

APLIKASI *SHRINKING CORE MODEL* (SCM) PADA REAKSI DEASETILASI KITIN MENJADI KITOSAN

Mochamad Reizal Ath Thariq¹, Ahmad Fadli², Amun Amri²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
E-mail: ath.thariq15514@gmail.com

ABSTRACT

Chitosan is derived from chitin compound used in the biomedical field. Chitosan can be synthesized from ebi waste. Chitosan can be produced by chemical methods through the deproteinasi process, the demineralization process and the deacetylation process. In this research, Ebi powder was reacting with NaOH 3.5% (deproteinasi), ratio 1:10 (w/v) for 2 hours stirring by 150 rpm. The product reacted with HCl 1 N (demineralization), ratio 1:15 (w/v) for 1 hour stirring by 150 rpm. Then product was reacting using NaOH 50% (deacetylation), ratio 1:20 (w/v) at a temperature of 100°C, 110°C and 120°C with stirring by 150 rpm for 2 hours. Samples were taken every 10 minutes rise as much as 10 mL, washed until pH neutral and dried. Deacetylation degree of chitosan analyzed using acid-base titration method. The highest degree of deacetylation of the chitosan will be 71.68% to 80.28% at a temperature of 100-120°C. The best reaction kinetics model to describe the occur in the synthesis of chitosan is a model of ash layer (chitosan) to control.

Keywords: *deacetylation, reaction kinetics, chitosan, waste ebi, shrinking, core model.*

1. PENDAHULUAN

Udang merupakan komoditas ekspor non migas yang dapat diandalkan dan bernilai ekonomis tinggi. Udang Indonesia pada umumnya diekspor dalam bentuk beku dimana telah dibuang kepala, ekor dan kulitnya. Kepala, ekor dan kulit udang yang tidak digunakan dikategorikan sebagai limbah. Selama ini pemanfaatan limbah udang hanya sebagai pakan ternak dan pupuk dengan nilai ekonomi yang rendah (Nasution *et al*, 2014). Kandungan dari kulit udang terdiri dari protein sebesar 36%, mineral sebesar 19%, sedangkan kitin sebesar 21% (Mawarda *et al*, 2011). Seiring dengan kemajuan ilmu pengetahuan, kandungan dari kitin yang terdapat dalam

kulit udang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan kitosan.

Kitosan telah digunakan secara luas dalam bidang medis terutama sebagai biopolimer yang biasanya digabungkan dengan material pengganti tulang dan gigi karena sifatnya yang *biocompatible*, *biodegradable*, *bioresorbable* dan non-toksik (Nather *et al*, 2005). Kitosan juga bersifat *bioactive* yang dapat meningkatkan penyembuhan luka dan mempunyai sifat antimikroba yang membuatnya dapat digunakan sebagai pelapis bioaktif dalam meningkatkan *osseointegrasi* dari implan tulang. Kitosan biasanya digabungkan dengan senyawa kalsium fosfat seperti hidroksiapatit untuk dibentuk menjadi pelet

berpori yang menyediakan jaringan untuk migrasi sel sehingga memungkinkan terjadinya pertumbuhan jaringan (Zhao *et al.*, 2002).

Proses dalam pembuatan kitosan terbagi menjadi 2 metode yaitu dengan menggunakan metode enzimatik (Yang *et al.*, 2000) dan metode kimiawi (Purwatiningsih, 1992). Adapun proses utama dalam pembuatan kitosan, meliputi penghilangan protein (deproteinasi), penghilangan kandungan mineral (deminalisasi) dan proses pemutusan gugus asetil (deasetilasi) (Tolaimatea *et al.*, 2003).

Dalam proses deasetilasi kitosan akan melibatkan reaksi heterogen. Reaksi heterogen merupakan reaksi yang terjadi antara dua fasa berbeda. Reaksi tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya konsentrasi reaktan, waktu reaksi, temperatur proses dan kecepatan pengadukan. Kitosan yang dihasilkan digunakan untuk meninjau model kinetika reaksi.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

2.1.1 Bahan

Bahan baku dalam penelitian ini diantaranya adalah limbah ebi yang diperoleh dari hasil pengolahan industri udang ebi di Desa Kuala Enok Kecamatan Indaragiri Hilir, Riau. Bahan pendukung berupa NaOH, HCl, akuades, Indikator Metil *Orange*.

2.1.2 Alat

Peralatan utama yang digunakan berupa timbangan analitik, ayakan (20, 40, 50 dan 80 *mesh*), *magnetic stirrer* (*Dragon lab*, China), gelas ukur 100 mL, labu ukur 100 mL dan 1000 mL, labu leher tiga, kondensor dan kertas indikator pH.

Sedangkan alat pendukung diantaranya adalah termometer raksa, oven, cawan porselin, batang pengaduk, corong, kertas saring *whatman*, pipet tetes, *aluminium foil*, statif dan klem serta *buret* 100 mL,

Variabel Penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini yaitu rasio udang dan NaOH (1:2 b/v), konsentrasi NaOH dan kecepatan pengadukan.

Variabel berubah pada penelitian ini adalah variasi suhu proses deasetilasi (100°C-120°C) dan waktu *sampling* (0-120 menit)

2.2 Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan melalui beberapa proses tahapan diantaranya adalah persiapan bahan baku limbah ebi, persiapan larutan yang akan digunakan selama penelitian, sintesa kitosan dari limbah ebi, analisa derajat deasetilasi dari kitosan yang dihasilkan, analisa FTIR kitosan yang dihasilkan dan penentuan model kinetika reaksi yang berpengaruh dalam proses sintesis kitosan..

2.2.1 Tahap Persiapan

Persiapan bahan baku diawali dengan membersihkan limbah ebi menggunakan akuades hingga bersih. Kemudian sampel dimasukkan kedalam oven untuk menghilangkan kadar airnya. Cangkang udang yang sudah kering diblender hingga halus kemudian diayak dengan ayakan bertingkat dengan nomor ayakan 20, 40, 50 dan 80 *mesh*. Sampel yang didapat kemudian diambil dan dilanjutkan untuk proses selanjutnya.

Tahap selanjutnya adalah persiapan larutan NaOH 3,5% dengan cara melarutkan 35 gram NaOH dilarutkan kedalam 1000 mL akuades dan larutan NaOH 50% dibuat dengan cara melarutkan

200 gram NaOH dilarutkan ke dalam 400 mL akuades. Untuk larutan HCl 1 M dan 0,1 M dibuat dengan cara mengencerkan larutan HCl 5 M menjadi 1 M dan HCl 5 M menjadi 0,1 M menggunakan akuades

2.2.2 Tahap Penelitian

a. Proses Deproteinasi

Penghilangan protein dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang dengan NaOH 3,5 % dengan rasio berat kulit udang dengan volume larutan 1:10 (b/v) pada suhu 65°C selama 2 jam dengan pengadukan 150 rpm lalu 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°C selama 4 jam.

b. Proses Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang udang hasil proses deproteinasi dengan HCl 1 M perbandingan rasio berat kulit udang dan volume larutan 1:15 (b/v) pada suhu 30°C selama 1 jam dengan pengadukan 150 rpm lalu 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°C selama 4 jam.

c. Proses Deasetilasi

Pada proses deasetilasi sebanyak 20 gram kitin direaksikan dengan 400 mL NaOH 50% dengan rasio massa kitin dan larutan NaOH 1:20 (b/v) pada suhu 80°C, 100°C dan 120°C. Campuran direaksikan selama 2 jam dengan pengadukan konstan 150 rpm. Selama waktu deasetilasi 0–120 menit, sampel diambil menggunakan suntik sebanyak 10 mL agar didapat padatan kitosan dan larutan garamnya. Padatan kitosan dipisahkan dengan larutan

garamnya kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral. Padatan yang telah netral disaring dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 100°C selama 30 menit.

d. Penentuan Derajat Deasetilasi

Sebanyak 0,125 gr kitosan kering dilarutkan kedalam 25 mL larutan HCl 0,1 M dan sebanyak 2 tetes indikator metil *orange* ditambahkan kedalam larutan tersebut. Sampel kemudian ditirasi dengan menggunakan NaOH 0,1 M sampai terjadi perubahan warna menjadi kuning.

e. Pengujian Model

Derajat deasetilasi (DD) yang didapat dari eksperimen akan diplotkan terhadap grafik antara fraksi padat (1-Xb) vs waktu reaksi (t/τ), kemudian akan dicocokkan terhadap grafik dari referensi yang ada

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Hasil Sintesis Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan dari kitin yang dapat dihasilkan dari proses deasetilasi. Pada penelitian ini kitosan yang dihasilkan berasal dari kitin yang telah diisolasi dari limbah ebi. Kitosan yang dihasilkan memiliki kandungan derajat deasetilasi sebesar 80,28 % pada suhu 120°C. Kemudian pada suhu 110°C nilai derajat deasetilasi yang dihasilkan sebesar 76,46 %. Dan pada suhu 100°C nilai derajat deasetilasi sebesar 71,68 %.

Kandungan kitin diisolasi menggunakan metode kimiawi melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi. Pada proses deproteinasi menghasilkan padatan kitin-mineral yang telah terbebas dari protein didalamnya. Ini ditandai dengan hasil deproteinasi yang berwarna merah muda pucat dikarenakan protein yang hilang.

Pigmen ini memiliki rentang warna merah, kuning dan *orange*. Menurut Meyer (1981), pigmen dapat terdegradasi warna

jika dipanaskan. Di dalam cangkang udang, pigmen karoten berikatan dengan protein dan lemak. Pada saat deproteinasi terjadi penghilangan protein pada suhu tinggi, sehingga ikatan pigmen yang bebas protein mendominasi menjadi warna merah muda bercampur kuning.

Setelah melalui proses demineralisasi, pigmen karoten yang terdapat pada limbah tidak berkurang namun hanya mengalami sedikit perubahan, dimana warna merah muda yang sebelumnya berubah dominan menjadi warna kuning. Hal ini dikarenakan pigmen karotenoid kurang stabil dalam pH rendah maupun larutan asam (Sikorski, 2007).

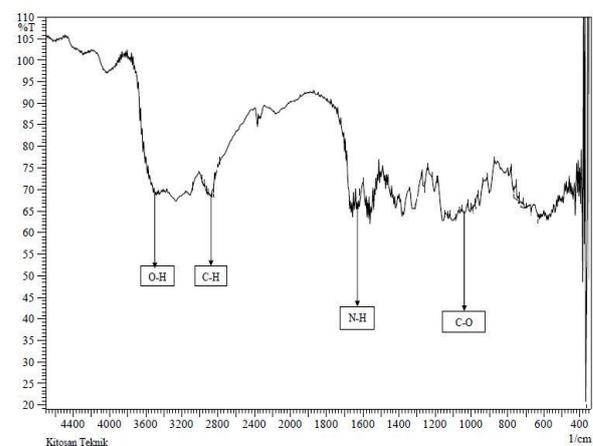


Gambar 1. Kitosan Hasil Penelitian

Pada Gambar 1 dapat dilihat kitosan yang dihasilkan setelah melalui proses deasetilasi yang berwarna lebih kuning pucat dibandingkan dari proses demineralisasi. Perubahan warna ini disebabkan karena adanya pigmen karotenoid yang kembali berubah warna dan beberapa komponen yang terdapat didalam sampel limbah ebi seperti komponen *astacene*, *asthxantin*, *chataxanthin* dan *lutein* (Robert, 1992)

3.2 Hasil FTIR Kitosan

Karakterisasi kimia kitin dan kitosan menggunakan analisa spektra FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsional pembentuk suatu senyawa. Adapun gugus fungsional pembentuk dari kitosan diantaranya adalah gugus OH, C-H₂, N-H dan -C-O- sedangkan gugus fungsional pembentuk dari kitin terdiri dari gugus OH, -C-O-, C-H₂, C-H₃, C=O dan N-H (Kusumaningsih *et al*, 2004).



Gambar 2. Analisa FTIR

Serapan pada bilangan gelombang 3452,3 cm^{-1} sebagai hasil dari vibrasi rentangan gugus -OH. Lebarnya serapan dan pergeseran bilangan gelombang -OH disebabkan karena tumpang tindih dengan gugus NH dari amina. Serapan pada bilangan gelombang 2875,7 cm^{-1} mengindikasikan gugus C-H dari alkana yaitu menunjukkan vibrasi ulur gugus -CH₂-. Pita serapan pada bilangan gelombang 1039,6 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus -C-O-. Hilangnya gugus metil (CH₃) yang terikat pada amida (-NHCOCH₃) dapat diketahui dari hilangnya serapan pada bilangan gelombang 2918,1 cm^{-1} serta hilangnya gugus C=O suatu amida (-NHCO-) diketahui dari hilangnya pita serapan yang terdapat pada bilangan gelombang 1674,1 cm^{-1} . Sedangkan sifat

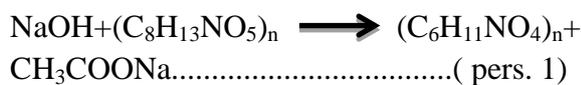
khas dari kitosan adalah adanya serapan bilangan gelombang $1629,7 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan getaran tekuk N-H dari amina ($-\text{NH}_2$) (Kusumaningsih *et al*, 2004).

3.3 Penentuan Model

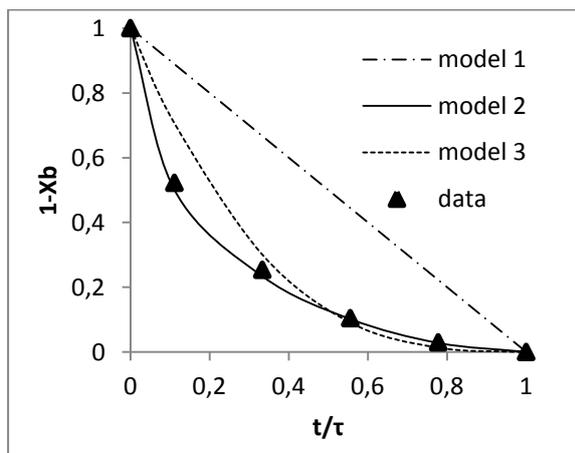
Reaksi deasetilasi merupakan reaksi heterogen yang terdiri dari reaktan berupa padatan kitin dan larutan NaOH. Penentuan model kinetika reaksi heterogen dapat menggunakan pendekatan *Shrinking Core Model* (SCM) (Levenspiel, 1972).

Dalam penentuan model, fraksi kitosan (X_b) dan waktu reaksi akan diplot dalam sebuah grafik. Grafik yang dihasilkan akan digunakan sebagai indikator penentuan model.

Adapun reaksi pada pembuatan kitosan dapat dilihat dari persamaan dibawah ini :



Dalam menggambarkan pemodelan reaksi, tinjauan dilakukan terhadap seberapa banyak kitosan yang dihasilkan (fraksi massa kitosan) dan waktu *sampling*.



Gambar 3. Hubungan antara Konversi Kitosan ($1-X_b$) terhadap Waktu Reaksi (t/τ) Pada Temperatur 100°C

Gambar 3 menunjukkan bahwa model kinetika yang paling baik dalam menggambarkan peristiwa yang terjadi pada saat proses deasetilasi kitin menjadi kitosan adalah model 2 yaitu proses difusi melalui lapisan hasil (kitosan) karena memiliki persentase kesalahan yang terkecil.

4. KESIMPULAN

Model kinetika yang cocok untuk menggambarkan peristiwa pada sintesis kitosan dari limbah ebi adalah model 2, yaitu difusi melalui lapisan hasil (kitosan) dengan nilai persentase eror antara 18,24 % hingga 20,21 %.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

DAFTAR PUSTAKA

- Kusumaningsih, T., Masykur, A dan Arief, U. 2004. Pembuatan Kitosan dari Kitin Cangkang Bekicot. *Biofarmasi*. 2 : 64-68.
- Levenspiel, O. 1972. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd edition. Singapore : John Willey and Sons Inc.
- Mawarda, P., Triana, R dan Nasrudin . 2011. Fungsionalisasi Limbah Cangkang Udang untuk Meningkatkan Kandungan Kalsium Susu Kedelai sebagai Penambah Gizi Masyarakat. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Meyers, S dan Bligh, D. 1981. Characterization of Astaxanthin Pigments from Heat-Processed Crawfish Waste. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 29 : 505-508.
- Nasution, P., Sumiati, S dan Wardana, I. 2014. Studi Penurunan Tss, Turbidity dan Cod dengan Menggunakan Kitosan dari Limbah Cangkang Keong Sawah (*Pila Ampullacea* sp) sebagai Biokoagulan dalam Pengolahan Limbah Cair Pt. Sido Muncul, Tbk Semarang. Skripsi. Universitas Diponegoro. Semarang.

- Nather, A dan Zameer, A. 2005. *Bone Grafts and Bone Substitutes - Basic Science and Clinical Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd
- Purwatiningsih. 1992. Isolasi Kitin dan Komposisi Senyawa Kimia Limbah Udang Windu (*Panaeus Monodon* sp). Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Robert, G. 1992. *Chitin Chemistry*. United Kingdom : The Macmillan Press.
- Sikorski, E. 2007. Chemical and Functional Properties of Food Components. 3rd edition. United States of America : CRC Press.
- Yang, J., Tzeng Y, dan Wang, S. 2000. Production and Purifikasiion of Protease from a *Bacillus Subtilis* that Can Deproteinize Crustacean Waste. *Enzyme Mircrobiology and Tecnology*. 26 : 406-423.
- Zhao F., Yin, Y., Lu, W., Leong, J., Zhang, W., Zhang, J., Zhang M dan Kangde, K. 2002. Preparation and Histological Evaluation of Biomimetic Three-Dimensional Hydroxyapatite/Chitosan-Gelation Network Composite Scaffolds. *Biomaterials*. 23 : 3227-3234.