031 ton dengan luas lahan mencapai 16.043.917 m². Secara tradisional, masyarakat menanam kunyit sebagai sumber bahan pewarna, bumbu masakan, penyedap makanan, dan obat-obatan tradisional. Kunyit (*C. longa*) mengandung senyawa kurkuminoid sekitar 4-6% [13]. Dilaporkan beberapa penelitian bahwa senyawa ini memiliki bioaktivitas sebagai anti-bakteri, anti-inflamasi, anti-oksidan, anti-mutagenik atau anti-kanker, dan mempercepat penyembuhan luka [14-16].

Hasil penelitian sebelumnya oleh Eva dkk, terkait modifikasi senyawa kurkuminoid hasil isolasi dari kunyit (*Curcuma longa*) ada kendala dalam proses esterifikasi gugus fenolik dengan asam karboksilat [17]. Problem yang hampir sama juga dilaporkan oleh Singh dkk, [18]. Ada kecenderungan terhambatnya reaksi esterifikasi gugus fenolik pada kurkuminoid memberikan persen hasil rendah, bahkan reaksi tidak bisa berlangsung meskipun halida asam yang digunakan. Gugus di-ke-ton pada struktur kurkuminoid yang mempunyai hidrogen- α lebih reaktif dan sangat peka terhadap katalis asam maupun basa dibanding gugus fenoliknya. Sehingga produk esterifikasi sangat sulit terbentuk. Penelitian ini mencoba mempelajari reaksi antara gugus karbonil (C=O) dari kurkuminoid dengan gugus amino (-NH₂) dari kitosan yang harapannya dapat berfungsi sebagai *protecting group* pada gugus di-ke-ton dengan cara membentuk senyawa imina (-C=N-) dan ataupun enamina (-C=C-N).

Penelitian sejenis yang pernah dilaporkan terkait reaksi kurkuminoid dengan polimer dilaporkan oleh Huadong dkk [19], dengan melakukan penelitian terkait polimer-kurkuminoid yang memiliki aktivitas anti-tumor, meningkatkan kelarutan dan stabilitasnya sebagai obat. Kumar dkk [20], membuat enkapsulasi kurkuminoid dalam polimer alginat-kitosan-pluronat sebagai *drug-carrier* untuk sel kanker. Sedangkan Yoga [21], membuat nanopartikel kurkumin-dendrimer poliamindoamin (PAMAM) yang mampu memperbaiki kelarutan dan stabilitas dari kurkuminoid ini.

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian ini diarahkan untuk mempelajari terkait prosedur isolasi kitosan dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) asal Kabupaten Probolinggo. Termasuk penggunaan ultrasonikasi dalam mempercepat reaksi deasetilasi kitin. Disamping itu juga mempelajari reaksi antara kitosan dengan kurkuminoid dengan bantuan ultrasonikasi, serta mengkaji stabilitas produk kitosan-kurkuminoid dalam suasana asam dan basa.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Bagaimana proses isolasi dan kondisi optimum reaksi deasetilasi kitosan dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) dengan bantuan ultrasonikasi?
2. Bagaimana pengaruh ultrasonikasi terhadap reaksi substitusi kurkuminoid dan kitosan?
3. Bagaimana stabilitas produk reaksi kitosan-kurkuminoid yang dihasilkan dalam suasana asam dan basa?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan perumusan masalah di atas, maka penelitian ini memiliki batasan masalah sebagai berikut:

1. Reaksi deasetilasi kitin dikerjakan dengan bantuan ultrasonikasi dengan variasi lama reaksi 120, 240, dan 480 menit, serta variasi konsentrasi NaOH 50%, 60%, dan 70%.
2. Reaksi kitosan-kurkuminoid dilakukan dengan bantuan ultrasonikasi dalam suasana asam dengan variasi lama reaksi (0, 15, 30, 45 dan 60 menit) dan variasi rasio kitosan-kurkuminoid yaitu 1:1, 1:2, dan 1:4 (b/b).

3. Analisis dan identifikasi kurkuminoid dan kitosan hasil isolasi, serta produk reaksi kitosan-kurkuminoid menggunakan FT-IR dan UV-Vis.

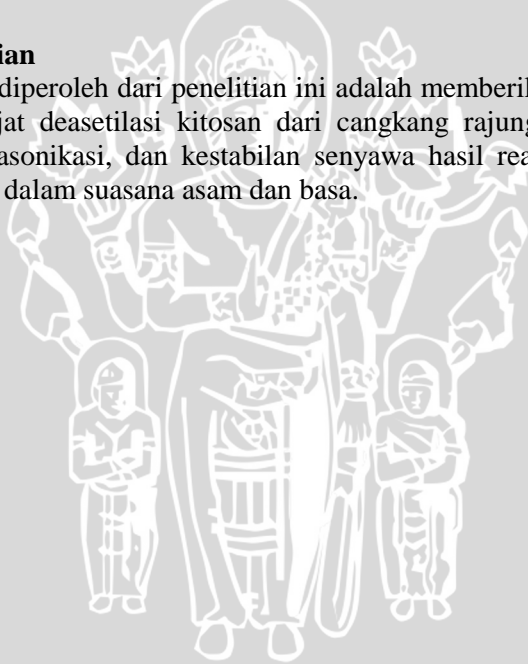
1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengisolasi kitosan dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) dan mempelajari proses deasetilasinya dengan bantuan ultrasonikasi.
2. Mempelajari reaksi antara kitosan dengan kurkuminoid (variasi rasio).
3. Mempelajari kestabilan produk reaksi kitosan dengan kurkuminoid dalam suasana asam dan basa.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah memberikan informasi nilai derajat deasetilasi kitosan dari cangkang rajungan dengan bantuan ultrasonikasi, dan kestabilan senyawa hasil reaksi kitosan-kurkuminoid dalam suasana asam dan basa.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kunyit

Tanaman kunyit merupakan salah satu tanaman rempah dan obat. Habitat asli tanaman ini meliputi wilayah Asia khususnya Asia Tenggara. Tanaman ini dapat hidup dengan baik pada suhu yang berkisar antara 20–30 °C pada daerah dengan curah hujan antara 1500-2000 mm/tahun. Kunyit biasanya memiliki batang non kayu setinggi 1 meter dan memiliki sistem perakaran yang disebut rhizoma atau rimpang [22]. Di Indonesia, kunyit mempunyai nama daerah yang berbeda-beda seperti kunir, kunyir, koneng, temu kuning (Jawa), kunit, kunyit, cahang, dio, kalesiau (Kalimantan), kakunye, kunyet, kuning, kondin, kunyit (Sumatera), kunyik, huni kaungi, wingir, winguru, hingiro (Nusa Tenggara), uinida, kuni, hamu, kolalagu, pagidon, kunyi (Sulawesi), kurlai, lulu malai, unin, kunin, unine (Maluku), rame, kandeifu, nikwai, minguuai, yau (Irian) [23].

Rimpang kunyit mengandung minyak atsiri berkisar 3-5%. Komposisi minyak ini antara lain felandrena, sabinena, sineole, borneol, zingiberena, kurkumena, turmeron, kamfena, kamfor, seskuiterpena, asam kafirilat, asam metoksisinamat, tolilmetil karbinol. Selain itu rimpang kunyit juga mengandung senyawaan fenolik kurkuminoid [24]. Kandungannya dalam kunyit antara 4-6% [13].

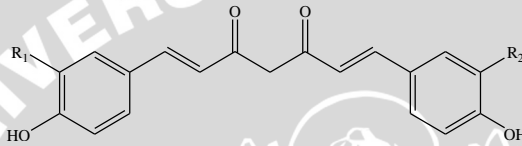
Klasifikasi kunyit menurut Linnaeus dalam [23], selengkapnya adalah sebagai berikut:

Kingdom	: <i>Plantae</i>	Subkelas	: <i>Zingiberales</i>
Divisi	: <i>Spermatophita</i>	Famili	: <i>Zingiberaceae</i>
Subdivisi	: <i>Angiospermae</i>	Genus	: <i>Curcuma</i>
Kelas	: <i>Monocotyledonae</i>	Spesies	: <i>Curcuma longa</i> Linn

2.2 Kurkuminoid

Kurkuminoid merupakan senyawa kimia polifenol yang memberikan pigmen alami berwarna kuning. Senyawa ini terkandung dalam kunyit 4-6% [13]. Struktur senyawaan kurkuminoid terdiri dari tiga senyawa yaitu kurkumin,

bisdemetoksikurkumin dan demetoksikurkumin [25]. Senyawa kurkuminoid sulit larut dalam air, tetapi mudah larut dalam aseton, etanol dan dimetil sulfoksida (DMSO). Selain itu bioavailabilitasnya rendah. Pada kondisi asam ataupun basa akan mudah terhidrolisis dan terdekomposisi saat terkena cahaya, temperatur tinggi atau teroksidasi [13,26]. Kurkuminoid berpotensi sebagai anti-oksidan, anti-inflamasi, anti-mutagenik, anti-kanker dan mempercepat penyembuhan luka [14-16]. Struktur senyawa kurkuminoid dapat digambarkan sebagai berikut dengan modifikasi [27]:



Gambar 2.1: Struktur senyawa kurkuminoid

Nama Senyawa	R ₁	R ₂
Kurkumin (C ₂₁ H ₂₀ O ₆)	OCH ₃	OCH ₃
Demetoksikurkumin (C ₂₀ H ₁₈ O ₅)	H	OCH ₃
Bisdemetoksikurkumin (C ₁₉ H ₁₆ O ₄)	H	H

2.3 Rajungan

Rajungan sebagai hewan laut merupakan salah satu komoditas penting perikanan [28]. Habitat rajungan yaitu daerah pantai berpasir lumpur dan perairan hutan *mangrove* [29]. Rajungan seringkali membenamkan tubuhnya di permukaan pasir dan hanya menonjolkan matanya untuk menunggu ikan dan jenis invertebrata lainnya sebagai sumber makanan [30]. Ada perbedaan antara rajungan jantan dan betina, yaitu rajungan jantan mempunyai ukuran tubuh lebih besar dengan capit yang lebih panjang dibandingkan betina [31]. Rajungan jantan berwarna biru dengan bercak putih terang, mempunyai abdomen sempit dan meruncing ke depan. Sedangkan rajungan betina berwarna hijau kotor dengan bercak putih kotor, mempunyai abdomen melebar dan membulat untuk menyimpan telur [32]. Cangkang rajungan ini dapat dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak. Limbah cangkang rajungan memiliki kandungan protein 30-40%, mineral (CaCO₃) 30-50%, dan kitin 20-30% [6].



(a)



(b)

Gambar 2.2: Rajungan (a) spesies *P. pelagicus* [29], dan (b) spesies *P. sanguinolentus* [32]

Rajungan yang berasal dari daerah Kabupaten Probolinggo termasuk dalam spesies *Portunus pelagicus* yang mempunyai klasifikasi taksonomi sebagai berikut [29]:

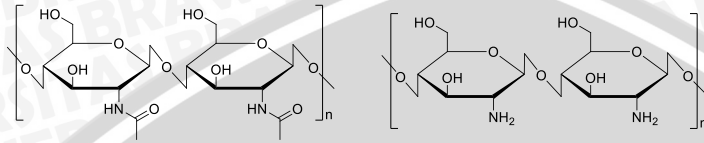
Filum	: <i>Arthropoda</i>	Sub Ordo	: <i>Decapoda</i>
Kelas	: <i>Crustacea</i>	Famili	: <i>Portunidae</i>
Sub Kelas	: <i>Malacostraca</i>	Genus	: <i>Portunus</i>
Ordo	: <i>Eucaridae</i>	Spesies	: <i>Portunus pelagicus</i>

2.4 Kitosan

Kitosan tersusun atas monomernya dengan nama β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranos. Bentuk polimernya merupakan polisakarida rantai lurus yang terhubung melalui ikatan (1-4)- β -glikosidik [1]. Kitosan diperoleh dari proses deasetilasi kitin (bentuk monomernya adalah *N*-asetil-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranos). Sehingga kitin dikenal juga sebagai poli-*N*-asetil-glukosamina, sedangkan kitosan merupakan produk dari kitin yang terdeasetilasi pada gugus aminonya [34]. Gugus amino pada kitosan merupakan amino bebas yang mengikat dua atom H (-NH₂), sehingga dapat mengalami protonasi pada pH asam [35]. Kitin memiliki kandungan nitrogen total kurang dari 7%, sedangkan kitosan total nitrogennya lebih dari 7% dengan derajat deasetilasi diatas 75% [36]. Kitosan dapat larut dalam pelarut asam seperti asam asetat dan asam format [37].

Kitosan dan juga kitin juga dikenal sebagai biopolimer alam yang bersifat *biocompatible*, *biodegradable*, non-toksik. Sumber kitosan (kitin) banyak terkandung dalam organisme meliputi eksoskeleton dari *Crustacea* seperti pada kepiting, udang, lobster, kerang, tiram, cumi-cumi dan jamur [1]. Kitosan banyak digunakan dibidang pertanian, pengolahan limbah, industri minuman dan

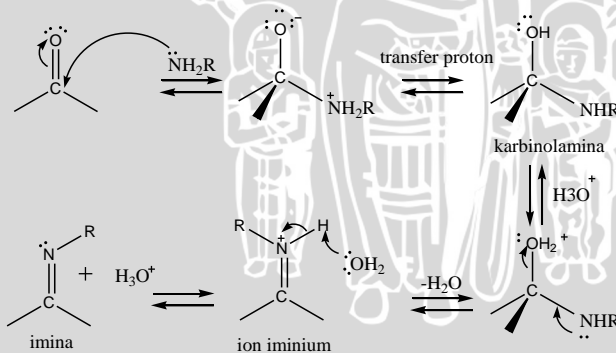
makanan, kosmetika dan farmasi [34]. Struktur senyawa kitin dan kitosan disajikan pada Gambar 2.3 [37].



Gambar 2.3: Struktur kitin (kiri) dan kitosan (kanan)

2.5 Reaksi Pembentukan Imina

Struktur kitosan berupa polimer dari senyawa glukosamina. Pada bagian C2 mengikat gugus amino ($-NH_2$) [1]. Gugus ini merupakan nukleofil atau basa Lewis yang dapat menyumbangkan pasangan elektron bebasnya untuk menyerang atom karbon pada gugus fungsi karbonil ($C=O$) yang lebih elektrofilik dari kurkuminoid. Penataan lebih lanjut dari reaksi ini akan mengeliminasi atom oksigen dari gugus karbonil yang lepas sebagai OH atau H_2O . Sehingga akan dihasilkan gugus baru amino dari kitosan dengan karbon dari karbonil kurkuminoid ($-C=N-$) yang berupa ikatan rangkap atau disebut sebagai gugus imina. Berikut mekanisme pembentukan imina ditunjukkan pada Gambar 2.4 [2]:



Gambar 2.4: Mekanisme pembentukan imina

Pembentukan senyawa imina bersifat reversibel. Pada kondisi asam akan melibatkan protonasi oksigen pada karbonil, dilanjutkan dengan penyerangan gugus amino kitosan pada karbon gugus karbonil. Proses ini diikuti oleh transfer proton dari nitrogen ke oksigen untuk menghasilkan karbinolamin. Protonasi oksigen karbinolamin oleh asam mengubah hidroksil menjadi 'leaving group' yang lebih baik dan melepaskan air sehingga akan menghasilkan imina.

2.6 Ultrasonikasi

Ultrasonik merupakan daerah gelombang bunyi yang mempunyai frekuensi diluar kemampuan pendengaran manusia. Gelombang ini mempunyai frekuensi dari 20 kHz hingga 18 MHz. Ultrasonikasi merupakan proses pemberian perlakuan pada daerah gelombang ultrasonik dengan bantuan alat ultrasonikator. Alat ini bekerja dengan memberikan getaran pada frekuensi tersebut yang dihasilkan oleh energi listrik dengan kekuatan tinggi [38].

Teknik ultrasonikasi merupakan metode sederhana yang banyak digunakan dalam sintesis organik (*Ultrasonication-Assisted Organic Reaction*). Metode ini dapat meningkatkan hasil reaksi dalam sintesis, memperbaiki kondisi reaksi dan mampu mempercepat laju reaksi karena adanya kavitas akustik, serta dapat meningkatkan selektivitas reaksi [10,39]. Pada penelitian Safaei-Ghomi dan Ghasemzadeh [40], dilaporkan bahwa ultrasonikasi dalam sintesis reaksi organik mempercepat reaksi dan meningkatkan hasil hingga 20-30%. Tanpa perlakuan ultrasonikasi, persen hasil reaksi senyawa turunan *pyrimidine-2-thione* sebesar 65% dalam waktu reaksi 5,5 jam. Sedangkan dengan bantuan ultrasonikasi, persen hasil meningkat menjadi 82% dengan waktu yang lebih cepat menjadi 20 menit.

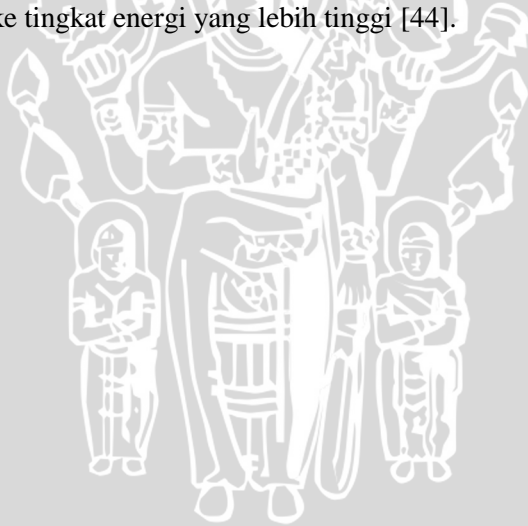
2.7 Spektrofotometri FTIR

Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR) merupakan metode analisa kuantitatif dan kualitatif untuk mengidentifikasi gugus fungsional yang terdapat dalam suatu sampel, baik senyawa organik maupun anorganik [41]. Spektrofotometri inframerah dapat digunakan untuk mengetahui informasi struktur suatu senyawa organik dengan membandingkan

daerah sidik jarinya. Di dalam spektroskopi inframerah, seringkali frekuensi dinyatakan dalam bentuk bilangan gelombang. Rentang bilangan gelombang pada spektroskopi inframerah adalah antara 4600 cm^{-1} hingga 400 cm^{-1} . Radiasi inframerah akan menghasilkan energi yang menyebabkan terjadinya vibrasi atau getaran pada molekul. Semakin kuat suatu ikatan, makin besar energi yang dibutuhkan untuk meregangkan ikatan tersebut. Frekuensi vibrasi berbanding terbalik dengan massa atom sehingga vibrasi atom yang lebih berat terjadi pada frekuensi yang lebih rendah [42-43].

2.8 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Visibel merupakan pengukuran absorbansi energi cahaya oleh sistem kimia pada panjang gelombang antara 200-800 nm. Spektrum absorpsi ultraviolet meliputi daerah ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm). Penyerapan sinar tampak atau ultraviolet oleh suatu molekul dapat menyebabkan eksitasi elektron dalam orbital molekul tersebut dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi [44].



BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan mulai bulan Pebruari hingga Juni 2014, dan dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik dan UPT instrumentasi Jurusan Kimia serta Laboratorium Taksonomi Hewan Jurusan Biologi Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya.

3.2 Sampel dan Bahan Penelitian

Sampel penelitian berupa cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) diperoleh dari hasil produksi Petani Nelayan di Desa Banjar Sari, Kecamatan Sumberasih, Kabupaten Probolinggo. Taksonomi sampel hewan dari cangkang rajungan ini selanjutnya dianalisis taksonominya di Laboratorium Taksonomi Hewan, Jurusan Biologi FMIPA Universitas Brawijaya oleh Amin S. Leksono, Ph.D. Sedangkan sampel rimpang kunyit (*C. longa*) diperoleh dari Pasar Tradisional Dinoyo di Malang.

Bahan kimia yang digunakan antara lain asam asetat glasial (Smart Lab), aseton (Smart Lab), natrium hidroksida (Bratachem), diklorometana (Bratachem), n-heksana (Bratachem), asam klorida (Merck), *pre-coated* KLT (Merck), etanol (Bratachem), magnesium sulfat anhidrat (Bratachem), natrium sulfat anhidrat (Smart Lab), pH indikator, kertas Whatman No.1 dan kertas saring.

3.3 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan antara lain spektrofotometer inframerah (Shimadzu FTIR-8400S), ultrasonikator (Branson 2210), spektrofotometer UV-Vis (1601 SHIMADZU), *hotplate stirrer*, pompa vakum, seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, *magnetic stirrer*, ayakan 50 dan 60 mesh, oven (MEMMERT), *rotary evaporator vacuum*, corong buchner, mortar, neraca analitik (Ohaus Pioneer PA214), dan desikator.

3.4 Tahapan Penelitian

Tahapan kerja pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Isolasi kurkuminoid dari kunyit dan karakterisasi kurkuminoid dengan FTIR
2. Isolasi kitosan dari cangkang rajungan yang meliputi (a). studi pengaruh variasi konsentrasi NaOH pada deasetilasi kitin (50%, 60%, 70%) dengan bantuan ultrasonikasi, serta (b). studi pengaruh lama reaksi deasetilasi (0, 120, 240 dan 480 menit) dengan bantuan ultrasonikasi. Termasuk didalamnya adalah melakukan karakterisasi kitosan dengan FTIR.
3. Reaksi substitusi kurkuminoid dan kitosan yang meliputi (a) studi pengaruh rasio kitosan dengan kurkuminoid (1:1, 1:2, 1:4) dengan bantuan ultrasonikasi, dan (b) studi pengaruh lama ultrasonikasi (0, 15, 30, 60 menit) pada reaksi kitosan dengan kurkuminoid. Termasuk didalamnya adalah tahapan karakterisasi produk reaksi kurkuminoid dan kitosan.
4. Mempelajari kestabilan produk kurkuminoid-kitosan pada kondisi asam dan basa yang diberi perlakuan ultrasonikasi.

3.5 Prosedur Kerja

3.5.1 Isolasi kurkuminoid dari kunyit

Prosedur ini dilakukan berdasarkan penelitian yang dilakukan Jaggi, dkk [45] dengan sedikit modifikasi. Rimpang kunyit sebanyak 3 kg dicuci hingga bersih dan dikupas. Kemudian dihaluskan menggunakan blender. Sebanyak 100 gram kunyit basah dimasukkan ke dalam gelas kimia 500 mL dan ditambahkan dengan aquades. Kemudian ditambahkan larutan natrium hidroksida 4% hingga mencapai pH 10-11. Dilakukan pengadukan dengan *stirrer* selama 15 menit dan disaring dengan menggunakan corong buchner. Filtrat yang diperoleh ditambahkan asam asetat sedikit demi sedikit hingga terbentuk endapan kurkumin berwarna kuning dengan pH antara 4-6. Kemudian diekstraksi dengan menggunakan n-heksan, dan dilakukan evaporasi dengan *rotary evaporator vacuum*.

3.5.2 Isolasi kitosan dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*)

3.5.2.1 Preparasi cangkang rajungan

Preparasi cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) yaitu cangkang rajungan dicuci hingga bersih dan dikeringkan di bawah sinar matahari langsung selama ± 7 hari hingga benar-benar kering. Cangkang rajungan yang telah kering dihaluskan dengan mortar, kemudian diayak menggunakan ayakan 50 mesh.

Prosedur isolasi kitosan dari cangkang rajungan dikerjakan berdasarkan penelitian Yen, dkk [8], Felicity, dkk [46], Weska dan Moura [47] dengan sedikit modifikasi yang meliputi demineralisasi, deproteinasi, depigmentasi dan deasetilasi.

3.5.2.2 Demineralisasi

Sebanyak 50 gram serbuk cangkang rajungan ditambahkan 200 mL asam klorida 2 N pada temperatur kamar. Kemudian dilakukan pengadukan dengan *stirrer* selama 24 jam. Setelah itu, campuran disaring dengan menggunakan kertas saring. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan.

3.5.2.3 Deproteinasi

Sebanyak 8 gram serbuk cangkang rajungan yang diperoleh dari proses demineralisasi, dimasukkan ke dalam labu leher tiga 100 mL. Kemudian ditambahkan sebanyak 80 mL natrium hidoksida 4% dan dipanaskan dengan metode refluks pada temperatur 100 °C selama 12 jam, sambil dilakukan pengadukan dengan *stirrer*. Setelah itu, hasil refluks yang diperoleh dipisahkan antara endapan dan filtrat dengan menggunakan kertas saring. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan.

3.5.2.4 Depigmentasi

Serbuk cangkang rajungan yang diperoleh dari proses demineralisasi dan deproteinasi, ditimbang sebanyak 7 gram dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL. Kemudian ditambahkan 70 mL etanol 96% dan disaring dengan menggunakan kertas saring. Setelah itu, padatan dicuci kembali dengan aquades panas : aseton masing-masing 70 mL sebanyak 2 kali pencucian. Kemudian dilakukan penyaringan kembali dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan.

3.5.2.5 Deasetilasi kitin

3.5.2.5.1 Variasi konsentrasi NaOH

Sebanyak 4 gram kitin dimasukkan dalam botol 150 mL dan ditambah 80 mL larutan natrium hidroksida 50%. Kemudian dilakukan reaksi deasetilasi kitin dengan bantuan ultrasonikasi selama 60 menit. Hasil reaksi deasetilasi disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan. Produk kitosan dianalisis dengan spektrofotometer FTIR dan dihitung nilai derajat deasetilasinya. Prosedur yang sama dengan diatas dikerjakan, namun dengan variasi konsentrasi natrium hidroksida 60% dan 70%.

3.5.2.5.2 Variasi lama reaksi deasetilasi

Sebanyak 4 gram kitin dimasukkan dalam botol 150 mL dan ditambah 80 mL larutan natrium hidroksida 70%. Kemudian dilakukan reaksi deasetilasi kitin dengan bantuan ultrasonikasi selama 2 jam. Hasil reaksi deasetilasi disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh massa konstan. Produk kitosan dianalisis dengan spektrofotometer FTIR dan dihitung nilai derajat deasetilasinya. Prosedur yang sama dengan diatas dikerjakan, namun dengan variasi lama reaksi deasetilasi yaitu, 4 dan 8 jam.

3.5.2.6 Penentuan derajat deasetilasi kitosan

Kitosan dicampur secara homogen dengan kalium bromida (1:1000). Dihaluskan, campuran dan dibuat sebagai pellet kalium bromida, kemudian dianalisis menggunakan FTIR. Absorbansi pada panjang gelombang 1655-3450 cm^{-1} digunakan untuk menghitung derajat deasetilasi dengan persamaan [48]:

$$\% \text{ DD} = 1 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\% \quad (3.1)$$

dimana A_{1655} adalah nilai absorbansi pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1} , sedangkan A_{3450} adalah nilai absorbansi pada bilangan gelombang 3450 cm^{-1} . Nilai 1,33 adalah tetapan yang diperoleh dari perbandingan A_{1655}/A_{3450} untuk kitosan dengan asetilasi penuh.

3.5.2.7 Penentuan persen kadar air

Cawan dikeringkan dalam oven pada temperatur 105 °C selama 15 menit. Kemudian didinginkan dalam desikator selama 10 menit dan ditimbang dengan neraca analitik (B1). Ditimbang sebanyak 5 gram sampel dan dimasukkan dalam cawan (B2), kemudian dioven pada suhu 105 °C selama 3 jam. Setelah itu, cawan yang berisi sampel didinginkan dalam desikator, dan ditimbang (B3). Cawan berisi sampel dioven kembali selama 1 jam, didinginkan dalam desikator, dan ditimbang kembali. Dilakukan pengulangan proses pengeringan ini hingga diperoleh berat konstan. Kadar air dihitung berdasarkan persamaan dibawah [49]:

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B_2 - B_3}{B_2 - B_1} \times 100\% \quad (3.2)$$

dimana B1 adalah massa cawan kosong (g), B2 adalah massa cawan dan sampel awal, sedangkan B3 adalah massa cawan dan sampel yang telah dikeringkan.

3.5.3 Reaksi substitusi nukleofilik kitosan-kurkuminoid

3.5.3.1 Variasi rasio kitosan-kurkuminoid

Prosedur ini dilakukan berdasarkan penelitian Feroz, dkk [50] dengan sedikit modifikasi. Kitosan 20 mg dilarutkan dalam sedikit aquades, kemudian dicampurkan dengan kurkuminoid yang telah dilarutkan dalam etanol 96% yaitu 0,5 mL, 1 mL dan 2 mL. Dilakukan variasi rasio kitosan dan kurkuminoid (b/b) 1:1, 1:2, dan 1:4 dalam botol 10 mL. Kemudian dilakukan ultrasonikasi pada temperatur ruang, selama 60 menit. Campuran yang diperoleh disaring menggunakan kertas saring. Setelah itu, padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C, didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga diperoleh berat konstan.

Penentuan nilai derajat substitusi (DS) dapat dilakukan dari analisis data spektra FT-IR dengan persamaan [49]:

$$DS = \frac{0,76 \times A_{CO}}{A_{OH}} \quad (3.3)$$

dimana DS adalah derajat substitusi, A_{CO} adalah nilai absorbansi pada gugus karbonil (C=O), dan A_{OH} adalah nilai absorbansi pada gugus hidroksil (-OH).

3.5.4 Stabilitas produk kitosan-kurkuminoid

Sebanyak 20 mg kitosan dilarutkan dalam sedikit aquades, kemudian dicampurkan dengan kurkuminoid yang telah dilarutkan dalam etanol 96% yaitu 1 mL. Kemudian ditambahkan *buffer* pH 5 dan dilakukan ultrasonikasi pada temperatur ruang, dengan variasi lama reaksi 0, 15, 30, 45 dan 60 menit. Selama proses reaksi dilakukan *sampling* setiap 5 menit. Campuran yang diperoleh disaring menggunakan kertas saring. Setelah itu, padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C, didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Identifikasidilakukan dengan cara mengukur panjang gelombang (λ) maksimum dan absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Prosedur yang sama dengan diatas dikerjakan, namun dalam kondisi basa dengan menambahkan *buffer* pH 8.

3.5.5 Identifikasi dengan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometry*)

Sebanyak 5 mg kitosan dicampur dengan 95 mg kalium bromida secara homogen. Campuran dihaluskan dan dibuat sebagai pellet kalium bromida. Analisis sampel dikerjakan menggunakan alat FTIR dengan spesifikasi Merek Shimadzu 8400S, interferometer tipe Michelson, sistem optik sinar tunggal, sumber Inframerah keramik globular, S/N rasio 20000:1, bilangan gelombang pengukuran 400-4000 cm^{-1} , dan medium sampel pellet KBr. Prosedur ini juga dilakukan pada kurkuminoid hasil isolasi dari kunyit dan hasil reaksi kitosan dengan kurkuminoid.

3.5.6 Identifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis

Karakterisasi kurkuminoid dilakukan menggunakan UV-Visible 1601 SHIMADZU. Identifikasi senyawa kurkuminoid diawali dengan *baseline* terlebih dahulu. *Baseline* dilakukan dengan cara menuang pelarut etanol ke dalam kedua kuvet dan dimasukkan ke dalam spektrofotometer UV-Vis 1601 Shimadzu sehingga diperoleh nilai absorbansi nol. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi dan panjang gelombang maksimum dari sampel dengan cara mengganti larutan pada salah satu kuvet dengan sampel yang telah dilarutkan dengan etanol. Sampel diukur pada rentang panjang gelombang 200-600 nm. Untuk setiap pengukuran absorbansi dan panjang gelombang maksimum pada sampel, sebelumnya harus dilakukan pengukuran *baseline* terlebih dahulu. Prosedur ini juga dilakukan pada hasil reaksi kitosan dengan kurkuminoid.

3.6 Analisa Data

Analisis data dilakukan dengan cara membandingkan dan menginterpretasikan data pengamatan dari hasil identifikasi FT-IR dan UV-Vis dari kurkuminoid hasil isolasi dari kunyit (*C. Longa* Linn), kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*), dan hasil reaksi substitusi kitosan-kurkuminoid.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi Kurkuminoid dari Kunyit (*C. longa* Linn)

Hasil isolasi kurkuminoid berupa cairan berwarna kuning dan berbau khas kunyit. Berikut rendemen kurkuminoid hasil isolasi ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1: Rendemen kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit (*C. longa* Linn) segar

Isolasi ke-	Massa Kunyit (g)	Massa Kurkuminoid (g)	Rendemen (%)
1	100	0,42	0,42
2	100	1,12	1,12
3	100	0,87	0,87

Dari tabel 4.1 diperoleh persentase kurkuminoid pada kunyit (*C. longa* Linn) berbeda-beda. Hal ini terjadi karena dipengaruhi oleh usia panen, lokasi, dan iklim daerah penanaman kunyit [23-24].

Tabel 4.2: Hasil analisis *retardation factor* (R_f) kurkuminoid hasil isolasi menggunakan KLT

Senyawa	Keterangan	R_f Literatur**	R_f Hasil Isolasi*
Bisdemetoksikurkumin	Spot 1	0,25	0,20
Demetoksikurkumin	Spot 2	0,35	0,43
Kurkumin	Spot 3	0,40	0,65

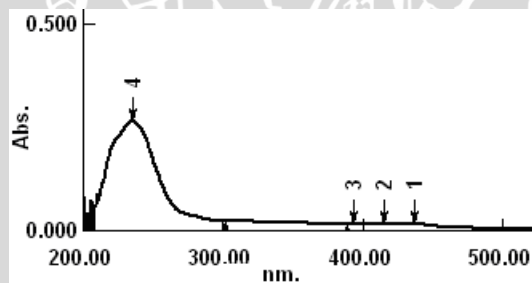
Keterangan: *Pelarut yang digunakan kloroform:etanol (9,8:0,2).

**Referensi dari Asghari dkk [51].

Kurkuminoid hasil isolasi diidentifikasi menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT). Identifikasi ini digunakan untuk mengetahui senyawa penyusun suatu sampel berdasarkan perbedaan kepolaran dari tiap-tiap penyusunnya. Pada identifikasi ini digunakan eluen kloroform:etanol dengan perbandingan 9,8:0,2.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan Asghari dkk [51], hasil identifikasi KLT kurkuminoid dengan eluen kloroform:etanol:benzena (4,5:1,0:4,5) memiliki nilai R_f yang hampir sama. Berdasarkan kemiripan hasil penelitian dan data tersebut, maka 3 spot yang dihasilkan merupakan bisdemetoksikurkumin, demetoksikurkumin, dan kurkumin. Data nilai R_f disajikan dalam Tabel 4.2.

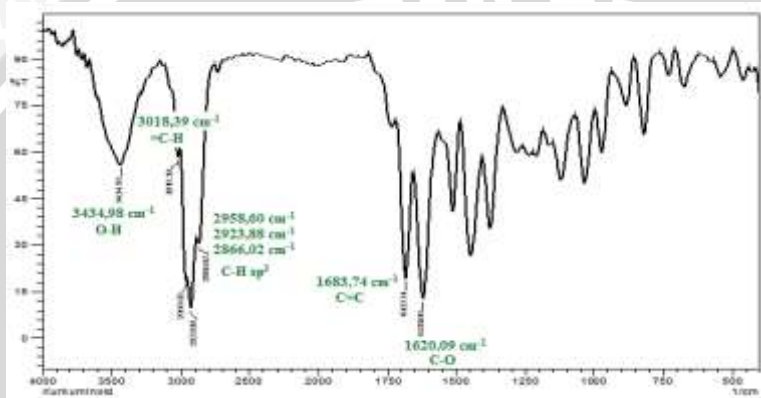
Identifikasi lebih lanjut pada kurkuminoid dilakukan menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Panjang gelombang maksimum (λ_{max}) dapat dilihat pada Gambar 4.1. Senyawa kurkuminoid mempunyai kromofor seperti C=C alkena aromatis dan karbonil (C=O). Kromofor ini dapat menyerap sinar UV-Vis untuk terjadinya transisi elektronik pada ikatannya. Transisi yang dapat terjadi adalah dari $\pi \rightarrow \pi^*$ pada ikatan rangkap dan $n \rightarrow \pi^*$ pada gugus karbonil. Dari spektrum yang diperoleh menunjukkan nilai λ_{max} ada dua yang dapat diamati yaitu pada 253,7 dan 437,5 nm. Diperkirakan pada 253,7 nm merupakan puncak akibat transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$, sedangkan pada 437,5 nm sebagai akibat transisi elektronik $n \rightarrow \pi^*$ dengan nilai absorbansi yang lebih rendah.



Gambar 4.1: Spektra UV-Vis kurkuminoid hasil isolasi dalam pelarut etanol

Hasil analisis gugus fungsi dengan spektrofotometer FTIR terhadap sampel kurkuminoid disajikan pada Gambar 4.2. Spektra kurkuminoid hasil isolasi ini sangat identik dengan hasil yang dilaporkan oleh Mohan, dkk [52]. Adanya serapan pada $3434,98 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan keberadaan gugus O-H. Sedangkan serapan pada $3018,39 \text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk vibrasi ulur $=\text{C-H}$. Serapan kuat

pada $2958,60\text{ cm}^{-1}$, $2923,88\text{ cm}^{-1}$, $2866,02\text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk vibrasi ulur C-H sp^3 dari $-\text{CH}_3-$, $-\text{CH}_2-$ yang terkandung dalam struktur kurkuminoid. Disamping itu terekam juga pita serapan di $1683,74\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus fungsi alkena, yaitu vibrasi ulur C=C terkonjugasi. Serapan kuat pada $1620,09\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus karbonil C=O. Serapan CH_3 ditunjukkan serapan $1377,08\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 4.2: Spektra FTIR sampel kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit (*C. longa* Linn)

4.2 Isolasi Kitin dari Cangkang Rajungan (*P. pelagicus*)

Proses isolasi kitosan dari cangkang rajungan dilakukan melalui beberapa tahapan, yaitu preparasi, demineralisasi, deproteinasi dan depigmentasi.

a. Preparasi cangkang rajungan

Tahap ini dikerjakan dengan pencucian untuk membersihkan cangkang dari kotoran dan sisa-sisa dagingnya. Dilanjutkan dengan pengeringan cangkang rajungan dibawah sinar matahari selama 7 hari. Setelah kering, kemudian dihaluskan menggunakan mortar untuk memperoleh serbuk cangkang rajungan yang lolos ayakan 50 mesh.

b. Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan untuk menghilangkan mineral-mineral yang terkandung dalam cangkang rajungan. Menurut Srijanto [6], kandungan mineral cangkang rajungan yaitu mencapai 30-50% dari berat totalnya. Mineral ini dapat dihilangkan dengan menambahkan asam klorida (HCl), dengan bantuan pemanasan sehingga akan membentuk garam-garam klorida dengan melepaskan CO₂ berupa gelembung gas. Pada penelitian ini, demineralisasi dilakukan dengan menggunakan larutan HCl 2 N dengan perbandingan 1:4 (b/v) disertai dengan pengadukan *stirrer* selama 24 jam. Penambahan larutan HCl dilakukan secara bertahap agar sampel tidak meluap, karena sampel mengandung banyak mineral, sehingga terbentuk banyak gelembung gas. Adanya gas ini sebagai indikasi proses demineralisasi telah berlangsung. Reaksi yang terjadi sebagai berikut [53]:

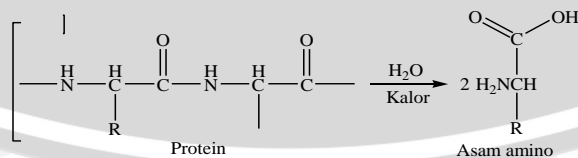


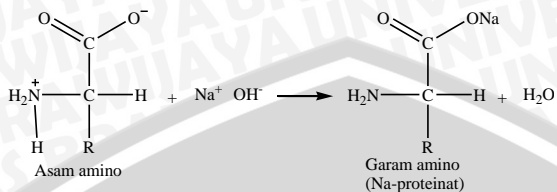
Gambar 4.3: Reaksi demineralisasi pada tahapan isolasi kitin dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*)

Hasil demineralisasi yaitu berupa serbuk padatan berwarna coklat sebanyak 36,62 gram dengan rendemen sebesar 73,24%. Pengurangan massa sebanyak 13,38 gram merupakan jumlah mineral yang sudah dihilangkan dalam proses demineralisasi.

c. Deproteinasi

Proses deproteinasi dilakukan untuk menghilangkan kadar protein dalam cangkang rajungan. Dilaporkan oleh Srijanto [6], cangkang rajungan mengandung protein sebesar 30-40%. Penghilangan protein dapat dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH encer, karena protein dapat larut dalam alkali encer dan pemanasan. Reaksi yang terjadi sebagai berikut [54]:





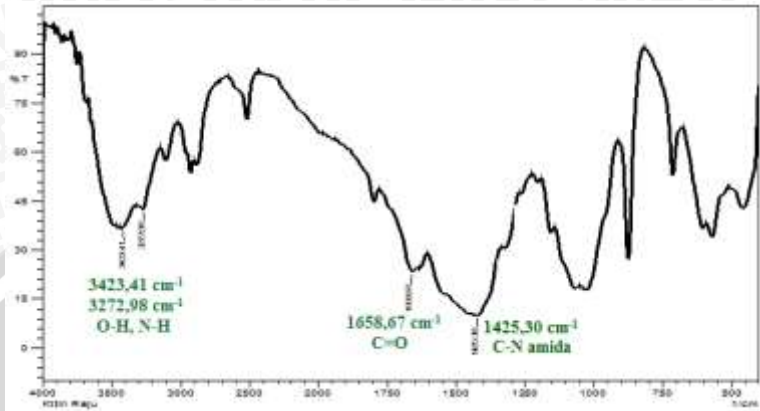
Gambar 4.4: Reaksi pada tahapan deproteinasi kitin

Tahapan deproteinasi dilakukan menggunakan larutan NaOH 4% perbandingan 1:10 (b/v) disertai pengadukan *stirrer* dan pemanasan dibawah refluks selama 12 jam. Pada saat dilakukan penambahan NaOH 4%, terjadi perubahan warna larutan menjadi coklat pekat. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan protein dalam cangkang rajungan telah berikatan dengan ion Na^+ yang berasal dari NaOH. Protein dari cangkang rajungan akan terekstraksi dalam bentuk Na-proteinat, ion Na^+ dari NaOH akan mengikat ujung rantai protein yang bermuatan negatif sehingga dapat larut dalam air. Reaksi pada tahapan deproteinasi ditunjukkan pada Gambar 4.4 [54].

Hasil deproteinasi berupa serbuk kitin berwarna coklat sebanyak 6,57 gram dengan rendemen sebesar 82,13%. Pengurangan massa sebanyak 1,43 gram merupakan jumlah protein yang sudah dihilangkan dalam deproteinasi. Persentase kadar air kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan sebesar 7%. Hal ini mirip dengan yang dilaporkan oleh Suhardi dan Srijanto [6-7], bahwa persentase kadar air kitin adalah kurang dari 10%.

d. Depigmentasi

Proses depigmentasi dilakukan untuk menghilangkan zat warna yang terdapat pada kitin. Kitin mengandung senyawa zat warna dan juga karetanoid yang memberikan warna seperti *astaxanthin*, *red-orange astaxanthin* [54-55]. Pada penelitian ini zat warna dalam kitin dihilangkan dengan menambahkan etanol 96% dan dilakukan pencucian dengan aquades panas:aseton (1:1), sehingga dihasilkan serbuk kitin yang berwarna putih kecoklatan, dengan rendemen sebesar 89,71%. Kitin yang diperoleh kemudian diidentifikasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR. Spektra FTIR kitin hasil isolasi ditunjukkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5: Spektra FTIR kitin hasil isolasi dari rajungan (*P. pelagicus*)

Kesamaan serapan dalam spektra FTIR dari kitin hasil isolasi dengan kitin literatur ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3: Data spektra FTIR kitin hasil isolasi dan literatur

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	
	Kitin Literatur*	Kitin Hasil Isolasi
O-H ulur	3442	3423,41
N-H amina	3260-3771	3272,98
C-H ulur alifatik	2923	2879,52; 2925,81
C=O ulur	1654	1658,67
C-N amida	1400	1425,30
CH ₃	1378	1323,08
C-O-C	1026-1155	1027,99-1155,28

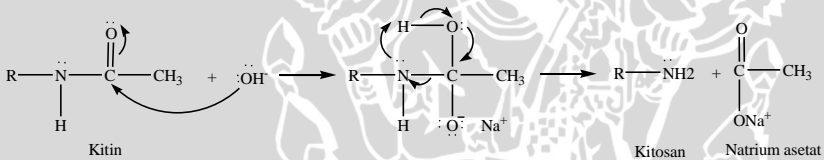
* Referensi Matheis dkk [5].

Spektra inframerah pada Gambar 4.5 menunjukkan adanya serapan karakteristik kitin yaitu adanya serapan vibrasi O-H yang melebar pada 3423,41 cm⁻¹. Serapan N-H ulur ditunjukkan pada panjang gelombang 3272,98 cm⁻¹. Serapan pada panjang gelombang 2925,81 cm⁻¹ dan 2879,52 cm⁻¹ sebagai akibat vibrasi C-H ulur. Pita serapan yang terdapat pada 1658,67-1631,67 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C=O ulur dari amida (-NHCO). Ciri khas kitin juga diperkuat

dengan adanya serapan CH_3 pada $1323,08 \text{ cm}^{-1}$. Serapan C-N amida pada $1425,30 \text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan pada $1023,99\text{-}1155,28 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi C-O dari cincin glukopiranososa yang terdapat pada kitin. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pola serapan spektra FTIR kitin hasil isolasi menunjukkan banyak kesamaan kitin literatur [5]. Sedangkan hasil perhitungan nilai DD sampel kitin berdasarkan persamaan Khan,dkk [48] adalah sebesar 24,82%.

4.3 Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (*P. pelagicus*)

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin. Kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan dilakukan deasetilasi dengan menggunakan basa kuat dengan konsentrasi tinggi untuk mendapatkan kitosan. Reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan dilakukan dengan variasi konsentrasi basa NaOH dan lama reaksi untuk mengoptimalkan nilai derajat deasetilasinya. Proses deasetilasi bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil dari kitin sehingga menghasilkan kitosan.



Gambar 4.6: Skema reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan menggunakan basa NaOH

Gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) yang terikat pada gugus amina (NH_2) dalam struktur kitin dilepas. Proses pelepasan ini pada dasarnya adalah juga reaksi hidrolisis amida dari β -(1-4)-2-asetamida-deoksi-D-glukosa (kitin) dengan katalis basa NaOH. Ion hidroksil (OH^-) dari larutan NaOH yang bersifat elektronegatif akan menyerang atom karbon pada gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) yang bersifat elektropositif. Sehingga akan terbentuk gugus amino ($-\text{NH}_2$) pada kitosan dan melepaskan produk samping garam natrium asetat [56]. Semakin banyak jumlah gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) yang terlepas dari kitin akan menghasilkan kitosan dengan nilai derajat deasetilasi yang tinggi. Pada penelitian ini, reaksi deasetilasi kitin dilakukan dengan bantuan ultrasonikasi. Penggunaan gelombang ultrasonik memberikan

beberapa keuntungan yaitu metodenya sederhana, reaksi lebih cepat, ramah terhadap lingkungan dan dapat menggunakan temperatur yang rendah serta lebih optimal [10,57]. Skema reaksi deasetilasi kitin menggunakan basa kuat NaOH disajikan pada Gambar 4.6 [58].

4.3.1 Optimalisasi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH

Optimalisasi konversi kitin menjadi kitosan pada tahap ini dikaji dengan melakukan variasi konsentrasi basa NaOH. Konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 50%, 60%, dan 70% dengan perbandingan kitin/basa 1:20 (b/v). Campuran kitin dan basa ini diultrasonikasi pada temperatur 60 °C selama 60 menit.

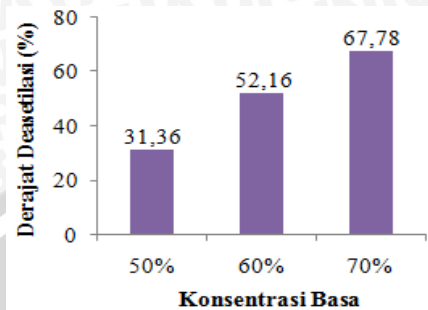
Tabulasi kuantitas kitosan yang dihasilkan dari ketiga variasi konsentrasi basa ditunjukkan pada Tabel 4.4. Kenaikan konsentrasi basa tidak secara signifikan mengubah nilai rendemen yang diperoleh. Rendemen diperoleh pada kisaran 36,00-37,25%. Disamping itu, kitosan yang diperoleh juga mempunyai kenampakan yang relatif sama yaitu berupa serbuk berwarna putih coklat muda dan tidak berbau.

Tabel 4.4: Data rendemen kitosan hasil optimalisasi konsentrasi NaOH

Konsentrasi NaOH (%)	Berat Kitin (g)	Kitosan yang Diperoleh (g)*	Rendemen (%)
50	4,00	1,49	37,25
60	4,00	1,44	36,00
70	4,00	1,47	36,75

Keterangan: *Reaksi dikerjakan dengan bantuan ultrasonikasi selama 60 menit pada suhu 60 °C.

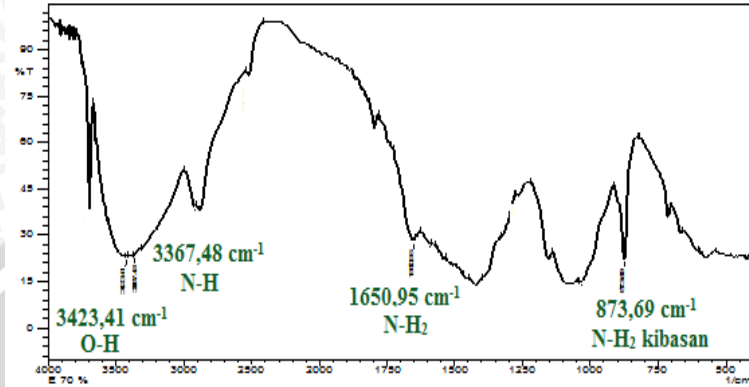
Nilai derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh pada tahapan ini dihitung berdasarkan data spektra FTIR dan menggunakan persamaan Khan,dkk [48]. Hubungan antara konsentrasi basa dan nilai derajat deasetilasi secara grafis disajikan pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7: Grafik hasil perhitungan derajat deasetilasi kitosan dengan variasi konsentrasi NaOH

Berdasarkan Grafik 4.7, nilai derajat deasetilasi kitosan semakin meningkat seiring meningkatnya konsentrasi NaOH. Reaksi deasetilasi dengan konsentrasi basa 50%, 60% dan 70% menghasilkan nilai DD kitosan berturut-turut, yaitu 31,36%; 52,16% dan 67,78%. Deasetilasi menggunakan basa NaOH konsentrasi 70% menghasilkan nilai DD yang tertinggi, yaitu sebesar 67,78% dengan rendemen 36,75%. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi deasetilasi dengan NaOH 70% lebih efektif dibandingkan dengan reaksi deasetilasi menggunakan NaOH konsentrasi 50% dan 60%.

Selanjutnya analisis terhadap produk-produk kitosan pada tahapan ini dikerjakan menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui kesamaan gugus-gugus fungsinya. Hasil analisis kesamaan dari spektranya ditabulasi pada Tabel 4.5, sedangkan pada Gambar 4.8 disajikan spektra FTIR untuk kitosan hasil reaksi deasetilasi dengan NaOH 70%.



Gambar 4.8: Spektre FTIR kitosan hasil deasetilasi kitin dengan konsentrasi NaOH 70%

Tabel 4.5: Data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) dengan variasi konsentrasi NaOH

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Literatur**	Kitosan A*	Kitosan B*	Kitosan C*
OH	3450,0	3446,56	3444,63	3423,41
N-H ulur	3335,0	3274,90	3373,27	3367,48
C-H ulur	2891,1	2877,60	2877,60	2877,60
N-H ₂ guntingan	1655,0	1660,60	1652,88	1650,95
CH ₃	1419,5	1423,37	1421,44	1421,44
C-O-C	1072,3	1074,28	1072,35	1076,21
NH ₂ kibasan	850,0-750,0	873,69	873,69	873,69
N-H kibasan	715,0	711,68	711,68	711,68

Keterangan: * Kitosan A hasil reaksi dengan NaOH 50%, kitosan B dengan NaOH 60%, dan kitosan C dengan NaOH 70%. Semua reaksi dikerjakan pada suhu 60 °C selama 60 menit dengan ultrasonik. ** Referensi dari Puspawati dan Simpen [53].

Spektre inframerah pada Gambar 4.8 menunjukkan adanya serapan karakteristik kitosan yaitu adanya serapan vibrasi OH yang melebar pada 3423,41 cm⁻¹. Lebarnya serapan dan pergeseran bilangan gelombang gugus –OH disebabkan adanya tumpang tindih dengan gugus N-H. Serapan pada 3367,48 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi N-H ulur. Serapan C-H ulur muncul pada 2877,60 cm⁻¹. Vibrasi guntingan NH₂ dan N-H bengkokan pada 1650,95 cm⁻¹. Serapan pada 1421,44 cm⁻¹ disebabkan adanya CH₃. Pita serapan pada

1076,21 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus C-O-C. Adanya serapan yang berasal dari NH_2 dan N-H kibasan pada bilangan gelombang 873,69 cm^{-1} dan 711,68 cm^{-1} . Perbedaan dari pola serapan kitin dan kitosan adalah munculnya pita serapan baru yang lemah pada bilangan gelombang 1596,95 cm^{-1} . Kesamaan pola spektra yang dirangkum pada Tabel 4.5 dari masing-masing produk kitosan disetiap variasi konsentrasi basa NaOH menunjukkan bahwa kitosan yang dihasilkan adalah identik. Hasil ini juga identik dengan pola spektra kitosan dari literatur [53].

4.3.2 Optimalisasi deasetilasi kitin menjadi kitosan dengan variasi lama reaksi deasetilasi

Pada tahapan ini dipelajari pengaruh lama reaksi deasetilasi terhadap perolehan nilai derajat deasetilasi kitosan. Tahap ini menggunakan konsentrasi NaOH 70%. Sedangkan ultrasonikasi juga dikerjakan pada kondisi konstan, yakni 60 °C, namun lama reaksi divariasi selama 2, 4, dan 8 jam. Tabulasi kuantitas hasil disajikan pada Tabel 4.6. Produk yang diperoleh dari semua variasi lama reaksi adalah kitosan yang berupa serbuk putih kecoklatan.

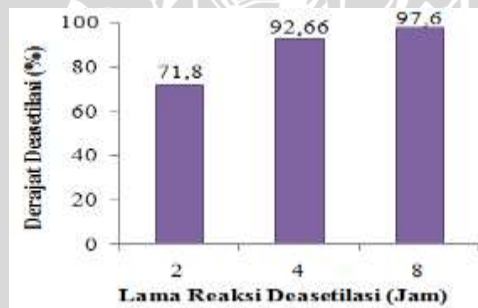
Tabel 4.6: Data rendemen kitosan hasil optimalisasi lama reaksi

Lama Reaksi (jam)	Berat Kitin (g)	Kitosan yang Diperoleh (g)*	Rendemen (%)
2	4,00	1,72	43,00
4	4,00	2,40	60,00
8	4,00	0,97	24,25

Keterangan: *Reaksi dikerjakan menggunakan 70% NaOH dan bantuan ultrasonikasi pada suhu 60 °C.

Hasil yang diperoleh sedikit ada fluktuasi nilai rendemennya. Kenaikan rendemen kitosan diperoleh pada reaksi selama 2 jam ke 4 jam, yakni rendemen meningkat menjadi 60,00%. Namun hasil ini menurun drastis begitu reaksi dikerjakan selama 8 jam (rendemen 24,25%). Ada kecenderungan, lamanya reaksi dengan ultrasonikasi memutus rantai polimer kitosan menjadi lebih pendek. Hal ini dapat diamati dari bentuk serbuk produk 8 jam ultrasonikasi lebih lembut jika dibanding dengan produk pada 2 dan 4 jam ultrasonikasi.

Hasil kajian terhadap pengaruh lama reaksi deasetilasi terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan disajikan pada Gambar 4.9. Nilai derajat deasetilasi dihitung berdasarkan persamaan Khan, dkk [48]. Hasil tahapan ini menunjukkan adanya kecenderungan pada peningkatan nilai derajat deasetilasi dengan semakin lamanya reaksi deasetilasi. Berturut-turut pada reaksi deasetilasi selama 2, 4, dan 8 jam menghasilkan nilai DD kitosan sebesar 71,80%; 92,66%; dan 97,60%. Reaksi deasetilasi selama 8 jam menghasilkan nilai DD yang tertinggi, yaitu sebesar 97,60%. Nilai ini jauh lebih baik dengan hasil sebelumnya yang dilaporkan oleh Yen dkk [8] yang menghasilkan kitosan dari cangkang kepiting asal China sekitar 90% DD. Hasil ini juga telah memenuhi standar kitosan yang sangat baik menurut Suhardi [7] dan Terbojevich dan Muzzarelli [59], yaitu nilai derajat deasetilasi kitosan sebesar 40-100%.



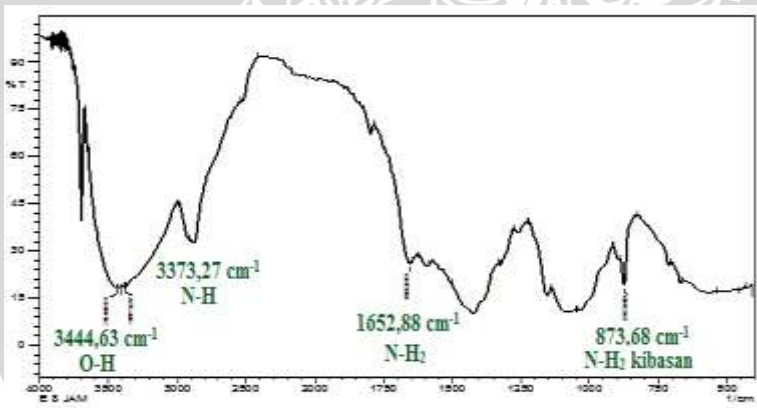
Gambar 4.9: Grafik hubungan lama reaksi deasetilasi kitin terhadap nilai derajat deasetilasi kitosan (reaksi dikerjakan menggunakan 70% NaOH dan bantuan ultrasonikasi pada suhu 60 °C)

Perolehan nilai DD tertinggi (97,60%) dapat menunjukkan bahwa lama reaksi deasetilasi dengan ultrasonikasi selama 8 jam lebih efektif dibandingkan dengan reaksi selama 2 dan 4 jam. Semakin lama reaksi, maka semakin banyak gugus OH dari NaOH yang teradisi ke dalam molekul kitin, sehingga semakin banyak gugus asetil yang terlepas. Hasil sebelumnya juga menyimpulkan bahwa semakin pekat konsentrasi basa NaOH, semakin banyak menyumbangkan ion OH⁻ dan semakin banyak gugus asetil yang terlepas untuk menghasilkan kitosan dengan nilai DD tertinggi.

Disamping itu bantuan gelombang ultrasonik selama reaksi juga meningkatkan frekuensi tumbukan. Adanya peningkatan frekuensi kavitasi meningkatkan interaksi basa NaOH, pelarut, reaktan dengan kitin. Peristiwa kavitasi dengan pecahnya gelembung menyebabkan energi kimia dan efek mekanik berlangsung lebih sering [38].

Kavitasi ini dapat juga menyebabkan peningkatan transfer massa dan laju reaksi kimia antar reaktan di dalam reaktor. Kavitasi berimplikasi pada tumbuhnya gelembung di dalam cairan yang berisi gas. Hal inilah yang menyebabkan peningkatan transfer massa, yaitu transfer gugus OH⁻ dari NaOH teradisi ke molekul kitin, sehingga laju reaksi deasetilasi yang dicapai semakin singkat. Disamping itu juga meningkatkan frekuensi tumbukan antar molekul yang mempercepat reaksi untuk berlangsung lebih maksimal [38,56].

Identifikasi gugus fungsi menggunakan spektrofotometer FTIR terhadap sampel kitosan yang diperoleh pada tahapan variasi lama reaksi deasetilasi secara detil disajikan pada Tabel 4.7, sedangkan pada Gambar 4.10 disajikan spektra FTIR dari produk kitosan pada reaksi 8 jam.



Gambar 4.10: Spektra FTIR kitosan hasil deasetilasi kitin dengan lama reaksi 8 jam

Tabel 4.7: Data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) dalam berbagai lama reaksi deasetilasi

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Literatur**	Kitosan A*	Kitosan B*	Kitosan C*
OH	3450,0	3365,55	3444,63	3444,63
N-H ulur	3335,0	3365,55	3425,34	3373,27
C-H ulur	2891,1	2877,60	2877,60	2877,60
NH ₂ guntingan, bengkokan	1655,0	1649,02	1652,88	1652,88
CH ₃	1419,5	1425,30	1423,37	1423,37
C-O-C	1072,3	1064,63	1078,13	1080,06
NH ₂ kibasannya	850,0-750,0	873,69	873,68	873,69
N-H kibasannya	715,0	709,76	711,68	711,68

Keterangan: *Kitosan A dari hasil reaksi selama 2 jam, kitosan B reaksi selama 4 jam, dan kitosan C reaksi selama 8 jam. Semua reaksi dilangsungkan dengan bantuan ultrasonikasi pada suhu 60 °C dengan konsentrasi NaOH 70%. **Spektra FTIR kitosan literatur dari Puspawati dan Simpen [53].

Spektra inframerah pada Gambar 4.10 menunjukkan adanya serapan karakteristik kitosan. Yaitu munculnya serapan akibat vibrasi ulur gugus O-H yang melebar pada 3444,63 cm⁻¹. Lebarnya serapan dan bergesernya nilai ini disebabkan adanya tumpang tindih dengan gugus N-H. Serapan pada 3373,27 cm⁻¹ adalah vibrasi dari N-H ulur. Serapan C-H ulur juga terekam pada 2877,60 cm⁻¹. Vibrasi guntingan NH₂ dan N-H bengkokan pada 1652,88 cm⁻¹. Serapan lain pada 1423,37 cm⁻¹ disebabkan adanya CH₃. Serapan pada 1080,06 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-O-C. Adanya serapan yang berasal dari NH₂ dan N-H kibasannya pada bilangan gelombang 873,69 cm⁻¹ dan 711,68 cm⁻¹. Perbedaan dari pola serapan kitin dan kitosan adalah munculnya pita serapan baru yang lemah pada bilangan gelombang 1593,09 cm⁻¹. Sedangkan dari Tabel 4.7 menunjukkan kesamaan spektra FTIR pada semua kitosan hasil deasetilasi dari berbagai lama reaksi deasetilasi. Pola spektra kitosan hasil isolasi ini juga menunjukkan kesamaan dari spektra kitosan literatur [53].

4.4 Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

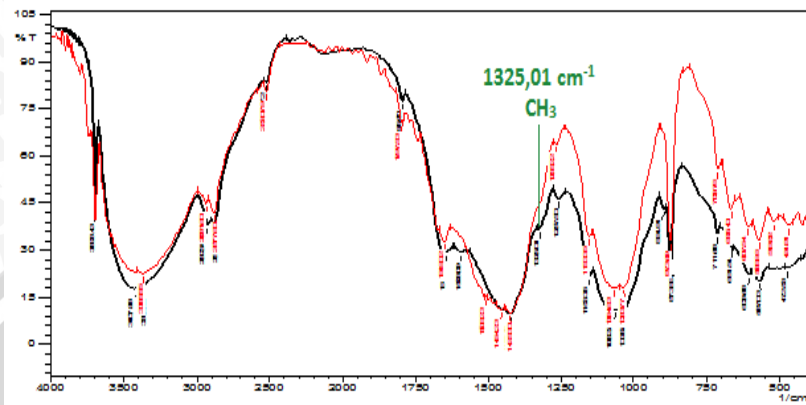
4.4.1 Variasi rasio kitosan dan kurkuminoid

Reaksi antara kitosan dan kurkuminoid dilakukan untuk mempelajari reaksi pembentukan senyawa imina kitosan-kurkuminoid. Kitosan yang digunakan adalah yang dihasilkan dari tahapan yang menghasilkan nilai derajat deasetilasi optimum, yaitu sebesar 97,60%. Sedangkan kurkuminoid yang digunakan adalah yang dihasilkan dari tahapan isolasi kurkuminoid sebelumnya. Reaksi tersebut dipelajari dengan melakukan variasi rasio kitosan dan kurkuminoid yaitu 1:1, 1:2 dan 1:4 (b/b). Reaksi dikerjakan dengan bantuan ultrasonikasi pada temperatur 25 °C selama 60 menit. Berikut rendemen produk kitosan-kurkuminoid ditunjukkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8: Data rendemen hasil reaksi kitosan-kurkuminoid variasi rasio

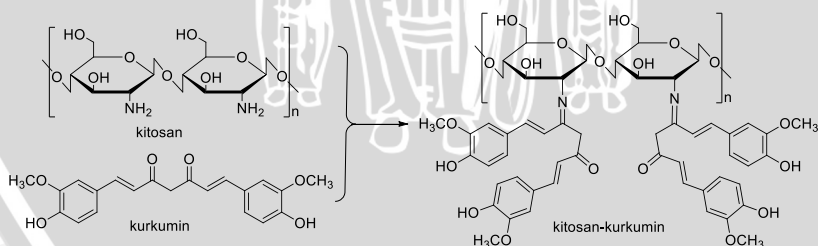
Rasio Kitosan-Kurkuminoid	Berat Awal (mg)	Berat Akhir (mg)	Rendemen (%)
1:1	20,00	7,90	39,50
1:2	20,00	12,00	60,00
1:4	20,00	11,10	55,50

Tahapan ini menghasilkan produk kitosan-kurkuminoid berupa serbuk berwarna kuning kecoklatan. Terjadinya perubahan warna pada kitosan menjadi kuning kecoklatan mengindikasikan terbentuknya produk senyawa imina. Hal ini diperkuat dengan adanya perubahan serapan gugus fungsi dan intensitas pada kitosan pada spektra FTIR. (Gambar 4.11).



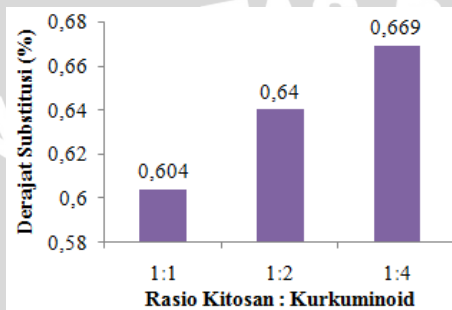
Gambar 4.11: Spektra FTIR dari kitosan hasil isolasi (merah) dan produk reaksi kitosan- kurkuminoid (hitam)

Berdasarkan spektra kitosan-kurkuminoid (Gambar 4.11) menunjukkan adanya serapan baru yaitu vibrasi CH_3 regangan pada bilangan gelombang $1325,01 \text{ cm}^{-1}$ dari kurkuminoid. Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi pembentukan produk kitosan-kurkuminoid telah berhasil. Disamping itu, tidak adanya serapan karbonil ($\text{C}=\text{O}$) dari kurkuminoid pada $1733,89 \text{ cm}^{-1}$ adalah salah satu indikasi juga bahwa gugus ini telah terkonversi menjadi gugus imina ($-\text{C}=\text{N}-$). Sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi pembentukan produk kitosan-kurkuminoid yang berupa senyawa imina telah berlangsung dan skematis reaksinya disajikan pada Gambar 4.12 (penjelasan usulan mekanisme reaksinya dibahas dan disajikan pada Gambar 4.17).



Gambar 4.12: Skema reaksi pembentukan produk imina kitosan-kurkuminoid.

Terbentuknya produk imina dari kitosan-kurkumin ini dapat juga dideskripsikan dengan nilai derajat substitusi (DS). Nilai ini sebagai ukuran jumlah terikatnya kurkumin dalam struktur kitosan. Metode penghitungan didasarkan dari analisis spektra FTIR produk imina kitosan-kurkuminoid dari berbagai variasi rasio dan detail perhitungan disajikan pada Lampiran C.3. Rangkuman hasilnya disajikan pada Grafik 4.13.

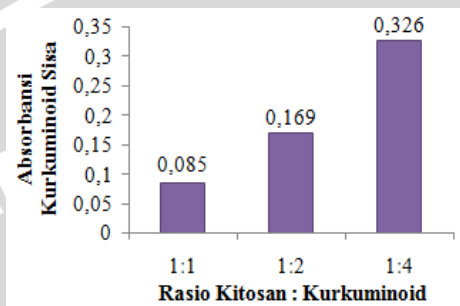


Gambar 4.13: Grafik hubungan derajat substitusi (DS) kurkuminoid pada struktur kitosan dari hasil reaksi pada variasi rasio kitosan-kurkuminoid (Data dianalisis dan dihitung secara kuantitatif dari spektra FTIR).

Berdasarkan Gambar 4.13, nilai derajat substitusi kurkuminoid pada kitosan pada berbagai variasi rasio, menunjukkan terjadinya peningkatan nilai DS dari rasio kitosan-kurkuminoid (b/b) 1:1, 1:2 dan 1:4. Hasil ini memberi indikasi semakin tinggi proporsi kurkuminoid dibanding kitosan, maka semakin banyak kurkuminoid yang tersubstitusi pada kitosan. Secara berturut-turut nilai DS yang diperoleh adalah 0,604; 0,640; dan 0,669 atau jika dikonversi kedalam persentase akan menjadi 60,4%; 64,0%; dan 66,9%. Secara teoritis, peningkatan jumlah pereaksi memang meningkatkan produk reaksi yakni produk imina kitosan-kurkuminoid.

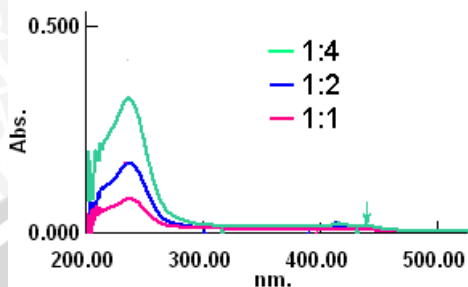
Disisi lain, ternyata reaksi kitosan dan kurkuminoid pada berbagai variasi rasio bukan reaksi yang sempurna. Pada semua reaksi meskipun memberikan produk padatan kitosan-kurkuminoid yang berwarna kuning kecoklatan, ternyata juga memberikan sisa kurkuminoid yang tidak bereaksi. Sisa kurkuminoid ini berupa cairan berwarna kekuningan, yang selanjutnya dipisahkan dengan

penyaringan. Kemudian filtratnya diukur dengan spektrofotometer UV-Vis untuk melihat panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) dan nilai absorbansinya. Hasil analisis sisa kurkuminoid dari masing-masing reaksi ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14: Grafik nilai absorbansi kurkuminoid sisa pada reaksi kitosan-kurkuminoid pada berbagai rasio (reaksi dengan ultrasonikasi pada suhu 25 °C selama 60 menit)

Berdasarkan Gambar 4.14, nilai absorbansi dari filtrat kurkuminoid sisa hasil reaksi pada variasi rasio kitosan:kurkuminoid 1:1, 1:2 dan 1:4 (b/b) menunjukkan terjadinya peningkatan nilai absorbansi. Artinya, meningkatnya proporsi kurkuminoid dibanding kitosan tidak serta merta meningkatkan proses reaksi pembentukan imina kitosan-kurkuminoid. Berturut-turut nilai absorbansi dari kurkuminoid sisanya adalah 0,085; 0,169; dan 0,326. Semakin besar nilai absorbansi, maka semakin banyak jumlah kurkuminoid yang tidak berikatan dengan kitosan untuk membentuk senyawa imina. Hal ini terjadi karena kitosan telah berikatan dengan kurkuminoid secara sempurna sehingga seluruh gugus amino pada kitosan telah jenuh. Hal lain juga dimungkinkan atau diperkirakan terjadinya reaksi kesetimbangan yang mengarah pada reaksi balik, sehingga menyebabkan terjadinya penurunan ikatan kurkuminoid oleh kitosan. Data spektra UV-Vis sisa kurkuminoid hasil pengukuran dari hasil variasi rasio kitosan-kurkuminoid ditunjukkan pada Gambar 4.15.

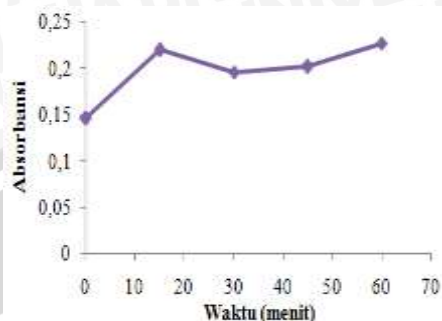


Gambar 4.15: Spektra UV-Vis kurkuminoid sisa pada reaksi kitosan-kurkuminoid di berbagai rasio

4.4.2 Stabilitas produk imina kitosan-kurkuminoid dalam kondisi asam dan basa

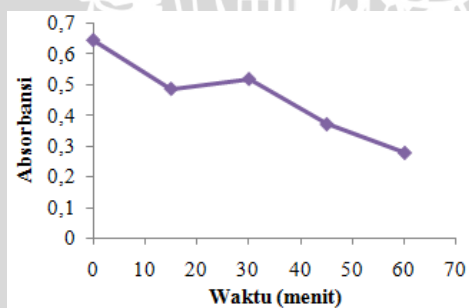
Untuk mengetahui kestabilan senyawa produk imina yang telah diperoleh, maka dilakukan pengujian produk dalam sistem reaksi suasana asam. Reaksi dilakukan pada rentang waktu hingga 60 menit dan dilakukan ultrasonikasi. Reaksi dikondisikan dalam suasana asam (pH 5) dan basa (pH 8). Reaksi diamati dan diukur dari jumlah pelepasan kurkuminoid dan produk imina. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) kurkuminoid. Pengambilan sampel dikerjakan dengan pada lama reaksi mulai 0, 15, 30, 45, dan 60 menit.

Gambar 4.16 diberikan grafik hubungan nilai absorbansi kurkuminoid yang terlepas dari produk imina mulai dari 0 hingga 60 menit pada reaksi kondisi asam. Grafik ini menjelaskan bahwa dengan lamanya pengkondisian produk imina dalam suasana asam pada 15 menit pertama meningkatkan pelepasan kurkuminoid. Ini bisa dilihat dari naiknya nilai absorbansi dari 0,147 menjadi sekitar 0,230. Setelah 15 menit ini, kurkuminoid bisa dikatakan relatif tetap jumlahnya. Nilai absorbansi kurkuminoid relatif tidak berubah banyak, yakni berada pada kisaran 0,20-0,23 hingga setelah 60 menit reaksi. Ini bisa dikatakan bahwa kurkuminoid yang terikat pada produk imina relatif cukup stabil hingga 60 menit dibawah ultrasonikasi pada pH asam.



Gambar 4.16: Grafik pengaruh lama reaksi dengan nilai absorbansi kurkuminoid yang terlepas dalam suasana asam dari produk imina

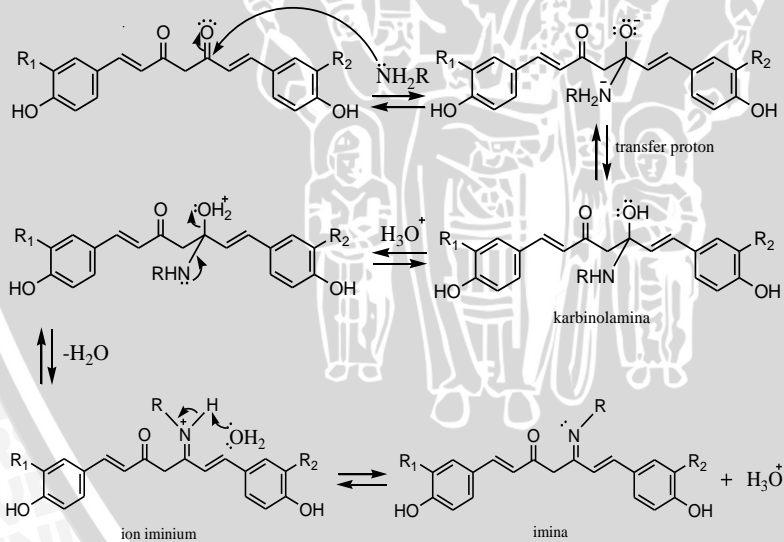
Disisi lain, pengkondisian produk imina kitosan-kurkuminoid pada suasana basa (pH 8) memberikan data absorbansi kurkuminoid yang terlepas dari struktur imina seperti yang disajikan pada Gambar 4.17. Hasil ini menunjukkan bahwa pelepasan kurkuminoid dari senyawa imina kitosan-kurkuminoid pada suasana basa sudah terjadi sejak menit ke-0. Lamanya pengkondisian produk imina dalam suasana basa pada 15 pertama menurunkan pelepasan kurkuminoid. Ini bisa dilihat dari turunnya nilai absorbansi dari 0,643 menjadi 0,485. Setelah 15 menit ini, absorbansi kurkuminoid relatif menurun jumlahnya. Ini bisa dikatakan bahwa kurkuminoid yang terikat pada produk imina relatif tidak stabil hingga 60 menit dibawah ultrasonikasi pada pH basa. Hal ini disebabkan terjadinya perubahan transisi elektron dari $n \rightarrow \pi^*$ pada gugus C=O (karbonil) menjadi keto-enol gugus OH dari senyawa kurkuminoid.



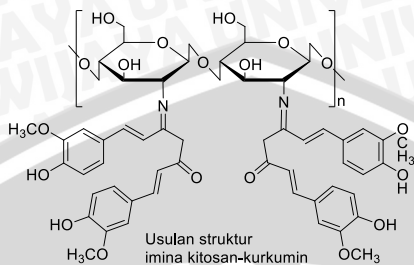
Gambar 4.17: Grafik pengaruh lama reaksi dengan nilai absorbansi kurkuminoid yang terlepas dalam suasana basa dari produk imina

4.5. Mekanisme Reaksi Pembentukan Imina Kitosan Kurkuminoid

Berdasarkan hasil reaksi kitosan dan kurkuminoid, yang mengarahkan pada pembentukan produk imina. Maka usulan mekanisme pembentukan struktur imina antara kitosan dan kurkuminoid diperkirakan melalui reaksi seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.18. Gugus amino ($-\text{NH}_2$) dari kitosan yang merupakan gugus nukleofilik menyerang gugus $\text{C}=\text{O}$ (karbonil) pada kurkuminoid pada atom karbonnya yang lebih bersifat elektrofilik. Sehingga transisi yang diperoleh akan menstabilkan dengan cara melepaskan satu proton di nitrogen dan diikat oleh oksigen gugus karbonil. Untuk menjaga kestabilan struktur transisi ini, maka proton pada gugus amino di kitosan akan terlepas lebih lanjut hingga tidak ada proton yang terikat pada atom nitrogen. Molekul air akan dibebaskan diakhir reaksi, dan gugus amino akan membentuk ikatan rangkap dua ($-\text{N}=\text{C}$) dengan atom karbon dari karbonil. Struktur ini yang disebut sebagai imina. Maka usulan struktur imina yang diperoleh dari reaksi kitosan dan kurkuminoid diperkirakan seperti pada Gambar 4.19.



Gambar 4.18: Mekanisme reaksi pembentukan produk imina kitosan-kurkuminoid



Gambar 4.19: Perkiraan struktur produk imina kitosan-kuruminoid



BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan penelitian, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) berupa serbuk berwarna putih kecoklatan dengan rendemen antara 24,25-60,00%. Nilai DD tertinggi diperoleh pada reaksi deasetilasi menggunakan NaOH 70% dengan lama reaksi 8 jam yaitu sebesar 97,60%. Reaksi dikerjakan dengan bantuan ultrasonikasi pada suhu 60 °C.
2. Reaksi antara kitosan dan kurkuminoid dihasilkan produk imina kitosan-kurkuminoid. Peningkatan rasio kurkumin terhadap kitosan semakin meningkatkan jumlah kurkuminoid yang tersubstitusi ke kitosan (nilai derajat substitusi (DS) semakin naik). Disamping itu, semakin lama reaksi dikerjakan juga menghasilkan nilai DS yang lebih tinggi.
3. Kestabilan produk imina kitosan-kurkuminoid sangat dipengaruhi oleh keasaman ataupun kebasaan kondisi reaksi. Senyawa kurkuminoid dengan waktu reaksi yang lebih lama pada kedua kondisi semakin banyak yang terlepas dari struktur iminanya.

5.2 Saran

Pada reaksi substitusi dengan bantuan ultrasonikasi sebaiknya digunakan variasi waktu dengan rentang waktu yang tidak terlalu besar, agar didapatkan waktu optimum dengan ketelitian yang lebih tinggi. Serta perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mempelajari kestabilan produk kitosan-kurkuminoid dalam suasana asam, basa dan netral.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Pradip Kumar Dutta, Joydeep Dutta and V. S Tripathi, 2004, **Chitin and Chitosan : Chemistry, Properties and Application**, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63 : 20-31.
- [2] McMurry, J., 2008, **Organic Chemistry**, 7th edition, Thomson Learning Inc., Australia.
- [3] Marguerite Rinaudo, 2006, **Chitin and Chitosan: Properties and Applications**, *Progres Polymer Science*, 31 : 603–632.
- [4] Aldes Lesbani, Setiawati Yusuf, R. A. Mika Melviana, 2011, **Karakterisasi Kitin dan Kitosan dari Cangkang Kepiting Bakau (Scylla Serrata)**, *Jurnal Penelitian Sains*, 14 (3) : 32-36.
- [5] Matheis F. J. D. P. Tanasale, Amos Killay, dan Marsela S. Laratmase, 2011, **Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) Sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena**, *Jurnal Natur Indonesia*, 14 (2) : 165-171.
- [6] Srijanto, B, 2003, **Kajian Pengembangan Teknologi Proses Produksi Kitin dan Kitosan Secara Kimiawi**, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003*, 1 : F01-1 – F01-5.
- [7] Suhardi, 1992, **Khitin dan Khitosan**, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, UGM Yogyakarta.
- [8] Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, 2009, **Psychochemical Characterization of Chitin and Chitosan from Crab Shells**, *Carbohydrate Polymers*, 75 : 15-21.

- [9] Rahayu L.H., dan Purnavita, S., 2007, **Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) Untuk Adsorben Ion Logam Merkuri**, *Reaktor*, 11(1):45-49.
- [10] Lihong Duan, Siyuan Guo and Qiongjuan Zheng, 2011, **Ultrasonic-Assisted Condensation of Chitosan with Salicylaldehyde and the Adsorption of Cr(VI) Ions in Magnetic Field**, *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings*, Suzhou, 12-16 : 967.
- [11] Wahyuni, A. Hardjono dan Paskalina Hariyanti Yamerwav, 2004, **Ekstraksi Kurkumin dari Kunyit**, *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2004*, Yogyakarta.
- [12] Badan Pusat Statistik (BPS), 2012, **Luas Panen, Produksi dan Produktivitas Tanaman Kunyit**, Badan Pusat Statistik, Indonesia, Diakses melalui http://www.bps.go.id/tab_sub/view.php?kat=3, Tanggal 13 Pebruari 2014.
- [13] S. Revathy, S. Elumalai, Merina Benny, Benny Antony, 2011, **Isolation, Purification and Identification of Curcuminoids from Turmeric (*Curcuma longa* L.) by Column Chromatography**, *Journal of Experimental Science*, 2 (7) : 21-25.
- [14] P. Anand, A. B. Kunnumakkara, R. A. Newman, B. B. Aggarwal, 2007, **Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises**, *Molecular Pharmaceutics*, 4 : 807-818.
- [15] Aggarwal, B. B., Kumar, A, and Bharti, A. C, 2003, **Anticancer Potential of Curcumin: Preclinical and Clinical Studies**, *Anticancer Research*, 23 (1A) : 363-98.

- [16] Radha K. Maheshwari, Anoop K. Singh, Jaya Gaddipati, Rikhab C. Simal, 2006, **Multiple Biological Activities of Curcumin: A Short Review**, *Life Sciences*, 78 : 2081–2087.
- [17] Rekfa Wika Amini, Sri Eva Lusiana, Sari Sukma, 2013, **Sintesis Senyawa Super Antibakteri *Helicobacter pylori* Berbahan Dasar Kurkuminoid dan Virgin Coconut Oil**, *Laporan PKM-Penelitian*, Universitas Brawijaya, Malang.
- [18] Ramendra K. Singh, Diwakar Rai., Dipti Yadav., A. Bhargava, J. Balzarini, and E. De Clercq, **Synthesis, Antibacterial and Antiviral Properties of Curcumin Bioconjugates Bearing Dipeptide, Fatty Acids and Folic Acid**, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 : 1078-1086.
- [19] Huadong Tang, Caitlin J. Murphy, Bo Zhang, Youqing Shen, Edward A. Van Kirk, William J. Murdoch, Maciej Radosz, 2010, **Curcumin Polymers as Anticancer Conjugates**, *Biomaterials*, 31 : 7139-7149.
- [20] Ratul Kumar Das, Naresh Kasoju, Utpal Bora, 2010, **Encapsulation of Curcumin in Alginate-Chitosan-Pluronic Composite Nanoparticles for Delivery to Cancer Cells**, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 6 : 153–160.
- [21] Yoga Octa Perdana, 2012, **Pembuatan dan Karakterisasi Fisikokimia Nanopartikel Kurkumin-Dendrimer Poliamidoamin (PAMAM) Generasi 4**, *Skripsi*, Program Studi Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok.
- [22] Kloppenburgh, 2006, **Tanaman Berkhasiat Indonesia**, Penerjemah: Soegiri J, IPB Press, Bogor.
- [23] Winarto, W.P, 2003, **Khasiat dan Manfaat Kunyit**, Agromedia Pustaka, Jakarta.

- [24] Syukur, C dan Hernani, 2001, **Budi Daya Tanaman Obat Komersial**. Penebar Swadaya, Jakarta.
- [25] G.K. Jayaprakasha, L. Jagan Mohan Rao and K.K. Sakariah, 2005, **Chemistry and Biological Activities of *C. longa* G**, *Trends in Food Science & Technology*, 16 : 533–548.
- [26] Schieffer, G.W., 2002. **Pressurized liquid extraction of curcuminoids and curcuminoid degradation products from turmeric (*Curcuma longa*) with subsequent HPLC assays**. *Journal Liquid Chromatography and Related Technology.*, 25 : 3033-3044.
- [27] Bambang Cahyono, Muhammad Diah Khoiril Huda, Leenawaty Limantara, 2011, **Pengaruh Proses Pengeringan Rimpang Temulawak (*Curcuma Xanthorrhiza Roxb*) Terhadap Kandungan Dan Komposisi Kurkuminoid, Reaktor**, 13 (3) : 165-171.
- [28] Masyitha Zahrah Zaidin, Irwan J. Effendy, dan Kadir Sabilu, 2013, **Sintasan Larva Rajungan (*Portunus pelagicus*) Stadia Megalopa Melalui Kombinasi Pakan Alami *Artemia salina* dan *Brachionus plicatilis***, *Jurnal Mina Laut Indonesia*, 1 (1) : 112-121.
- [29] Indriyani, A., 2006, **Mengkaji Pengaruh Penyimpanan Rajungan (*Portunus pelagicus* Linn) Mentah dan Matang di Mini Plant terhadap Mutu Daging di Plant**, *Tesis*, Fakultas Ilmu Kelautan dan Perikanan, Universitas Diponegoro, Semarang.
- [30] Susanto, B. M. Marzuki, dan I Setyadi, 2004. **Pengamatan Aspek Biologi Rajungan (*Portunus pelagicus*) dalam Menunjang Teknik Pembanihannya**, *Warta Penelitian Perikanan Indonesia*. 10 (1) : 6-11.
- [31] Fatmawati, 2009, **Kelimpahan Relatif dan Struktur Ukuran Rajungan di Daerah Mangrove Kecamatan Tekolabbua**

Kabupaten Pangkep, *Skripsi*, Jurusan Perikanan, Fakultas Ilmu Kelautan dan Perikanan, Universitas Hasanuddin, Makassar.

- [32] Juwana, S. dan Kasijan, R., 2000, **Rajungan Perikanan, Cara Budidaya dan Menu Masakan**, Penerbit Djambatan, Jakarta.
- [33] Sri Eva Lusiana, 2014, **Foto Rajungan (*Portunus pelagicus*) Asal Probolinggo**, didokumentasi pada 7 Pebruari 2014, Sony Cyber-shot DSC-TX20.
- [34] Marguerite Rinaudo, 2006, **Chitin and Chitosan: Properties and Applications**, *Progres Polymer Science*. 31 : 603–632.
- [35] Argin-Soysal, S. Kofinas P, Martin, L., 2007, **Effect of Complexation Condition on Xanthan-Chitosan Polyelectrolyte Complex Gel**, *Food Hydrocolloids*, 23: 202-209.
- [36] Krissetiana, H., 2004, **Kitin dan Kitosan dari Limbah Udang**, Suara Merdeka, Diakses melalui <http://www.suaramerdeka.com/harian/0405/31/ragam4>, Tanggal 18 Pebruari 2014.
- [37] Majeti N.V. Ravi Kumar, 2000, **A review of Chitin and Chitosan Applications**, *Reactive & Functional Polymers*, 46 : 1–27.
- [38] Mason, T.J, 1999, **Sonochemistry**, Oxford University Press Inc, New York.
- [39] Pravin V. Shinde, Bapurao B. Shingate, and Murlidhar S. Shingare, 2011, **An Organocatalyzed and Ultrasound Accelerated Expeditious Synthetic Route to 1,5-Benzodiazepines Under Solvent-Free Conditions**, *Bulletin of Korean Chemical Society*. 32 (4) : 1179-1182.

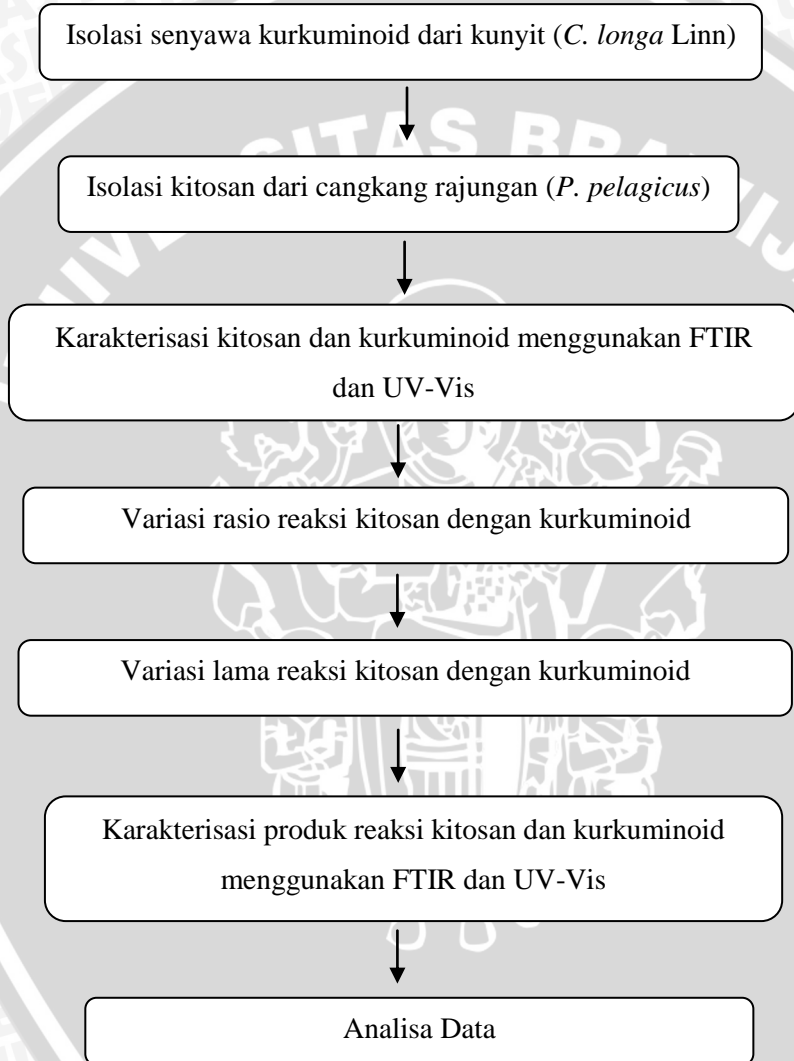
- [40] Javad Safaei-Ghomi, Mohammad Ali Ghasemzadeh, 2011, **Ultrasound-Assisted Synthesis of Dihydropyrimidine-2-thiones**, *Journal of Serbian Chemical Society*. 76 (5) : 679–684.
- [41] R. M. Silverstein, G.C Bassler, T.C. Morrill, 1986, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th ed., A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, Singapore.
- [42] Thermo Nicolet, 2011, **Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry**, Thermo Nicolet Corporation, USA, diakses melalui <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>, Tanggal 17 Februari 2014.
- [43] Bruice, P. Y. 2001, **Organic Chemistry**, Prentice Hall International, Inc., New Jersey.
- [44] Tony Owen, 2000, **Fundamental of Modern UV-visible Spectroscopy Primer**, Agilent Technologies, Germany.
- [45] Jaggi Lal, Sushil K. Gupta, Dau D. Agarwal, 2012, **Chitosan : An Efficient Biodegradable and Recyclable Green Catalyst for One-Pot Synthesis of 3,4-dihydropyrimidinones of Curcumin in Aqueous Media**, *Catalysis Communications*, 27 : 38-43.
- [46] Felicity Burrows, Clifford Louime, Michael Abazinge, Oghenekome Onokpise, 2007, **Extraction and Evaluation of Chitosan from Crab Exoskeleton as a Seed Fungicide and Plant Growth Enhancer**, *American-Eurasian Journal of Agriculture & Environmental Sciences*, 2 (2) : 103-111.
- [47] R.F. Weska, J.M. Moura, L. M.Batista, J.Rizzi,L.A.A.Pinto, 2007, **Optimization of Deacetylation in the Production of Chitosan from Shrimp Wastes: Use of Response**

- Surface Methodology**, *Journal of Food Engineering*, 80 (3) : 749-753.
- [48] Khan, T.A., Peh, K.K., Ching, H.S., 2002, **Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan : The Influence of Analytical Methods**, *Pharmacy and Pharmaceuticals Science Journal*, 5 (3) : 205-212.
- [49] Mardiyah Kurniasih, Dian Windy Dwiasi, 2007, **Preparasi dan Karakterisasi Kitin dari Kulit Udang Putih (*Litopenaeus vannamei*)**, *Jurnal Molekul*, 2 (2) : 79-87.
- [50] Feroz Akhtar, M. Moshahid Alam Rizvi, Santosh Kumar Kar, 2012, **Oral Delivery of Curcumin Bound to Chitosan Nanoparticles Cured *Plasmodium yoelii* Infected Mice**, *Biotechnology Advances*, 30 : 310–320.
- [51] G. Asghari, A. Mostajeran, M. Shebli, 2009, **Curcuminoid and Essential Oil Components of Turmeric at Different Stages of Growth Cultivated in Iran**, *Research in Pharmaceutical Sciences*, 4 (1) : 55-61.
- [52] P.R Krishna Mohan, G. Sreelakshmi C.V.V. Muraleedharan, Roy Joseph, 2012, **Water Soluble Complexes of Curcumin with Cyclodextrins : Characterization by FT-Raman Spectroscopy**, *Vibrational Spectroscopy*, 8 : 1-8.
- [53] N. M. Puspawati dan I. N. Simpen, 2010, **Optimasi Deasetilasi Khitin dari Kulit Udang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood menjadi Khitosan Melalui Variasi Konsentrasi NaOH**, *Jurnal Kimia*, 4 (1) : 79-90.
- [54] Yuliusman, dan Adelina, P.W., 2010, **Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO₄**, *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010*, ISSN:1411-4216.

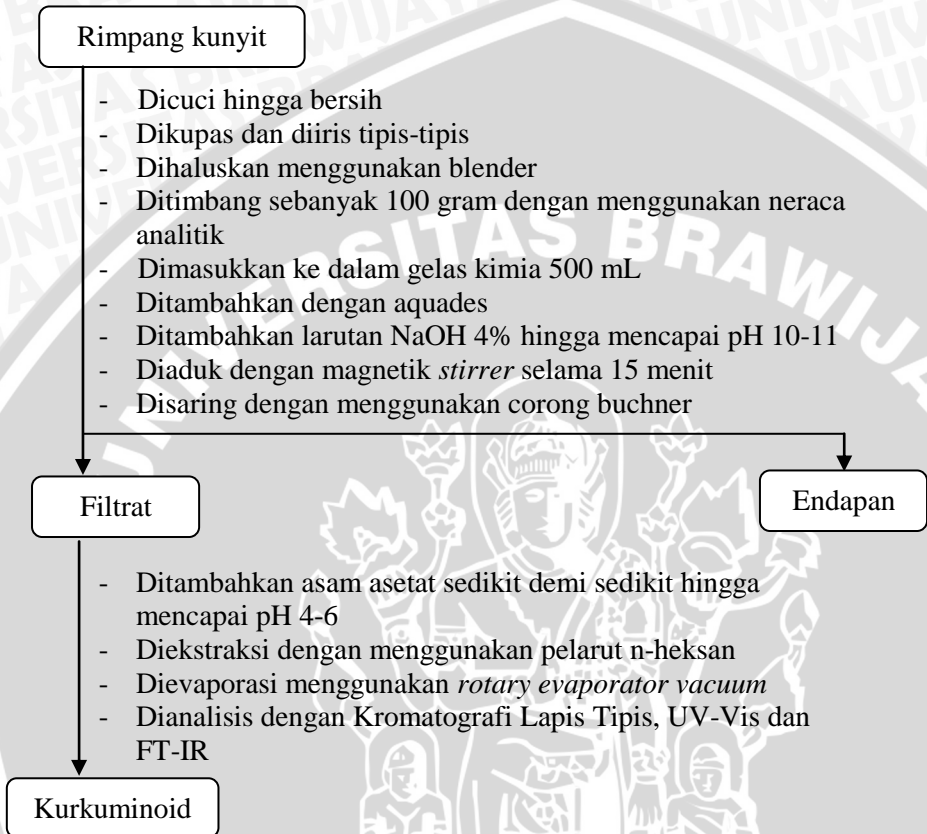
- [55] Ahmad Budi Junaidi, Indriana Kartini, Bambang Rusdiarso, 2009, **Preparasi Kitosan Melalui Deasetilasi Kitin Secara Bertahap dan Sifat Fisikokimianya**, *Indonesian Journal of Chemistry*, 9 (3) : 369-372.
- [56] Zainal Arifin, 2012, **Pemanfaatan Teknologi Sonikasi Tak Langsung Dalam Rangka Produksi Kitosan**, *Konversi*, 1 (1) : 1-6.
- [57] Singh, V., K.P. Kaur, A. Khurana, G.L. Kad., 1998, **Ultrasound : A Boon in Synthesis of Organic Compounds**, *Journal of Department of Chemistry*, Panjab University Chandigarh.
- [58] Utami Irawati, Umi Baroroh Lili Utami, **Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Kepiting Sebagai Medium Filter Untuk Filtrasi Cr(VI) Dalam Larutan**, *Sains dan Terapan Kimia*, 1 (2) : 102-110.
- [59] Terbojevich, M. dan Muzzarelli, R.A.A., 2000, **Chitosan**, University of Ancona, Ancona.

LAMPIRAN

Lampiran A. Skema Kerja A.1 Diagram Alir Penelitian

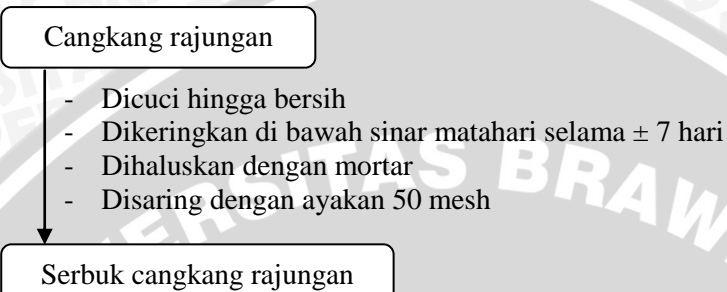


A.2 Isolasi Senyawa Kurkuminoid dari Kunyit (*C. longa* Linn)

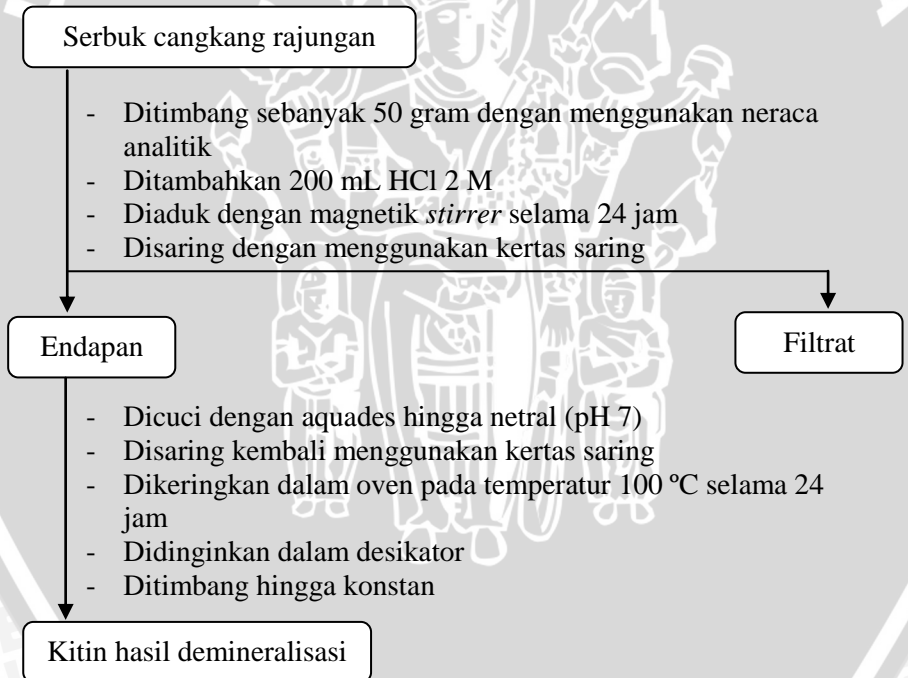


A.3 Isolasi Kitin dan Kitosan dari Cangkang Rajungan (*P. pelagicus*)

A.3.1 Preparasi cangkang rajungan



A.3.2 Demineralisasi



A.3.3 Deproteinasi

Kitin hasil demineralisasi

- Ditimbang sebanyak 8 gram
- Dimasukkan ke dalam labu leher tiga 100 mL
- Ditambahkan 80 mL NaOH 4%
- Dirangkai seperangkat alat refluks
- Direfluks pada temperatur 100 °C selama 12 jam sambil diaduk menggunakan magnetik *stirrer*
- Disaring dengan menggunakan kertas saring

Endapan

- Dicuci dengan aquades hingga netral (pH 7)
- Disaring kembali dengan menggunakan kertas saring
- Dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam
- Didinginkan dalam desikator
- Ditimbang hingga konstan

Kitin hasil deproteinasi

Filtrat

A.3.4 Depigmentasi

Kitin hasil deproteinasi

- Ditimbang sebanyak 7 gram
- Ditambahkan 70 mL etanol 96 %
- Diaduk dengan magnetik *stirrer*
- Disaring dengan menggunakan kertas saring

Endapan

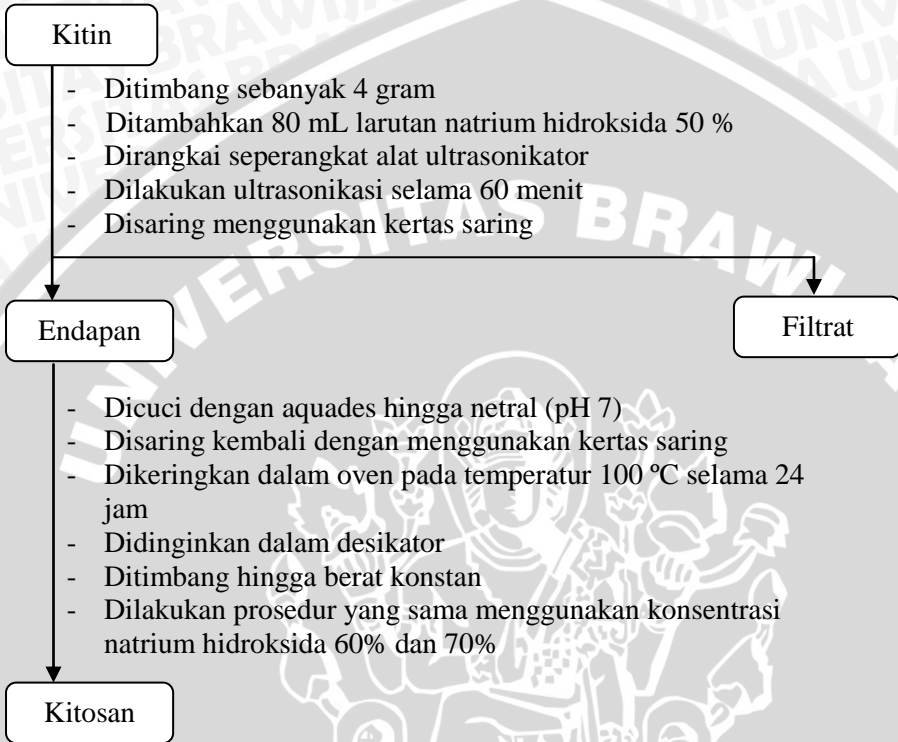
- Dicuci dengan aquades panas : aseton (1:1) sebanyak dua kali
- Disaring kembali dengan menggunakan kertas saring
- Dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam
- Didinginkan dalam desikator
- Ditimbang hingga konstan

Kitin

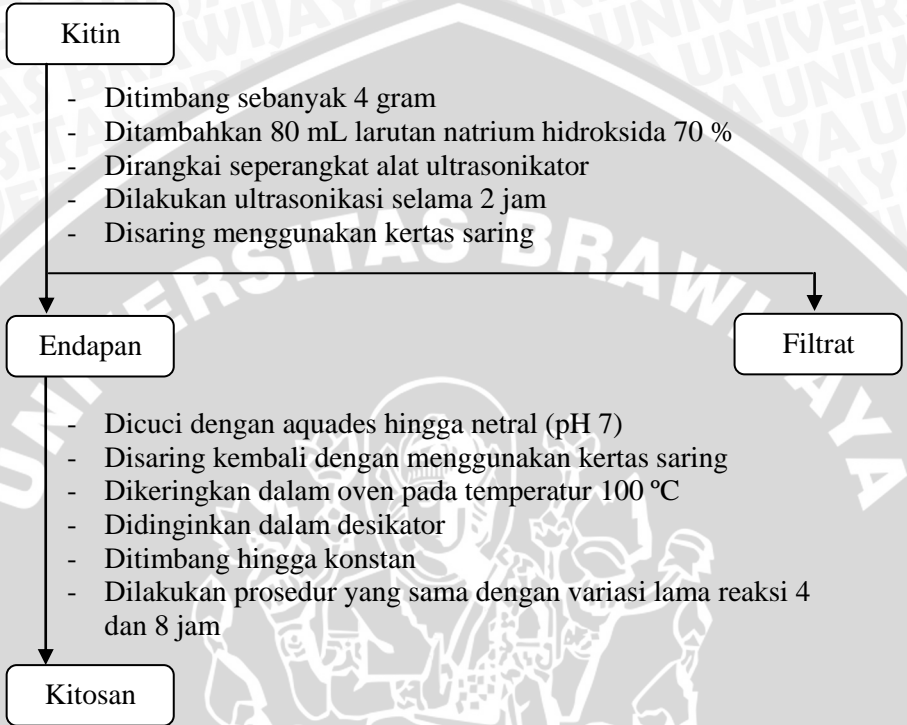
Filtrat

A.3.5 Deasetilasi kitin

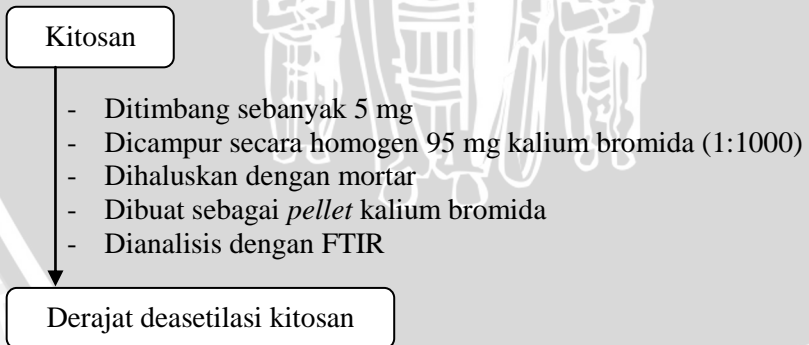
A.3.5.1 Variasi konsentrasi NaOH



A.3.5.2 Variasi lama reaksi deasetilasi

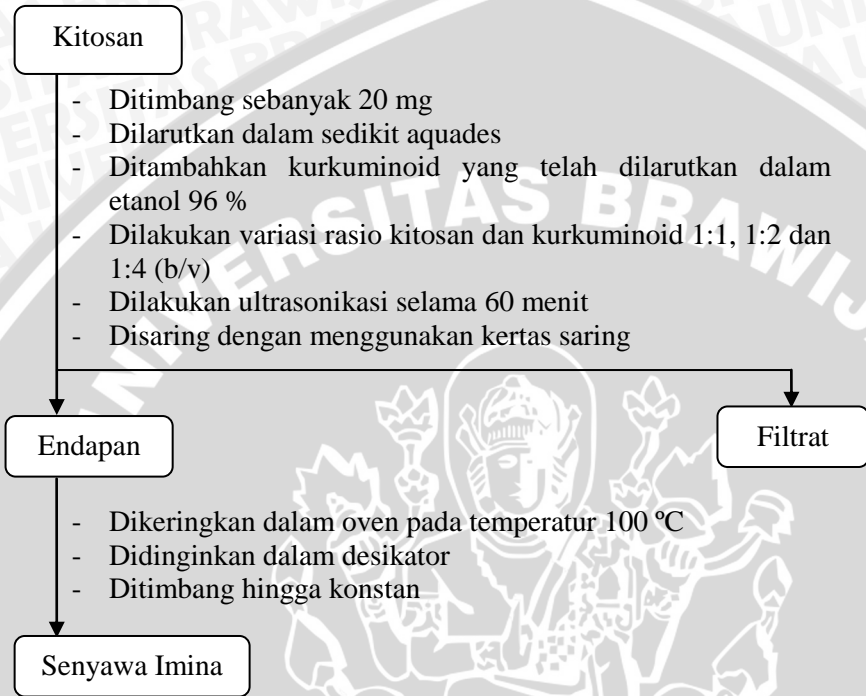


A.3.6 Penentuan nilai derajat deasetilasi (DD)

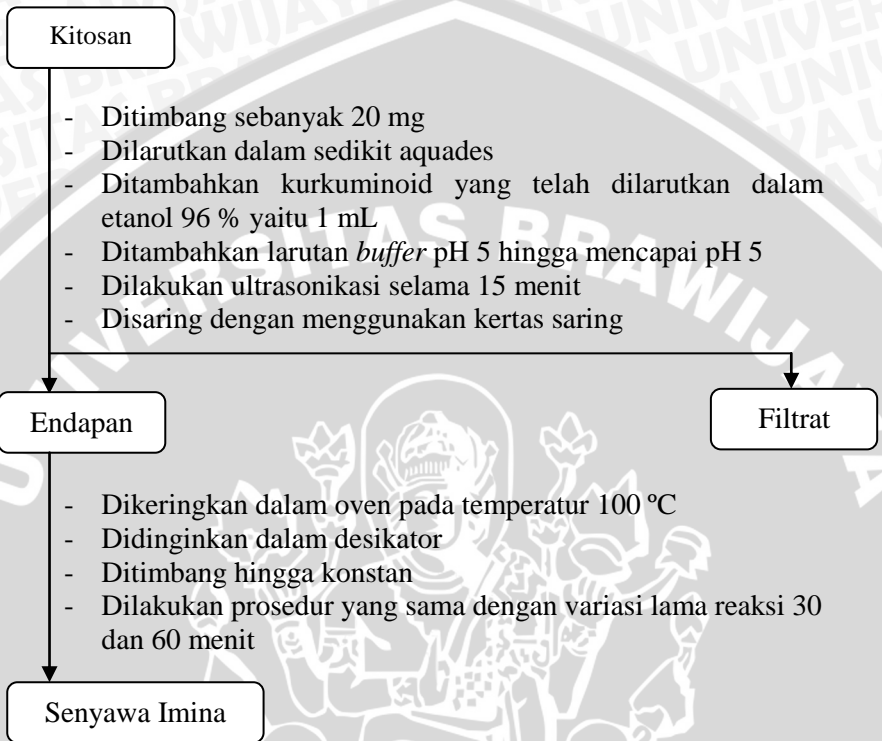


A.4 Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

A.4.1 Variasi rasio kitosan dengan kurkuminoid



A.4.2 Variasi lama reaksi kitosan dengan kurkuminoid



Lampiran B. Tabel Perlakuan Reaksi Kitosan-Kurkuminoid

B.1 Variasi Rasio Kitosan-Kurkuminoid dengan Ultrasonikasi

Rasio Kitosan-Kurkuminoid	Massa Kitosan (mg)	Volume Kurkuminoid (mL)	Waktu Reaksi (menit)
1:1	20	0,5 mL	60
1:2	20	1 mL	60
1:4	20	2 mL	60

B.2 Variasi Waktu Ultrasonikasi Reaksi Kitosan-Kurkuminoid

Rasio Kitosan-Kurkuminoid	Massa Kitosan (mg)	Volume Kurkuminoid (mL)	Waktu Reaksi (menit)
1:2	20	1	0
1:2	20	1	15
1:2	20	1	30
1:2	20	1	45
1:2	20	1	60

Lampiran C. Tabel Data Hasil Penelitian

C.1 Rendemen Hasil Reaksi Deasetilasi

C.1.1 Variasi konsentrasi NaOH

Konsentrasi NaOH (%)	Berat Kitin (g)	Kitosan yang Diperoleh (g)	Rendemen (%)
50	4,00	1,49	37,25
60	4,00	1,44	36,00
70	4,00	1,47	36,75

C.1.2 Variasi lama reaksi deasetilasi

Lama Reaksi (Jam)	Berat Kitin (g)	Kitosan yang Diperoleh (g)	Rendemen (%)
2	4,00	1,72	43,00
4	4,00	2,40	60,00
8	4,00	0,97	24,25

C.2 Nilai Derajat Deasetilasi Kitosan

C.2.1 Variasi konsentrasi NaOH

Konsentrasi NaOH (%)	A ₃₄₅₀	A ₁₆₅₅	Derajat Deasetilasi (%)
50	0,23	0,21	31,36
60	0,22	0,14	52,16
70	0,35	0,15	67,78

C.2.2 Variasi lama reaksi deasetilasi

Lama Reaksi	A ₃₄₅₀	A ₁₆₅₅	Derajat Deasetilasi (%)
2	0,16	0,06	71,80
4	0,41	0,04	92,66
8	0,31	0,009	97,60

Keterangan :

A₃₄₅₀ = Absorbansi gugus -OH *overlapping* dengan -NH₂

A₁₆₅₅ = Absorbansi gugus asetamida (CH₃CONH-)

$$A = \log P_0/P$$

Dimana P₀ adalah % transmittan pada garis dasar dan P % transmittan pada puncak minimum

$$\% DD = 1 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

C.3 Rendemen Hasil Reaksi Kitosan dengan Kurkuminoid

C.3.1 Variasi rasio

Rasio Kitosan-Kurkuminoid	Berat Awal (mg)	Berat Akhir (mg)	Rendemen (%)
1:1	20,00	7,9	39,5
1:2	20,00	12	60,00
1:4	20,00	11,1	55,5

C.3.2 Variasi lama reaksi dalam suasana asam (1:2)

Lama Reaksi (menit)	Berat Awal (mg)	Berat Akhir (mg)	Rendemen (%)
15	20,00	10,70	53,50
30	20,00	14,80	74,00
60	20,00	14,00	70,00

C.3.3 Variasi lama reaksi dalam suasana basa (1:2)

Lama Reaksi (menit)	Berat Awal (mg)	Berat Akhir (mg)	Rendemen (%)
15	20,00	10,70	67,50
30	20,00	14,80	79,50
60	20,00	14,00	43,00

C.4 Nilai Derajat Substitusi Kitosan-Kurkuminoid Variasi Rasio

Rasio Kitosan- Kurkuminoid	Intensitas OH	A _{OH}	Intensitas CO	A _{CO}	DS
1:1	0,166	0,240	0,619	0,619	0,604
1:2	0,201	0,696	0,586	0,586	0,640
1:4	0,192	0,716	0,632	0,632	0,669

Keterangan :

A_{OH} = Absorbansi gugus hidroksil (-OH)

A_{CO} = Absorbansi gugus karbonil (C=O)

Dengan :

A_{OH} = - log (intensitas gugus OH)

A_{CO} = - log (intensitas gugus CO)

$$DS = 0,76 \times (A_{CO}/A_{OH})$$

Lampiran D. Perhitungan

D.1 Rendemen Hasil Isolasi Kurkuminoid

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Berat akhir}}{\text{Berat awal}} \times 100\%$$

- Isolasi ke-1

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{0,42 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\% = 0,42\%$$

- Isolasi ke-2

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{1,12 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\% = 1,12\%$$

- Isolasi ke-3

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{0,87 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\% = 0,87\%$$

D.2 Rendemen Hasil Isolasi Kitin

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Berat akhir}}{\text{Berat awal}} \times 100\%$$

- Tahapan demineralisasi

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{36,62 \text{ g}}{50,00 \text{ g}} \times 100\% = 73,24\%$$

- Tahapan deproteinasi

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{6,57 \text{ g}}{8,00 \text{ g}} \times 100\% = 82,13\%$$

- Tahapan depigmentasi

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{6,28 \text{ g}}{7,00 \text{ g}} \times 100\% = 89,71\%$$

D.3 Perhitungan Derajat Deasetilasi

$$\% DD = 1 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

dimana : A_{1655} = Absorbansi gugus hidroksil (-OH)

A_{3450} = Absorbansi gugus asetamida ($\text{CH}_3\text{CONH-}$)

1,33 = Tetapan yang diperoleh dari perbandingan

A_{1655}/A_{3450} untuk kitosan dengan asetilasi penuh

- Derajat deasetilasi kitin

$$\% DD = 1 - \left[\left(\frac{0,11}{0,11} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

$$= 24,82\%$$

D.4 Perhitungan Kadar Air

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B_2 - B_3}{B_2 - B_1} \times 100\%$$

dimana : B_1 = massa cawan kosong (g)

B_2 = massa cawan dan serbuk cangkang rajungan awal (g)

B_3 = massa cawan dan serbuk cangkang rajungan yang telah dikeringkan (g)

- Kadar air serbuk cangkang rajungan

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B_2 - B_3}{B_2 - B_1} \times 100\%$$

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{39,90 - 39,72}{39,90 - 34,90} \times 100\% = 3,6\%$$

- Kadar air kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B_2 - B_3}{B_2 - B_1} \times 100\%$$

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{14,87 - 14,86}{14,87 - 13,87} \times 100\% = 7,00\%$$

- Kadar Air Kitosan Hasil Isolasi dari Cangkang Rajungan

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{B_2 - B_3}{B_2 - B_1} \times 100\%$$

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{14,27 - 14,26}{14,27 - 13,27} \times 100\% = 1,00\%$$

D.5 Perhitungan Preparasi Larutan

D.5.1 Pembuatan larutan induk kurkuminoid 500 ppm

Sebanyak 1,12 gram kurkuminoid dilarutkan dalam 10 mL etanol

Massa kurkuminoid = 1,12 gram = 1120 mg

Kurkuminoid 112.000 ppm = 1,12 gram/10 mL

$$= 1120 \text{ mg}/10^{-2} \text{ L}$$

- Pembuatan Larutan Induk Kurkuminoid 500 ppm

$$M_1 \times V_1$$

$$= M_2 \times V_2$$

$$112.000 \text{ ppm} \times V_1 = 500 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,040 \text{ mL}$$

$$= 40 \mu\text{L}$$

D.5.2 Pembuatan larutan kurva baku

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 200 ppm dari 500 ppm

$$M_1 \times V_1$$

$$= M_2 \times V_2$$

$$500 \text{ ppm} \times V_1 = 200 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 4,000 \text{ mL}$$

$$= 4000 \mu\text{L}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 100 ppm dari 200 ppm

$$M_1 \times V_1$$

$$= M_2 \times V_2$$

$$200 \text{ ppm} \times V_1 = 100 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$$

$$V_1 = 5,000 \text{ mL}$$

$$= 5000 \mu\text{L}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 90 ppm dari 100 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\100 \text{ ppm} \times V_1 &= 90 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 9,000 \text{ mL} \\&= 9000 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 80 ppm dari 90 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\90 \text{ ppm} \times V_1 &= 80 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 8,900 \text{ mL} \\&= 8900 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 70 ppm dari 80 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\80 \text{ ppm} \times V_1 &= 70 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 8,750 \text{ mL} \\&= 8750 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 60 ppm dari 70 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\70 \text{ ppm} \times V_1 &= 60 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 8,570 \text{ mL} \\&= 8570 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 50 ppm dari 60 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\60 \text{ ppm} \times V_1 &= 50 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 8,333 \text{ mL} \\&= 8333 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 40 ppm dari 50 ppm

$$\begin{aligned}M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\50 \text{ ppm} \times V_1 &= 40 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} \\V_1 &= 8,000 \text{ mL} \\&= 8000 \mu\text{L}\end{aligned}$$

- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 30 ppm dari 40 ppm
 $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $40 \text{ ppm} \times V_1 = 30 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 7,500 \text{ mL}$
 $= 7500 \mu\text{L}$
- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 20 ppm dari 30 ppm
 $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $30 \text{ ppm} \times V_1 = 20 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 6,667 \text{ mL}$
 $= 6667 \mu\text{L}$
- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 10 ppm dari 20 ppm
 $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $20 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 5,000 \text{ mL}$
 $= 5000 \mu\text{L}$
- Pembuatan Larutan Kurkuminoid 5 ppm dari 10 ppm
 $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$
 $10 \text{ ppm} \times V_1 = 5 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL}$
 $V_1 = 5,000 \text{ mL}$
 $= 5000 \mu\text{L}$

Lampiran E. Kurva Baku Kurkuminoid

E.1 Pembuatan Kurva Baku Kurkuminoid

E.1.1 Kurva baku kurkuminoid

Konsentrasi dalam ppm (x)	Absorbansi (y)	x ²	y ²	xy
5	0,048	25	0,002304	0,24
20	0,236	400	0,055696	4,72
40	0,519	1600	0,269361	20,76
60	0,734	3600	0,538756	44,04
80	0,980	6400	0,960400	78,40
Σ		12025	1,826517	148,16

Berdasarkan data pada Tabel Lampiran E.1.1, diperoleh persamaan regresi sebagai berikut :

$$a = \frac{\sum xy}{\sum x^2} = 0,012$$

$$r = \frac{\sum xy}{\sqrt{\sum x^2 y^2}} = 0,998$$

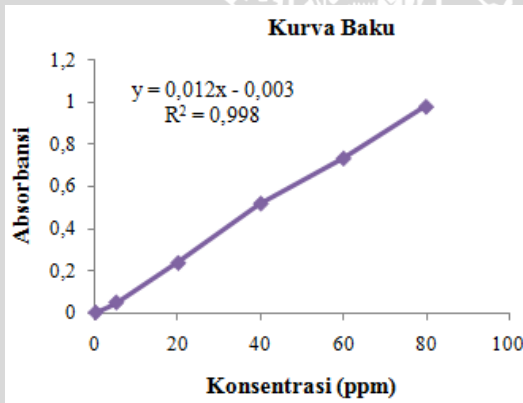
Persamaan regresi yang diperoleh dari kurva baku : $y = 0,012x$

Berdasarkan Hukum Lambert-Beer, hubungan antara konsentrasi (ppm) dan absorbansi adalah :

$$A = abc$$

$$y = 0,012x$$

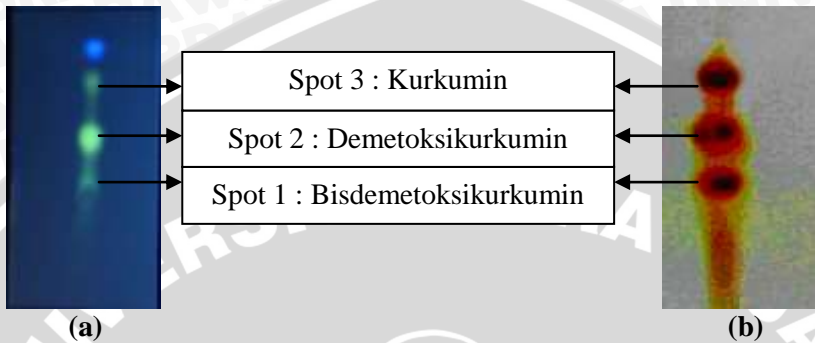
dimana A adalah absorbansi, b adalah ketebalan medium, dan c adalah konsentrasi larutan (ppm). Kurva baku kurkuminoid yang diperoleh dari perhitungan regresi linier, disajikan pada Gambar E.



Gambar E. Kurva Hubungan Konsentrasi Kurkuminoid terhadap Absorbansi Hasil Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis

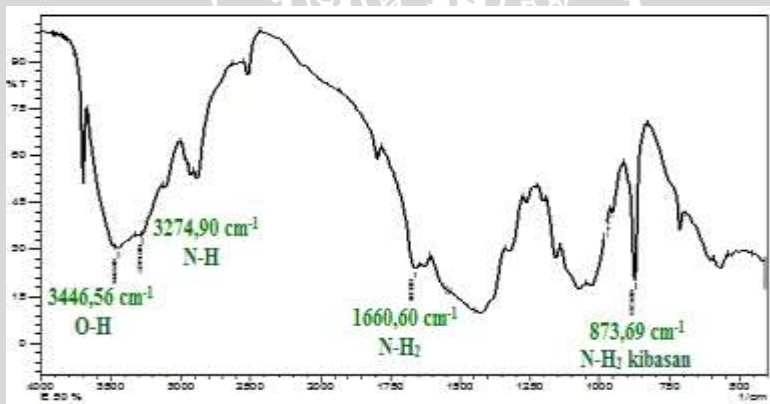
Lampiran F. Spektra Senyawa Hasil Karakterisasi

F.1 Hasil Karakterisasi KLT Kurkuminoid

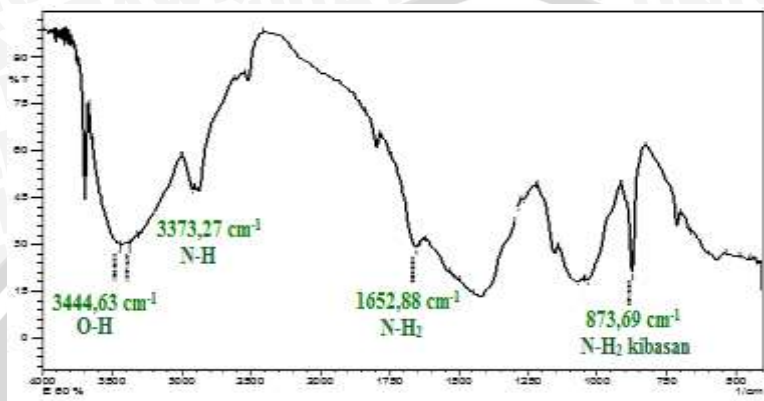


F.2 Spektra FTIR Kitosan Variasi Konsentrasi NaOH

F.2.1 Spektra FTIR kitosan NaOH 50%

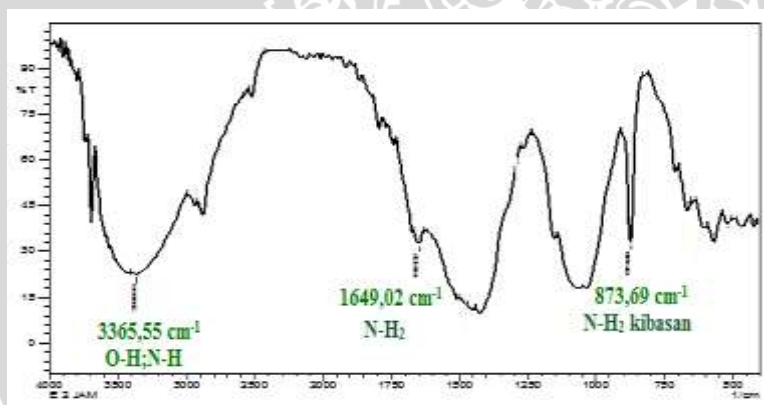


F.2.2 Spektra FTIR kitosan NaOH 60%

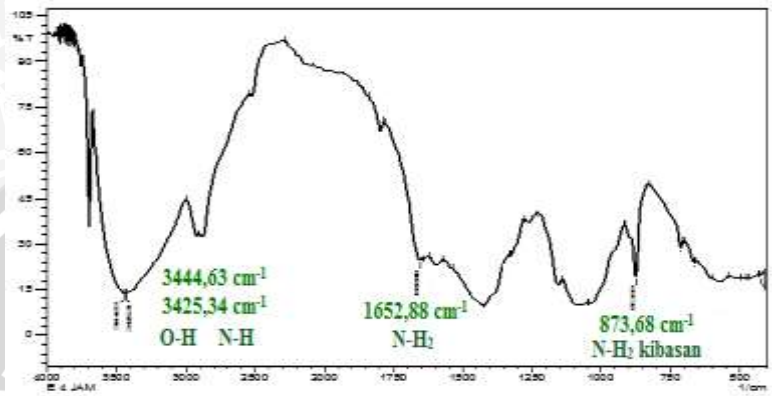


F.3 Spektra FTIR Kitosan Variasi Lama Reaksi Deasetilasi

F.3.1 Spektra FTIR kitosan 2 jam

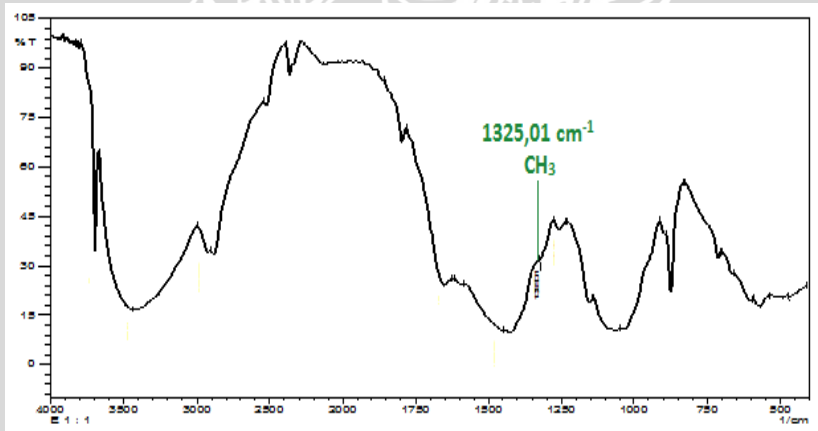


F.3.2 Spektra FTIR kitosan 4 jam

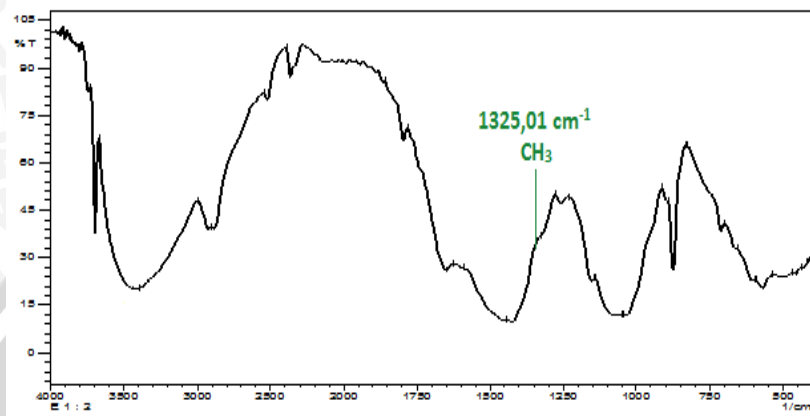


F.4 Spektra FTIR Hasil Reaksi Kitosan-Kurkuminoid Variasi Rasio

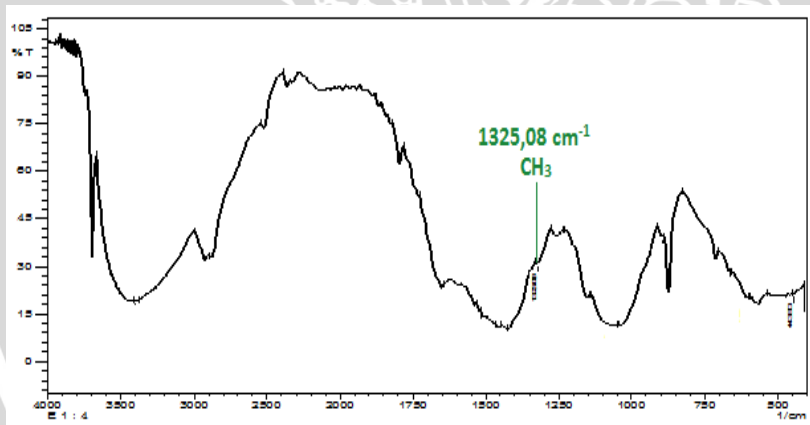
F.4.1 Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:1)



F.4.2 Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:2)



F.4.3 Spektra FTIR kitosan-kurkuminoid (1:4)



Lampiran G. Dokumentasi Penelitian
G.1 Isolasi Kurkuminoid dari Rimpang Kunyit
G.1.1 Penambahan asam dan basa



Setelah ditambahkan NaOH 4%



Setelah ditambahkan CH₃COOH

G.1.2 Ekstraksi dengan n-heksana



Fasa organik

Fasa air

Ekstraksi kurkuminoid dengan pelarut n-heksan

G.1.3 Kurkuminoid hasil isolasi dari rimpang kunyit



Kurkuminoid

G.2 Isolasi Kitosan dari Cangkang Rajungan

G.2.1 Preparasi cangkang rajungan



Cangkang rajungan



Penumbukan cangkang rajungan



Serbuk kasar cangkang rajungan

G.2.2 Demineralisasi



Demineralisasi



Serbuk hasil demineralisasi

G.2.3 Deproteinasi



Proses deproteinasi



Serbuk kitin

G.2.4 Depigmentasi



Proses depigmentasi



Kitin hasil depigmentasi

G.2.5 Deasetilasi kitin



Proses deasetilasi kitin dengan ultrasonikasi



Serbuk kitosan

G.3 Hasil Reaksi Kitosan-Kurkuminoid

G.3.1 Variasi rasio kitosan-kurkuminoid



Filtrat Sisa Hasil Reaksi



Padatan (Serbuk)

G.3.2 Variasi lama reaksi dalam suasana asam



Filtrat Sisa Hasil Reaksi



Padatan (Serbuk)

G.3.3 Variasi lama reaksi dalam suasana basa



Filtrat Sisa Hasil Reaksi



Padatan (Serbuk)