KONVERSI KITIN MENJADI KITOSAN DARI LIMBAH INDUSTRI EBI

Ongky Alexander[1], Ahmad Fadli[2], Drastinawati[2]
[1]Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, [2]Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
ongky_ugie@yahoo.com

ABSTRACT

Chitin can be transformed into chitosan by deacetylation process using chemical methods. Chitosan many applied in various fields especially in the field of biomaterials. The purpose of this research to study the effect of the mass ratio of chitin and NaOH volume of the reaction time in the process of deacetylation. Shrimp shells in the puree with a size of 50 mesh. Chitin in shrimp shell powder are in isolation with process deproteination and demineralization. Chitin which has been synthesized and then transformed into chitosan by deacetylation process operating conditions with a temperature of 120^{o}C, stirring speed of 150 rpm, the mass ratio of chitin and NaOH 50% volume 1:15, 1:20, 1:25 (w/v) and time reaction of 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5 and 3 hours. The results showed that increasing the value of the mass ratio of chitin and NaOH volume of the reaction time resulting in increased degree of deacetylation and depreciation ash content and yield of chitosan, while the water content does not have a significant effect. On the addition of NaOH volume 15 , 20 and 25 ml , and the reaction time of 0.5 ; 1; 1.5; 2; 2,5; 3 hours have the value of yield, moisture content, ash content, degree of deacetylation and molecular weight respectively ranged from 86.6-63.5%, 1.21-1.00 %, 1.93-1.06 %, 67.52-86.09 % and 2,699 x10^{9}-2,9334 x10^{9} g/mol.

Keywords*: deacetylation; demineralization; deproteination; chitin; chitosan;*

1. Pendahuluan

Banyaknya udang ebi yang diproduksi di Kabupaten Indragiri Hilir, Kec. Tanah Merah Desa Kuala Enok menyebabkan bertambahnya limbah cangkang udang ebi yang dapat mencemari lingkungan. Limbah cangkang udang dapat diperoleh dari industri pengolahan udang ebi yang ada di Kabupaten Indragiri Hilir dengan jumlah limbah sekitar 1-3 ton/bulan. Limbah udang yang potensial ini merupakan bahan yang mudah rusak karena degradasi enzim mikroorganisme. Hal ini menimbulkan masalah pencemari lingkungan bagi industri pengolahan yang membahayakan kesehatan manusia.

Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian guna mengurangi jumlah limbah cangkang udang dan meningkatkan nilai tambahnya. Salah satu upaya yang dilakukan adalah sintesis kitin yang terdapat pada cangkang udang ebi tersebut yang dapat dikonversi menjadi kitosan.

Ebi atau Udang kering tanpa kulit adalah produk olahan hasil perikanan dengan bahan baku udang segar melalui proses penanganan, dengan pengupasan kulit dan pengolahan dengan pengeringan. Secara fisik penampakan udang kering tanpa kulit adalah berwarna orange sangat cerah. Cangkang udang diketahui mengandung kitin sebesar 18,7% [Mawarda dkk, 2011].

Kitosan adalah poli-(2-amino-2-deoksi-β-(1-4)-D-glukopiranosa) dengan rumus molekul $(C_8H_{11}NO_4)n$ dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi sempurna maupun sebagian dengan cara menghilangkan gugus asetil (CH_3-CO) dengan atom hidrogen (H) menjadi gugus amina (NH_2) [Smith, 2005].

Kitosan telah digunakan secara luas dalam bidang medis terutama sebagai biopolimer yang biasanya digabungkan dengan material pengganti tulang dan gigi karena bersifat biocompatible, biodegradable, bioresorbable dan non-toksik [Nather dkk, 2005]. Kitosan juga bersifat osteoconduktive, bioaktif, dapat meningkatkan persembuhan luka dan mempunyai sifat antimikroba yang membuatnya menarik untuk digunakan sebagai pelapis bioaktif dalam meningkatkan osseointegrasi dari implan tulang [Bumgardner dkk, 2003]. Kitosan biasanya digabungkan dengan senyawa kalsium fosfat seperti HAp untuk dibentuk menjadi pelet berpori yang menyediakan jaringan untuk migrasi sel sehingga memungkinkan terjadinya pertumbuhan jaringan [Zhao dkk, 2002].

Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh rasio massa kitin dan volume NaOH dengan waktu reaksi pada proses deasetilasi terhadap perolehan kitosan seta menganalisa Derajat deasetilasi kitosan berdasarkan gugus fungsi menggunakan FTIR.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan baku

Bahan baku penelitian meliputi Limbah ebi diperoleh dari hasil pengolahan industri udang ebi yang berasal dari desa Kuala Enok Kecamatan Indaragiri Hilir-Riau, NaOH (Merck, Jerman), HCl (Merck, Jerman), Asam Asetat (Merck, Jerman) dan Akuades (Brataco Chemikal, Indonesia).

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *muffle furnace* (PPF-1300, Indonesia), *oven* (Cosmos CO 9919, Indonesia), Pengaduk magnetik (Dragon Lab MS-H280 Pro, China), Fourier Transform Infra Red (FTIR), gelas kimia dan gelas ukur.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini dimulai dengan tahapan persiapan bahan baku. Cangkang udang dicuci untuk menghilangkan kotoran-kotoran sisa dari pengolahan ebi dan dikeringkan dengan suhu 100^{o}C, kemudian dihaluskan dengan ukuran 50 mesh maka terbentuklah serbuk cangkang udang. Serbuk cangkang udang yang terbentuk dilakukan proses deproteinasi dengan kondisi operasi suhu 65°C selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan menggunakan NaOH 3,5 % dengan rasio berat kulit udang dan volume larutan 1:10 (b/v) kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* untuk diambil residunya dan dicuci menggunakan akuades sampai pH netral. Endapan hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 ^{0}C selama 4 jam. Setelah itu dilakukan lagi proses demineralisasi dengan kondisi operasi suhu 30°C selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 300 rpm dan menggunakan HCl 1 N dengan rasio berat padatan dan volume larutan 1:15 (b/v) kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* untuk diambil residunya dan dicuci menggunakan akuades sampai pH netral. Endapan hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 ^{0}C selama 4 jam maka terbentuklah kitin. Kitin yang terbentuk kemudian dilakukan proses deasetilasi dengan kondisi operasi suhu 120°C dengan waktu reaksi 1; 1,5; 2; 2,5 dan 3 jam dengan kecepatan pengadukan 150 rpm dan menggunakan NaOH 50% dengan rasio berat kitin dan volume larutan 1:15; 1:20 dan 1;25 (b/v) kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* untuk diambil residunya dan

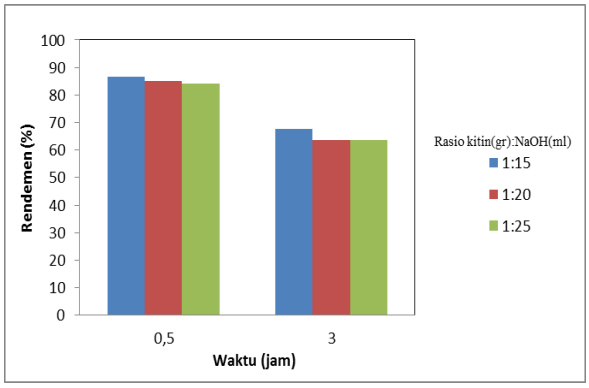
dicuci menggunakan akuades sampai pH netral. Endapan hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 ^{0}C selama 4 jam maka terbentuklah kitosan.

2.4 Analisa Karakterisasi Kitosan

Analisa karakteristik kitosan meliputi analisa rendemen, kadar air, kadar abu, derajat deasetilasi dan berat molekul

3. Hasil dan Pembahasan

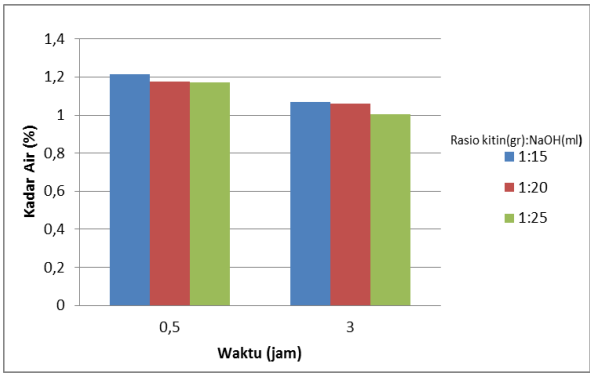
Gambar 1 menunjukkan pengaruh penambahan volume NaOH dan lamanya waktu reaksi pada proses deasetilasi terhadap rendemen perolehan kitosan.



Gambar 1 Analisa Rendemen perolehan kitosan .

Gambar 1 menunjukkan bahwa untuk hasil rendemen kitosan terbesar yaitu 86,6% terdapat pada sampel 1 yaitu rasio 1:15 (b/v) dengan waktu reaksi 0,5 jam dan rendemen terkecil 63,5% terdapat pada sampel 3 yaitu rasio 1:25 (b/v), jadi dapat disimpulkan semakin banyak volume larutan NaOH yang digunakan dan lamanya waktu reaski maka semakin kecil rendemen kitosan yang dihasilkan. Hal ini bisa terjadi karena Semakin banyaknya pelarut yang digunakan akan memperluas kontak antara pelarut dengan padatan pada saat proses, sehingga semakin banyak gugus asetil (-$COCH_3$) yang lepas pada kitin dan juga semakin lama waktu reaksi proses maka waktu kontak antara kitin dan larutan NaOH akan berlangsung semakin lama sehingga molekul NaOH yang teradisi ke molekul kitin semakin banyak, maka rendemen produk kitosan yang dihasilkan akan lebih kecil [Rokhati, 2006].

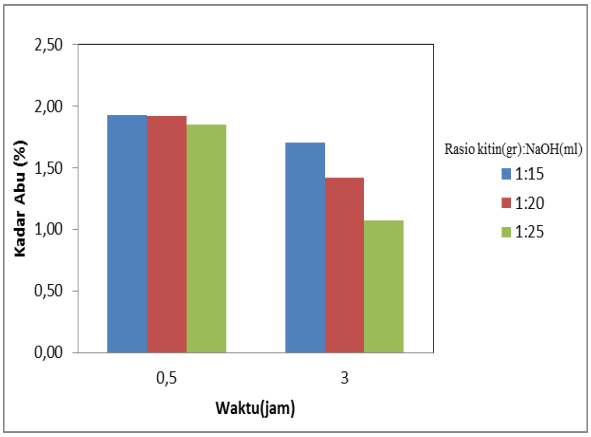
pengaruh penambahan volume NaOH dan lamanya waktu reaksi pada proses deasetilasi terhadap kadar air kitosan dapat diamati pada gambar 2 berikut.



Gambar 2 Analisa kadar air perolehan kitosan

Berdasarkan gambar 2 terlihat bahwa kadar air terkecil yaitu 1,00416% terdapat pada rasio massa kitin dan volume larutan NaOH 50% 1:25 (b/v) dengan waktu reaksi 3 jam, untuk kadar air terbesar yaitu 1,21283% terdapat pada sampel 1 pada rasio massa kitin dan larutan 1:15 dengan waktu reaksi 0,5 jam. Berdasrkan analisa kadar air kitin yang dihasilkan menunjukkan bahwa perlakuan variasi waktu reaksi terhadap rasio massa kitin dan larutan pada proses deasetilasi tidak memiliki pengaruh yang signifikan. Dalam pembuatan kitosan kadar air banyak dipengaruhi oleh proses pengeringan serta kitosan itu sendiri dalam menyerap uap air dari lingkungannya. Kadar air kitosan tidak dipengaruhi oleh jumlah bahan, nisbah dan lamanya waktu proses, tetapi oleh waktu pengeringan terhadap kitosan yang dihasilkan [Wardani, 2007].

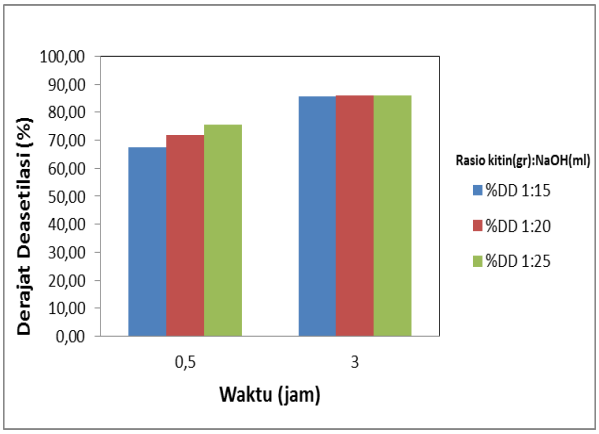
Jumlah volume NaOH dan lamanya waktu reaksi pada proses deasetilasi memiliki pengaruh terhadap nilai kadar abu seprti yang dihasilkan pada gambar 3 dibawah ini:



Gambar 3 Analisa kadar abu perolehan kitosan

Pada gambar 3 terlihat perbedaan % kadar abu kitosan oleh perlakuan penambahan volume NaOH dan waktu reaksi pada proses deasetilasi. Untuk hasil analisa kadar abu kitosan tertinggi yaitu 1,9316% diperoleh pada rasio 1:15 (b/v) dengan waktu reaksi 0,5 jam. Kadar abu terkecil yaitu 1,0643% diperoleh pada rasio 1:25 (b/v) dengan waktu reaksi 3 jam. Semakin besar rasio volume larutan NaOH dan lamanya waktu reaski semakin kecil kadar abu kitosan yang dihasilkan. Besarnya volume NaOH yang digunakan pada proses deasetilas, maka semakin banyak gugus asetil pada kitin yang tereduksi dan mampu mengurangi sisa-sisa mineral yang terikat pada polimer, walaupun sudah dilakukan penghilangan mineral pada proses demineralisasi [Suharjo dan Harini, 2005].

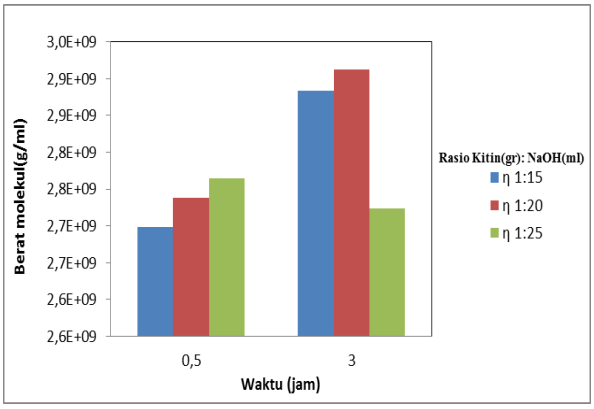
Derajat deasetilasi merupakan parameter yang sangat penting untuk menentukan mutu kitosan. Derajat deasetilasi menunjukkan presentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari kitin sehingga dihasilkan kitosan. Adapun hasil analisa derajat deasetilasi kitosan dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4 Analisa Derajat deasetilasi perolehan kitosan

Berdasarkan gambar 4 menunjukkan bahwa, derajat deasetilasi tertinggi dihasilkan pada perlakuan waktu reaksi deasetilasi 3 jam yaitu 86,09% pada rasio 1:25 (b/v). Sedangkan derajat deasetilasi terendah terdapat pada perlakuan waktu reaksi 0,5 jam yaitu 67,2 % pada rasio 1:15. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan waktu reaksi mempengaruhi banyaknya presentae molekul NaOH yang teradisi ke molekul kitin sehingga penyebabkan gugus asetil yang terlepas pun semakin banyak [Rokhati, 2006]. Faktor pendorong terjadinya peningkatan derajat deasetilasi kitosan adalah faktor morfologi rantai kitin yang gugus asetamidanya semakin berkurang pada saat waktu deasetilasi meningkat, kitin dengan gugus asetamida yang berkurang mengalami perubahan morfologi, sehingga memungkinkan proses hidrolisis oleh basa kuat [Ramadhan dkk, 2010]. Untuk perlakuan rasio massa kitin dan larutan terhadap hasil analisa derajat deasetilasi menunjukkan bahwa pada waktu reaksi 3 jam rasio 1:15 hasil derajat deasetilasi kitosan 85,73%, pada rasio 1:20 hasil derajat deasetilasi kitosan 86,02% dan pada rasio

1:25 hasil derajat deasetilasi kitosan 86,09%, begitu juga untuk waktu 0,5; 1; 1,5; 2 dan 2,5 jam juga meningkat seiring dengan bertambahnya volume NaOH yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa rasio massa kitin dan larutan yang digunakan mempengaruhi hasil derajat deasetilasi kitosan. Semakin besar rasio larutan terhadap kitin maka semakin besar derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan. Banyaknya pelarut mempengaruhi luas kontak padatan dengan pelarut, semakin banyak pelarut luas kontak akan semakin besar, sehingga distribusi pelarut ke padatan akan semakin besar dan juga luas permukaan perpindahan massa antara padatan dengan larutan semakin besar, sehingga semakin banyak gugus asetil ($COCH_3$) yang lepas pada kitin. Sedangkan untuk analisa berat molekul kitosan sapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5 Analisa berat molekul kitosan

Berdasarkan gambar 5 menunjukkan bahwa, berat molekul tertinggi dihasilkan pada perlakuan waktu reaksi deasetilasi 3 jam yaitu 2,91 x10^9 g/mol pada rasio 1:20 (b/v). Sedangkan berat molekul terendah terdapat pada perlakuan waktu reaksi 0,5 jam yaitu 2,7 x10^9 g/mol pada rasio 1:15. kenaikan waktu reaksi mempengaruhi nilai berat molekul kitosan. Semakin lama waktu proses deasetilasi maka semakin besar nilai viskositas yang dihasilkan maka semakin berat molekul yang dihasilkan. Kitosan dengan berat molekul tinggi mempunyai viskositas yang tinggi pula, begitu pula sebaliknya (Dewi dan Fawzya, 2006). Untuk nilai berat molekul pada rasio 1:25 pada waktu 3 jam berat molekul yang diperolah mengalami penurunan 2,72 x10^9 ml/mol. Kemungkinan penurunan berat molekul ini terjadi disebabkan depolimerisasi. Lamanya waktu juga menyebabkan terjadinya degradasi kitosan (yang ditandai dengan menurunnya viskositas) untuk itu diperlukan juga waktu yang sesuai agar kitin dapat terkonversi secara sempurna menjadi kitosan [Rokhati, 2006]. Menurut Champagne [2008], terjadinya proses depolimerisasi kitosan pada reaksi deasetilasi lebih disebabkan oleh temperatur dan lamanya reaksi.

4. Kesimpulan

Kitosan berhasil di konversi dari kitin yang berasal dari cangkang udang hasil limbah industri ebi dengan menggunakan metode kimiawi.Semakin meningkatnya jumlah rasio massa kitin dan larutan NaOH serta lamanya waktu reaksi maka semakin besar nilai derajat deasetilasi. berat molekul dan semakin kecil nilai kadar abu dari kitosan. Kitosan yang dihasilkan pada penelitian ini telah memenuhi srandar mutu kitosan dilihat dari analisa kadar air, kadar abu dan derajat deasetilasi yaitu kadar air ≤10%, kadar abu ≤ 2% dan derajat deasetilasi ≥70%**.** Kitosan dengan rasio 1:25 (b/v) dengan waktu reaksi 3 jam memiliki kadar abu 1,643% dan derajat deasetilasi 86,09% sedangkan rasio 1:15 (b/v) dengan waktu reaksi 0,5 jam memiliki kadar abu 1,9316% dan derajat deasetilasi 67,52%**.** Kitosan dengan rasio 1:20 (b/v) dengan waktu reaksi 3 jam memiliki berat molekul tertinggi yaitu 2,91 x10^9 dan nilai terkecil pada 1:15 (b/v) dengan waktu reaksi 0,5 jam yaitu 2,7 x10^9 g/ml.

Daftar Pustaka

Bumgadrner JD, Wiser R, Gerard P, Bergin P, Chestnutt B, Marini M, Ramsey V, Elder S, Gilbert J. 2003. Chitosan: potential use as a bioactive coating for orthopaedic and craniofacial/ dental implants. J Biomater Sci Polymer Edn 14:423-438

Champagne L. M., (2008), The Synthesis of Water Soluble N-Acyl Chitosan Derivatives for Characterization as Antibacterial Agents, Disertasi, Departement of Chemistry, Louisiana State University.

Dewi, A, S & Fawzya, Y, N. 2006, Pendahuluan: Penggunaan berulang larutan Natrium Hidroksida dalam Pembuatan kitosan, Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia 2006, Departemen FMIPA Institut Pertanian Bogor, Balai Besar Riset Pengolahan dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, 154-161

Mawarda, P.C., Triana, R., dan Nasrudin . 2011. *Fungsionalisasi Limbah Cangkang Udang Untuk Meningkatkan Kandungan Kalsium Susu Kedelai Sebagai Penambah Gizi Masyarakat. Skripsi.* Bogor: Institut Pertanian Bogor.

Ramadhan, L, O, A, N., Radiman, C, L., Wahyuningrum, D. 2010. Deasetilasi Kitin Secara Bertahap Dan Pengaruhnya Terhadap Derajat Deasetilasi Serta Massa Molekul Kitosan. Jurnal kima indonesia. Vol 5(1): 17-21

Rokhati, N. 2006. Pengaruh Derajat Deasetilasi Khitosan Dari Kulit Udang Terhadap Aplikasinya Sebagai Pengawet Makanan. Skripsi. Semaran: Universitas Diponegoro. 10(2): 54-58

Smith R. 2005. Biodegradable Polymers for Industrial Application. Cambridge England : CRC press

Suharjo, Harini. 2005. *Ektraksi Chitosan dari Cangkang Udang Windu (Penaeus Monodon SP) secara Fisika-Kimia (Kajian Berdasarkan Ukuran Pertikel Tepung Chitin dan Konsetrasi NaOH).* Skripsi. Malang: Universitas Muhammadiyah. 1(1): 7-15

Zhao F, Yin Y, Lu W, Leong J, Zhang W, Zhang J, Zhang M, Kangde K. 2002. *Preparation and histological evaluation of biomimetic three-dimensional hydroxyapatite/chitosan-gelation network composite scaffolds. Biomaterials* 23:3227-3234.