

Optimasi Ekstraksi Nanokalsium Cangkang Sotong Dengan Metode Response Surface Methodology (RSM)

¹Andi Santi

Program Studi Pengolahan dan Penyimpanan Hasil Perikanan,
Politeknik Pertanian Negeri Pangkajene Kepulauan

²Metusalach

Program Studi Teknologi Hasil Perikanan, Universitas Hasanuddin

¹Arham Rusli

Program Studi Pengolahan dan Penyimpanan Hasil Perikanan,
Politeknik Pertanian Negeri Pangkajene Kepulauan

¹Muh Ali Arsyad

Program Studi Pengolahan dan Penyimpanan Hasil Perikanan,
Politeknik Pertanian Negeri Pangkajene Kepulauan

^{1*}Ikbal Syukroni

Program Studi Pengolahan dan Penyimpanan Hasil Perikanan,
Politeknik Pertanian Negeri Pangkajene Kepulauan

Korespondensi penulis: ikbalsyukroni@polipangkep.ac.id

Abstract. *This research aims to create and analyze the characteristics of nanocalcium using the precipitation method from cuttlefish shell waste. Precipitation was carried out using 3N NaOH. Apart from that, this research was designed to determine the optimum conditions for the nanocalcium extraction process from cuttlefish shells using Response Surface Methodology (RSM) using a factorial design with 30 treatments. Tests were carried out to determine the effect of independent variables (solvent concentration, extraction time and extraction temperature) on the response of calcium content, white degree and yield of cuttlefish shell nanocalcium. The results of this research show that optimization of the cuttlefish shell nanocalcium extraction process using the Response Surface Methodology (RSM) method was obtained in the extraction treatment with an HCl concentration (X1) of 2 N, extraction time (X2) of 1.5 hours and extraction temperature (X3) of 93°C, while The response optimization value resulted from calcium content (Y1) 58.2 x105mg/g, white degree (Y2) 97.53% and yield (Y3) 4.59%. The optimum concentration of cuttlefish shell nanocalcium extraction has a desirability value of 0.98*

Keywords: *Cuttlefish, Nanocalcium, Response Surface Methodology, Shell*

Abstrak. Penelitian ini bertujuan untuk membuat dan menganalisis karakteristik nanokalsium dengan metode presipitasi dari limbah cangkang sotong. Presipitasi dilakukan menggunakan NaOH 3N. Selain itu penelitian ini dirancang untuk mengetahui kondisi optimum proses ekstraksi nanokalsium dari cangkang sotong melalui *Response Surface Methodology* (RSM) menggunakan desain faktorial dengan 30 perlakuan. Pengujian dilakukan untuk mengetahui pengaruh variabel bebas (konsentrasi pelarut, lama waktu ekstraksi dan suhu ekstraksi) terhadap respon kadar kalsium, derajat putih

*Corresponding author, ikbalsyukroni@polipangkep.ac.id

dan rendemen pada nanokalsium cangkang sotong. Hasil Penelitian ini menunjukkan bahwa optimasi proses ekstraksi nanokalsium cangkang sotong dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM) diperoleh pada perlakuan ekstraksi dengan konsentrasi HCl (X_1) 2 N, waktu ekstraksi (X_2) 1,5 jam dan suhu ekstraksi (X_3) 93°C, sedangkan nilai optimasi respon yang dihasilkan dari kadar kalsium (Y_1) $58,2 \times 10^5$ mg/g, derajat putih (Y_2) 97,53% dan rendemen (Y_3) 4,59 %. Konsentrasi optimum ekstraksi nanokalsium cangkang sotong memiliki nilai derajat keinginan (desirability) 0,98

Kata kunci: Cangkang, Nanokalsium, Respon Surface Methodology, Sotong

LATAR BELAKANG

Cangkang sotong mengandung unsur anorganik (CaCO_3) yang berpotensi sebagai sumber kalsium oksida (CaO) pada ekstraksi nanokalsium. Nanokalsium cangkang sotong dibuat menggunakan metode presipitasi. Metode presipitasi merupakan salah satu teknologi bottom up untuk pembuatan material berukuran nano partikel. Teknologi bottom up merupakan pendekatan dengan merangkai atom atau molekul dan menggabungkannya melalui reaksi kimia (Greiner, 2009). Pembuatan kalsium dengan ukuran nanometer berhasil dibuat dengan metode presipitasi. Kalsium yang dihasilkan dalam proses ini adalah kalsium oksida (CaO). Presipitasi diawali dengan proses demineralisasi yaitu melarutkan CaCO_3 yang terdapat dalam tepung cangkang ke dalam HCl 0,5N, 1N, dan 1,5N untuk mendapatkan CaCl_2 . CaCl_2 dipresipitasi menggunakan NaOH 3N hingga jenuh untuk mendapatkan Ca(OH)_2 dalam bentuk endapan putih. Endapan putih kemudian dinetralkan menggunakan akuades hingga pH 7.

Salah satu metode yg digunakan untuk mendapatkan formula optimasi yang terbaik dalam ekstraksi nanokalsium cangkang sotong adalah menggunakan teknik optimasi Response Surface Methodology (RSM) Central Composite Design (CCD) menggunakan software Design Expert. RSM memiliki keunggulan dibandingkan pendekatan lainnya karena jumlah eksperimen yang harus dilakukan untuk mendapatkan kondisi optimum lebih sedikit (Mirhosseni et al., 2008) sehingga merupakan teknik optimasi proses yang sangat efisien (Kong et al., 2004). Selain itu, metode ini telah sukses digunakan untuk memperbaiki berbagai macam proses (Myers et al., 2009; Shih et al., 2009; Kumar et al., 2009; Fan et al., 2011; dan Mercal et al., 2011).

METODE PENELITIAN

Penelitian ini menggunakan rancangan Response Surface Methodology (RSM) untuk mendapatkan respon metode ekstraksi kalsium yang optimal.

Tahap pembuatan rancangan formulasi Rancangan respon dilakukan melalui program Design Expert bertujuan untuk menentukan variabel tetap dan variabel bebas. Variabel tetap terdiri dari jumlah nanokalsium, sedangkan variabel bebas terdiri dari konsentrasi larutan HCl (X1), waktu ekstraksi (X2) dan suhu ekstraksi (X3). konsentrasi larutan pengekstrak sebagai faktor 1 (X1) dan lama waktu ekstraksi sebagai faktor 2 (X2) dan suhu ekstraksi sebagai faktor 3 (X3) (Tabel 1).

Penentuan variabel bebas berdasarkan pada pelarut yang digunakan pada ekstraksi kalsium, yaitu pelarut basa NaOH (modifikasi Trilaksani et al., 2006) dan pelarut asam HCl (Agustini et al., 2011) serta percobaan metode pada sampel tulang lele. Pada hasil percobaan didapatkan data variabel bebas yang perlu untuk diketahui metode ekstraksi kalsium yang optimal. Kandungan kalsium sebagai variabel respon yang dioptimumkan atau variabel tetap (Y).

Tabel 1. Penentuan Variabel Bebas dan Kode Perlakuan Pada Penelitian

Variabel Bebas	Simbol	Range & Level		
		-1	0	+1
Konsentrasi larutan HCl (N)	X ₁	0,5	1	1,5
Waktu Ekstraksi (jam)	X ₂	1,5	2	2,5
Suhu Ekstraksi (°C)	X ₃	85	90	95

1. Tahap pembuatan Nanokalsium Cangkang Sotong

Metode yang digunakan dalam ekstraksi nanokalsium adalah metode *bottom up* yaitu menggunakan teknik sol-gel, presipitasi kimia, dan aglomerasi fasa gas (Dutta dan Hofmann 2005). Perlakuan yang diterapkan pada penelitian tahap ini adalah konsentrasi larutan pengekstrak yang berbeda (HCl 0,5 N, HCl 1 N dan HCl 1,5 N), lama ekstraksi 1,5 ; 2 ; dan 2,5 jam) dan suhu ekstraksi (85°C, 90°C dan 95°C). Masing-masing perlakuan diulang sebanyak tiga kali. Hasil ekstraksi selanjutnya dilakukan penyaringan dengan kertas saring *Whatman* No.42 sehingga diperoleh cairan/filtrat. Pembentukan kristal kalsium dilakukan dengan metode presipitasi melalui penambahan bertahap larutan ionik NaOH 3 N tetes demi tetes pada filtrat hingga terbentuk endapan jenuh kalsium hidroksida (Ca(OH)₂). Selanjutnya dilakukan proses pemisahan kristal dan netralisasi kristal dengan menggunakan akuades. Kristal (Ca(OH)₂) kemudian dinetralkan. Kristal yang diperoleh kemudian dioven pada suhu 105°C hingga bobot endapan stabil, kemudian kristal tersebut dibakar menggunakan kompor listrik untuk

menghilangkan kandungan organiknya. Selanjutnya kristal dipijarkan dalam tanur pada suhu 600°C selama 6 jam hingga terbentuk kalsium oksida (CaO), kemudian kristal hasil ekstraksi dihaluskan dengan mortar. Nanokalsium yang telah diperoleh kemudian dilakukan analisis secara fisik, kimia dan morfologi (mikroskopis).

2. Rancangan Penelitian

Penelitian dilaksanakan menggunakan metode permukaan respon dengan rancangan faktorial tingkat-3 (*3-Level Factorial Design*). Perlakuan yang diterapkan adalah konsentrasi larutan pengeksrak, lama waktu ekstraksi dan suhu ekstraksi. Batas bawah dan batas atas untuk masing-masing perlakuan adalah konsentrasi larutan HCl yang berbeda (0,5 N, dan HCl 1,5 N), lama ekstraksi 1,5 dan 2,5 jam) dan suhu ekstraksi (85°C, dan 95°C). Nilai batas minimum dan maksimum dimasukkan ke dalam program *Design Expert 7.0.0 RSM Central Composite Design* untuk diacak. Setelah dilakukan pengacakan kombinasi, didapatkan 30 rancangan formula yang akan dianalisis (Tabel 11) dengan respon yang akan diukur dan dioptimasi yaitu kadar kalsium, derajat putih dan rendemen.

3. Analisis data

Data hasil penelitian Penentuan formulasi optimum ekstraksi nanokalsium dari cangkang sotong dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM) diolah menggunakan software *Design Expert* dan data hasil analisis optimasi ekstraksi nanokalsium cangkang sotong dianalisis menggunakan software SPSS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui kombinasi dari ketiga faktor, yaitu konsentrasi pelarut (X_1), lama waktu ekstraksi (X_2) dan suhu ekstraksi (X_3) terhadap komposisi kadar kalsium (Y_1), derajat putih (Y_2) dan rendemen (Y_3) sebagaimana ditunjukkan dalam Tabel 2. Penentuan optimasi ekstraksi nanokalsium cangkang sotong menggunakan metode permukaan respon dengan rancangan faktorial tingkat-3 (*3-Level Factorial Design*). Sebanyak 30 perlakuan (X_1 , X_2 , X_3) telah dievaluasi terhadap komposisi kadar kalsium (Y_1), derajat putih (Y_2) dan rendemen (Y_3). Kombinasi dan respon perlakuan optimasi ekstraksi nanokalsium cangkang sotong dapat disajikan pada tabel berikut.

Tabel 2. Kombinasi dan Respon Perlakuan Optimasi Ekstraksi Nanokalsium Cangkang Sotong

*OPTIMASI EKSTRAKSI NANOKALSIMUM CANGKANG SOTONG DENGAN METODE
RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)*

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
Pengaruh	1	1	85	490229,14	94,79	1,39
	1,5	1	85	460620,07	95,99	3,98
	2	1	85	447374,48	99,64	3,56
	1	1,5	85	466447,50	95,05	3,23
	1,5	1,5	85	599694,70	95,38	6,26
	2	1,5	85	492173,91	98,25	6,88
	1	2	85	456946,91	96,59	2,04
	1,5	2	85	581764,47	96,78	2,99
	2	2	85	572494,77	99,01	4,93
	1	1	90	472473,63	96,25	2,23
	1,5	1	90	535811,88	95,80	2,79
	2	1	90	588929,78	98,94	4,22
	1	1,5	90	582697,83	96,56	2,52
	1,5	1,5	90	544097,00	95,08	2,56
	2	1,5	90	570023,13	99,09	5,96
	1	2	90	466449,58	95,30	3,94
	1,5	2	90	464046,32	98,42	3,38
	2	2	90	529368,46	94,33	5,16
	1	1	95	407240,78	91,02	3,52
	1,5	1	95	550753,58	97,09	1,93
	2	1	95	534083,18	98,38	4,93
	1	1,5	95	553039,82	97,14	1,38
	1,5	1,5	95	399862,60	94,80	2,68
	2	1,5	95	632102,11	98,09	2,94
	1	2	95	249394,56	92,68	3,64
	1,5	2	95	648090,48	94,65	1,77
	2	2	95	480945,26	95,03	6,39
	1,5	1,5	90	506739,81	98,42	3,24
	1,5	1,5	90	546602,00	97,78	3,84
	1,5	1,5	90	578108,00	98,39	3,38

Keterangan: X₁ = Konsentrasi HCl (N), X₂ = Waktu Ekstraksi (Jam), X₃ = Suhu Ekstraksi (°C), Y₁ = Kalsium (mg/g), Y₂ = Derajat Putih (%), Y₃ = Rendemen (%)

Pada Tabel 2, menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi larutan HCl (X₁), waktu ekstraksi (X₂) dan suhu ekstraksi (X₃) mempengaruhi komposisi kadar kalsium (Y₁), derajat putih (Y₂) dan rendemen (Y₃) yang diuji.

Hasil analisis data statistik komposisi respon berdasarkan kombinasi perlakuan ketiga faktor menggunakan metode respon permukaan disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Analisis Keragaman Respon Karakteristik Nanokalsium Cangkang Sotong

Variabel Respon	Sumber	Derajat Bebas	Kuadrat Tengah	F _{hitung}	Nilai p	R ²
Kalsium (mg/g)	Model	9	8,03 x 10 ⁹	1,40	0,2519	0,3869
	X ₁ -Konsentrasi HCl	1	2,74 x 10 ¹⁰	4,79	0,0407	
	X ₂ -Waktu Ekstraksi	1	8,03 x 10 ⁷	0,01	0,9069	
	X ₃ -Suhu Ekstraksi	1	7,00 x 10 ⁸	0,12	0,7303	
	X ₁ X ₂	1	3,66 x 10 ⁹	0,64	0,4333	
	X ₁ X ₃	1	9,58 x 10 ⁹	1,67	0,2106	
	X ₂ X ₃	1	8,89 x 10 ⁹	1,55	0,2271	
	X ₁ ²	1	4,57 x 10 ⁹	0,80	0,3822	
	X ₂ ²	1	8,42 x 10 ⁹	1,47	0,2392	
	X ₃ ²	1	2,93 x 10 ⁹	0,51	0,4825	
	<i>Residual</i>	20	5,72 x 10 ⁹			
	<i>Lack of Fit</i>	17	6,58 x 10 ⁹	7,72	0,0588	
<i>Pure Error</i>	3	8,53 x 10 ⁸				
Total Galat	29					
Derajat Putih (%)	Model	3	15,34	5,42	0,0050	0,3847
	X ₁ -Konsentrasi HCl	1	35,74	12,63	0,0015	
	X ₂ -Waktu Ekstraksi	1	1,45	0,51	0,4806	
	X ₃ -Suhu Ekstraksi	1	8,82	3,12	0,0892	
	<i>Residual</i>	26	2,83			
	<i>Lack of Fit</i>	23	2,87	1,14	0,5332	
	<i>Pure Error</i>	3	2,52			
	Total Galat	29				
Rendemen (%)	Model	3	9,52	7,17	0,0012	0,4529
	X ₁ -Konsentrasi HCl	1	24,71	18,62	0,0002	
	X ₂ -Waktu Ekstraksi	1	1,80	1,36	0,2546	
	X ₃ -Suhu Ekstraksi	1	2,05	1,54	0,2253	
	<i>Residual</i>	26	1,33			
	<i>Lack of Fit</i>	23	1,46	5,23	0,0988	
	<i>Pure Error</i>	3	0,28			
	Total Galat	29				

Hasil analisis ketepatan model pada Tabel 3, menunjukkan bahwa terdapat tiga respon karakteristik nanokalsium cangkang sotong yang memberikan model yang tepat untuk dioptimalkan yaitu kadar kalsium, derajat putih dan rendemen. Penentuan ketepatan model ini didasarkan pada nilai signifikansi model dan ketidaktepatan model (*Lack of Fit*), dimana model yang tepat untuk memprediksi nilai optimum adalah respon yang memberikan nilai signifikansi model yang signifikan (nilai $p < 0,05$) dan nilai *Lack of Fit* yang tidak signifikan (nilai $p > 0,05$). Model yang disarankan untuk ketiga respon tersebut masing-masing adalah model kuadratik untuk respon kadar kalsium, derajat putih dan rendemen.

Respon Kadar Kalsium

Nilai respon kadar kalsium yang dihasilkan berkisar antara 24,94% sampai 64,80%. Pada analisis keragaman software SPSS (Tabel 3) menunjukkan bahwa model yang terpilih untuk respon kadar kalsium adalah kuadratik dengan nilai R² yang

dihasilkan yaitu sebesar 0,3869. Model yang dihasilkan tidak signifikan dengan p lebih besar dari 0.05 (0,2519). Nilai *lack of fit* diperoleh lebih besar dari 0.05 (0,0588) yang berarti *lack of fit tidak* signifikan, nilai *lack of fit* yang tidak signifikan ini menunjukkan adanya kesesuaian data respon kadar kalsium dengan model yang dihasilkan.

Respon Derajat Putih

Nilai respon kadar air yang dihasilkan berkisar antara 91,02% sampai 99,64%. Pada analisis keragaman software SPSS (Tabel 3) menunjukkan bahwa model yang terpilih untuk respon derajat putih adalah kuadratik dengan nilai R² yaitu sebesar 0,3847. Selain itu, model yang dihasilkan signifikan dengan p lebih kecil dari 0.05 (<0,0050). Nilai *lack of fit* diperoleh lebih besar dari 0.05 (0.53) yang berarti *lack of fit* tidak signifikan, nilai *lack of fit* yang tidak signifikan ini menunjukkan adanya kesesuaian data respon derajat putih dengan model yang dihasilkan.

Derajat putih nanokalsium dipengaruhi komponen mineral penyusunnya. Komponen utama penyusun nanokalsium ini adalah kalsium. Kalsium memiliki warna putih, oleh sebab itu nilai derajat putih dari nanokalsium juga tinggi (Estrela dan Holland 2003). Mineral secara alami memiliki warna yang berbeda, Na dan K yang termasuk unsur-unsur golongan IA memiliki warna keperakan, Mg memiliki warna putih keabu-abuan, mangan berwarna merah jambu, P berwarna hitam dan merah, dan Fe berwarna hijau pucat (Cotton dan Wilkinson 2007). Kandungan P dan Mg yang lebih mendominasi dari nanokalsium setelah kalsium. P memiliki nilai 9,50%-10,61% dan Mg memiliki nilai 1,79%2,60%. P dan Mg yang diduga penyebab penurunan nilai derajat putih nanokalsium.

Respon Rendemen

Nilai respon rendemen yang dihasilkan berkisar antara 1,38% sampai 6,88%. Pada analisis keragaman software SPSS (Tabel 12) menunjukkan bahwa model yang terpilih untuk respon rendemen adalah kuadratik dengan nilai R² yang lebih besar dibandingkan dengan model yang lain yaitu sebesar 0,4529. Selain itu, model yang dihasilkan signifikan dengan p lebih kecil dari 0.05 (<0,0012). Nilai *lack of fit* diperoleh lebih besar dari 0.05 (0,0988) yang berarti *lack of fit* tidak signifikan, nilai *lack of fit* yang tidak signifikan ini menunjukkan adanya kesesuaian data respon derajat putih dengan model yang dihasilkan.

Rendemen nanokalsium cangkang sotong yang didapatkan lebih tinggi dibandingkan penelitian sebelumnya yaitu sekitar 6,88±1,38% pada perlakuan

konsentrasi larutan HCl 2N, waktu ekstraksi 1,5 jam dan suhu 85°C. Rendemen nanokalsium dari tepung cangkang kijang menghasilkan rendemen 5,02±1,09% (Khoerunnisa, 2011), nanokalsium cangkang kepiting sebesar 2,86±0,01% (Nuarisma 2014). Perbedaan bahan baku yang digunakan menghasilkan rendemen nanokalsium yang berbeda-beda. Penelitian Al Sokanee *et al.* (2009) menyatakan hasil rendemen mengalami penurunan akibat proses kalsinasi diduga karena hilangnya kandungan air dan bahan organik yang terdapat pada serbuk tulang ikan.

Persamaan matematika yang dihasilkan untuk respon kadar kalsium, derajat putih dan rendemen berdasarkan model yang disarankan disajikan pada persamaan berikut :

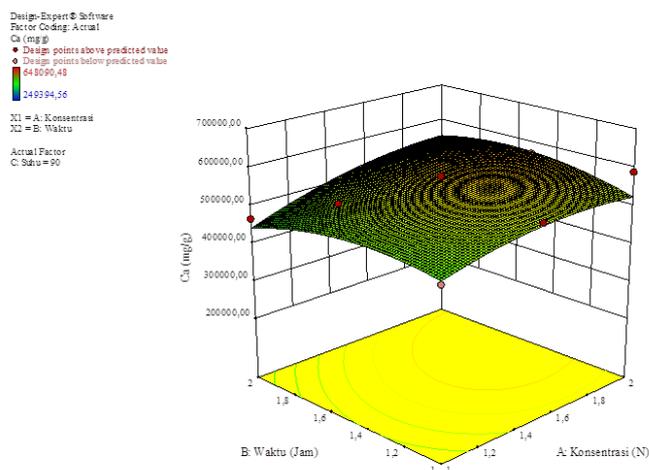
$$\begin{aligned} \text{Kadar Kalsium} = & -6,47 \times 10^6 - 7,34 \times 10^5(X_1) + 1,29 \times 10^6(X_2) + 1,47 \times 10^5(X_3) \\ & + 7,00 \times 10^4 (X_1X_2) + 1,13 \times 10^4(X_1X_3) - 1,01 \times 10^4(X_2X_3) \\ & 1,03 \times 10^5(X_1^2) - 1,40 \times 10^5 (X_2^2) - 827 (X_3^2) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{Derajat Putih (\%)} = 105,71 + 2,82(X_1) - 0,57(X_2) - 0,14(X_3) \quad (2)$$

$$\text{Rendemen (\%)} = 5,19 + 2,34 (X_1) + 0,63(X_2) - 0,07(X_3) \quad (3)$$

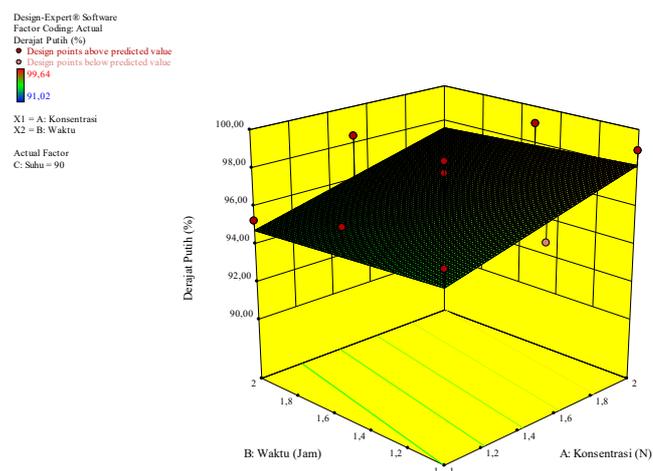
Berdasarkan persamaan matematika yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi pelarut HCl maka kadar kalsium yang diperoleh cenderung semakin rendah. Sebaliknya semakin lama waktu proses ekstraksi dan semakin tinggi suhu ekstraksi yang digunakan, maka kadar kalsium yang diperoleh semakin meningkat. Interaksi perlakuan konsentrasi pelarut dan waktu ekstraksi cenderung meningkatkan kadar kalsium yang dihasilkan begitupun interaksi perlakuan konsentrasi pelarut dan suhu ekstraksi. Sedangkan interaksi perlakuan waktu ekstraksi dan suhu ekstraksi cenderung menurunkan kadar kalsium yang dihasilkan. Sedangkan pengaruh kuadrat masing-masing perlakuan yang diterapkan cenderung menurunkan nilai kadar kalsium.

OPTIMASI EKSTRAKSI NANOKALSIMUM CANGKANG SOTONG DENGAN METODE RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM)



Gambar 1. Grafik Respon Permukaan Pengaruh Konsentrasi (N) dan Waktu Ekstraksi (Jam) terhadap Kadar Kalsium (mg/g)

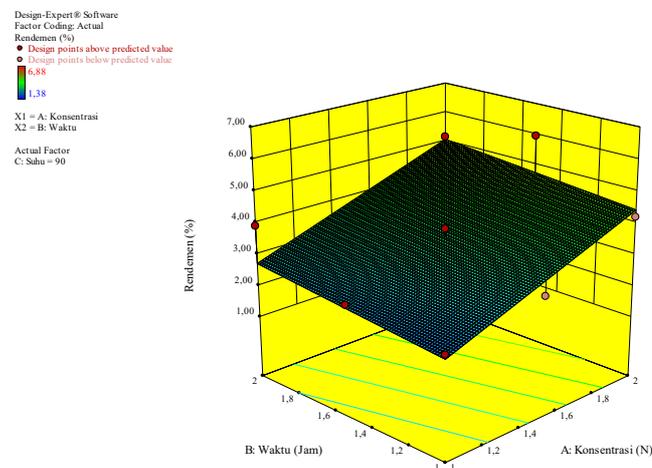
Grafik di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan HCl dan lama waktu ekstraksi maka semakin tinggi kadar kalsiumnya. Kadar kalsium pada penelitian ini mendekati kadar kalsium hasil penelitian Suptijah *et al.* (2012) yaitu 84,67–85,68% dan lebih tinggi dibandingkan penelitian Trilaksani *et al.* (2006) yaitu 23,72–39,24%. Malde *et al.* (2010) melaporkan perlakuan menggunakan larutan asam dan enzim serta dengan pemanasan pada proses maserasi kalsium dari tulang ikan meningkatkan ketersediaan kalsium dalam sampel.



Gambar 2. Grafik Respon Permukaan Pengaruh Konsentrasi (N) dan Waktu Ekstraksi (Jam) terhadap Derajat Putih (%)

Grafik di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan HCl maka semakin tinggi nilai derajat putihnya, sedangkan semakin lama waktu ekstraksi dapat menurunkan nilai derajat putih. Hal ini sejalan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Techochatchawal *et al.* 2009. Perlakuan nano-kalsium menggunakan HCl, memiliki derajat putih tertinggi yaitu 92,61% lebih tinggi dibandingkan dengan derajat putih bubuk CaCO₃ komersil yaitu $\geq 92\%$. Derajat putih nano-kalsium yang dihasilkan pada penelitian ini 66,48–92,61% dengan rerata 83,89%, hasil ini mendekati derajat putih nano-kalsium dari cangkang udang vannamei pada penelitian Suptijah *et al.* (2012) yaitu 81,73–93,39% dengan rata-rata 87,56%. Derajat putih nanokalsium dipengaruhi komponen mineral penyusunnya. Komponen utama penyusun nanokalsium ini adalah kalsium. Kalsium memiliki warna putih, oleh sebab itu nilai derajat putih dari nanokalsium juga tinggi (Estrela dan Holland 2003).

Hemung (2013) menyatakan bahwa bubuk kalsium berwarna putih biasanya lebih disukai untuk fortifikasi pada produk pangan dibandingkan dengan bubuk yang gelap warnanya, tepung tulang ikan biasanya digunakan sebagai bahan tambahan pada susu skim.



Gambar 3. Grafik Respon Permukaan Pengaruh Konsentrasi (N) dan Waktu Ekstraksi (Jam) terhadap Rendemen (%)

Grafik di atas menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan HCl maka semakin tinggi jumlah rendemen yang dihasilkan, semakin lama waktu ekstraksi dapat menurunkan jumlah rendemennya. Hal ini menunjukkan bahwa perbedaan perlakuan akan menghasilkan rendemen yang berbeda-beda, penggunaan air dan proses pemanasan

hanya mampu menurunkan sejumlah kecil senyawa organik jika dibandingkan dengan pelarut asam dan basa. Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa perbedaan metode memberikan pengaruh yang nyata ($p < 0,05$) terhadap nilai rendemen (Prinaldi et al 2018).

Hasil Analisis Optimasi

Optimasi merupakan bagian dari kegiatan penelitian dan pengembangan proses maupun produk, baik yang telah ada maupun penemuan baru untuk menghasilkan produk maupun proses dengan biaya yang minimal. Peubah bebas (faktor) dan peubah tidak bebas (respon) merupakan hal yang sangat mempengaruhi dalam penelitian yang menggunakan teknik optimasi.

Optimasi dilakukan setelah didapatkan model matematika untuk masing-masing respon. Tujuan dilakukannya optimasi adalah untuk mendapatkan kombinasi model yang terbaik sehingga menghasilkan respon yang sesuai dengan yang diinginkan. Nilai optimasi terbaik ditunjukkan dengan nilai desirability yang mendekati satu sampai satu. Kisaran nilai desirability adalah 0 – 1.

Selain itu menurut Madamba (2005), model akan dinilai baik dan memadai jika nilai prediksi respon yang dihasilkan mendekati nilai verifikasi pada kondisi aktual. Program memberikan nilai respon prediksi yang diikuti selang prediksinya 95 %. Definisi 95 % pada selang prediksi menunjukkan nilai kepercayaan dari pengamatan individual sebesar 95 %. Selang prediksi atau PI (*Prediction Interval*) dibagi menjadi dua yaitu, 95 % PI rendah dan 95 % PI tinggi. PI rendah adalah nilai terendah dari interval yang diprediksikan, sedangkan PI tinggi adalah nilai tertinggi dari interval yang diprediksikan. Nilai pada kolom aktual didapatkan dari hasil pengamatan laboratorium sedangkan nilai pada kolom prediksi dan 95 % PI didapatkan dari hasil pengolahan program *Design Expert*. Perbandingan nilai respon prediksi solusi optimasi program dengan nilai hasil aktual dan standar nanokalsium cangkang sotong dapat dilihat pada Tabel 4 di bawah ini.

Tabel 4. Hasil Analisis Optimasi Ekstraksi Nanokalsium Cangkang Sotong

Parameter	Target	Batas Bawah	Batas Atas	Nilai Optimum
Konsentrasi HCl (N)	Dalam Kisaran	1,00	2,00	2,00
Waktu Ekstraksi (Jam)	Dalam Kisaran	1,00	2,00	1,50
Suhu Ekstraksi (°C)	Dalam Kisaran	85,00	95,00	93,00
Kalsium (mg/g)	Target = $5,9 \times 10^5$	$2,49 \times 10^5$	$6,48 \times 10^5$	$5,82 \times 10^5$
Derajat Putih (%)	Dalam Kisaran	91,02	99,64	97,53
Rendemen (%)	Dalam Kisaran	1,38	6,88	4,59

Tabel di atas menunjukkan bahwa optimasi proses ekstraksi nanokalsium cangkang sotong dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM) diperoleh pada perlakuan ekstraksi dengan konsentrasi HCl (X_1) 2 N, waktu ekstraksi (X_2) 1,5 jam dan suhu ekstraksi (X_3) 93°C, sedangkan nilai optimasi respon yang dihasilkan dari kadar kalsium (Y_1) $5,82 \times 10^5$ mg/g, derajat putih (Y_2) 97,53% dan rendemen (Y_3) 4,59 %. Konsentrasi optimum ekstraksi nanokalsium cangkang sotong memiliki nilai derajat keinginan (*desirability*) 0,98. Hal ini berarti bahwa 98% nilai prediksi hasil simulasi program sesuai dengan target komposisi nanokalsium yang diinginkan terutama kadar kalsium, derajat putih dan rendemen.

Rendemen nanokalsium cangkang sotong adalah $4,59 \pm 1,38\%$. Rendemen nanokalsium cangkang sotong yang didapatkan lebih sedikit dibandingkan penelitian sebelumnya diduga karena proses penetralan yang belum efektif. Penelitian yang dilakukan oleh Permana (2006) menunjukkan kandungan kalsium tepung cangkang kerang hijau dengan proses deproteinasi menggunakan NaOH 1N sebesar 33,56%. Rendemen nanokalsium dari tepung cangkang kijing lokal dengan ekstraksi 1 jam adalah sebesar $5,02 \pm 1,09\%$ (Khoerunnisa (2011)). Rendemen nanokalsium cangkang kepiting sebesar $2,86 \pm 0,01\%$ (Nuarisma 2014). Perbedaan bahan baku yang digunakan menghasilkan rendemen nanokalsium yang berbeda-beda. Penelitian yang dilakukan oleh Suptijah *et al.* (2012) menunjukkan nanokalsium cangkang udang memiliki rendemen optimum oleh perendaman selama 48 jam yaitu 13,92%.

Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi rendemen nanokalsium yang dihasilkan. Faktor-faktor tersebut dapat berupa konsentrasi HCl yang digunakan, lama perendaman, dan waktu ekstraksi atau pemanasan. Suptijah *et al.* (2010) menjelaskan perlakuan ekstraksi menggunakan HCl 1 N selama 1 jam merupakan perlakuan terbaik dibandingkan menggunakan asam asetat dan asam sitrat. Penelitian yang dilakukan oleh Suptijah *et al.* (2012) menunjukkan proses perendaman cangkang udang dengan menggunakan HCl meningkatkan kadar kalsium. Waktu ekstraksi berpengaruh terhadap rendemen yang dihasilkan karena berhubungan dengan komponen mineral yang terekstrak dari cangkang.

KESIMPULAN DAN SARAN

Hasil optimasi proses ekstraksi nanokalsium cangkang sotong dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM) diperoleh pada perlakuan ekstraksi dengan konsentrasi HCl (X_1) 2 N, waktu ekstraksi (X_2) 1,5 jam dan suhu ekstraksi (X_3) 93°C. Nilai optimasi respon yang dihasilkan dari kadar kalsium (Y_1) $58,2 \times 10^5$ mg/g, derajat putih (Y_2) 97,53% dan rendemen (Y_3) 4,59 %. Konsentrasi optimum ekstraksi nanokalsium cangkang sotong memiliki nilai derajat keinginan (desirability) 0,98.

Keterbatasan dalam penelitian ini persentase rendemen yang diperoleh lebih rendah dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, hal ini disebabkan oleh penetralan yang kurang efektif. Presepitasi dengan perbedaan konsentrasi NaOH perlu dilakukan untuk mengetahui pembentukan endapan nano kalsium yang terbaik dan kemudahan proses netralisasi.

DAFTAR REFERENSI

- Agustini, T.W., S.E. Ratnawati, B.A. Wibowo & J. Hutabarat. 2011. Pemanfaatan cangkang kerang simping (*Amusium pleuronectes*) sebagai sumber kalsium pada produk ekstrudat. *J. Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia* 14 (2): 134-142.
- Al-Sokanee, Z.N, A.A.H. Toabi, M.J. AlAssadi, and E.A. Al-Assadi. 2009. *The drug release study of cefixime from porous hydroxyapatite scaffolds*. *AAPS pharmacy Science Tech*, 10(5): 772-779.
- Chow, W.S. and Yap, Y.P. 2008. Optimization of process variables on flexural properties of epoxy/organo-montmorillonite nanocomposite by response surface methodology. *eXPRESS*
- Cotton FA, Wilkinson G. 2007. *Kimia Anorganik Dasar*. Suharto S, Penerjemah, Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia – Jhon Willey and Son Inc. Terjemahan dari: Basic Inorganic Chemistry. *Polymer Letters*, 2(1): 2-11.
- Dutta J dan Hofmann H. 2005. *Nanomaterials*. Ebook: 37-39.
- Estrela C, Holland R. 2003. Calcium hydroxide: study based on scientific evidences. *Journal Appl Oral Sci*; 11(4): 269-82.
- Figueiredo, M., S. Cunha, G. Martins, J. Freitas, F. Judas, H. Figueiredo. 2011. Influence of hydrochloric acid concentration on the demineralization of cortical bone. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (1): 116124.
- Greiner R. 2009. Current and projected of nanotechnology in the food sector. *J Nutrire-Revista da Sociedade Brasileira de Alimentacao e Nutricao* 34: 243-260.
- Hemung, Bung-Orn. 2013. Properties of tilapia bone powder and its calcium bioavailability based on transglutaminase assay. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics* 3 (4) : 306-309.
- Kumar, Y.S., Prakasam, R.S., and Reddy, O.V.S. 2009. Optimization of fermentation conditions for mango (*Mangifera indica* L.) wine production by employing response surface methodology. *International Journal of Food Science and Technology*, 44:2320-2327.
- Kong Q-P, Yao Y-G, Sun C, Zhu C-L, Zhong L, Wang C-Y, Cai W-W, Xu X-M, Xu A-

- L, Zhang Y-P (2004) Phylogeographic analysis of mitochondrial DNA haplogroup F2 in China reveals T12338C in the initiation codon of the ND5 gene not to be pathogenic. *J Hum Genet* 49:414–423 [PubMed] [Google Scholar].
- Khoerunnisa. 2011. *Isolasi dan Karakterisasi nanokalsium dari Cangkang Kijing Lokal (Pilisbryoconcha exilis) dengan metode presipitasi [skripsi]*. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Lekahena, V., D.N. Faridah., R. Syarief & R. Peranginangin. 2014. Karakterisasi fisikokimia nanokalsium hasil ekstraksi tulang ikan nila menggunakan larutan basa dan asam. *J. Teknologi Pangan* 25 (1): 57-64.
- Madamba, Richard P. Yabes, 2005. Determination of the optimum intermittent drying conditions for rough rice (*Oryza sativa*, L.). *Swiss Society of Food Science and Technology. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.* doi:10.1016/j.lwt.2004.04.01
- Malde, MK, Bugel, S., Kristensen, M., Malde, K., Graff, IE, & Pedersen, J.I. 2010. Kalsium dari salmon dan tulang cod diserap dengan baik pada pria muda yang sehat: doubleblinded desain crossover yang acak. *Nutrisi dan Metabolisme*, 7 (1), 61-69.
- Mercali, G.D., Marczak, L.D.F., Tessaro, I.C. and Norena, C.P.Z. 2011. *Evaluation of water, sucrose and NaCl effective diffusivities during ismotic dehydration of banana (Musa sapientum, shum)*. *LWT-Food Science and Technology* 44: 82-91.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M. 2009. *Response surface methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley and Sons, Inc. , Hoboken, New Jersey, USA.
- Nuarisma F. 2014. *Pemanfaatan nanokalsium dan nanokitosan dari limbah cangkang kepiting (Scylla sp.) sebagai obat kumur [skripsi]*. Bogor (ID): Institut Pertanian B ogor.
- Permana H. 2006. *Optimalisasi pemanfaatan cangkang kerang hijau (Perna viridis L.) dalam pembuatan kerupuk [skripsi]*. Bogor : Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Insitut Pertanian Bogor.
- Prinaldi WV, Suptijah P, Uju. 2018. Karakteristik sifat fisikokimia nano-kalsium ekstrak tulang ikan tuna sirip kuning (*Thunnus albacares*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 21(3): 385-395.
- Ratnawati, Hana and Wahyu Widowati. (2011). Anticholesteril Activity of Velvet Bean (*Mucuna pruriens* L.) toward Hypercholesterolemic Rats. *Sains Malaysiana*, 40 (4), 317-321.
- Shih, M.C., Yaang, K.T. and Kuo, S.T.. 2009. Optimization process of black soybean natto using response surface methodology. *Journal of Food Science* 74: M294-M301.
- Suptijah, P., A. Jacob & N. Deviyanti. 2012. Karakteristik dan bioavailabilitas nanokalsium cangkang udang vannamei (*Litopenaeus vannamei*). *J. akuatika* 3 (1): 63-73.
- Trilaksani, W, S. Ella & N. Muhammad. 2006. Pemanfaatan Limbah Tulang Ikan Tuna (*Thunnus* sp.) Sebagai Sumber Kalsium Dengan Metode Hidrolisis Protein. *Buletin Teknologi Hasil Perikanan, Vol IX Nomor 2 Tahun 2006*.
- Uju, Santoso J, Raprap IRH. 2018. Depolimerisasi karaginan murni dengan hidrogen peroksida dan akselerasi gelombang ultrasonic. *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 21(1): 156166.