

MODEL SHRINKING CORE PADA ISOLASI KITOSAN DARI LIMBAH EBI

Rani Handayani¹⁾, Ahmad Fadli²⁾, Amun Amri²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Laboratorium Material dan Korosi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru, 28293

E-mail: rasura181309@gmail.com

ABSTRACT

Chitosan is derived from chitin compound used in the biomedical field. Chitosan can be synthesized from ebi waste using chemical methods through the deproteination, demineralization and the deacetylation processes. The aims of this study are to determine the effect of NaOH concentration on the degree of deacetylation chitosan synthesis and to determine the model that can describe the kinetics reaction via Shrinking Core Model (SCM) approach. The procedure of research was started by ebi waste size reduction. Ebi powder was reacted with NaOH 3.5% (deproteination), ratio 1:10 (w/v) for 2 hours stirring by 150 rpm. The deproteination product was reacted with HCl 1 N (demineralization), ratio 1:15 (w/v) for 1 hour stirring by 150 rpm. Then the product was reacted using NaOH 40%, 50%, and 60% (deacetylation), ratio 1:20 (w/v) at a temperature of 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 it dried. Deacetylation degree of chitosan was analyzed using acid-base titration method. The results showed that the higher the concentration, the higher the degree of deacetylation of the chitosan will be namely 72.63% to 79.32% at a temperature of 120°C. The best reaction kinetics model to describe the occur in the synthesise of chitosan was a model 2, that was a layer (chitosan) to control with the equation as:

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

Model 2 is the best kinetic's model with shrinking reacted core model on synthesise of citosan and ebi waste.

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

1. PENDAHULUAN

Banyaknya limbah ebi yang diproduksi menyebabkan bertambahnya limbah cangkang ebi yang dapat mencemari lingkungan. Limbah ebi yang potensial ini merupakan bahan yang mudah rusak karena degradasi enzim mikroorganisme. Hal ini menimbulkan masalah pencemaran lingkungan bagi industri pengolahan yang membahayakan

kesehatan manusia. Limbah ini juga sangat menyita ruang akibat bau yang ditimbulkannya sehingga memerlukan tempat tertutup yang luas untukmenampungnya. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian guna mengurangi jumlah limbah cangkang ebi dan meningkatkan nilai tambahnya.

Salah satu upaya yang dilakukan adalah sintesis kitosan yang terdapat pada

cangkang ebi tersebut. 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 and Zameer, 2005). Kitosan juga bersifat *osteoconductive*, bioaktif, dapat meningkatkan penyembuhan luka dan mempunyai sifat antimikroba yang membuatnya menarik untuk 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 enzimatis (Yang and Wang, 2000) dan metode kimiawi (Purwatiningsih, 1992). Adapun proses utama dalam pembuatan kitosan, meliputi penghilangan protein (*deproteinasi*), penghilangan kandungan mineral (*demineralisasi*) dan proses pemutusan gugus asetil (*deasetilasi*) (Tolaimatea *et al*, 1999). 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. Dari kitosan yang diperoleh dapat digunakan untuk meninjau model kinetika sintesa kitosan.

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

Bahan baku dalam penelitian ini diantaranya adalah limbah ebi yang diperoleh dari hasil pengolahan industri udang ebi di Desa Kuala Enok Kecamatan Indragiri Hilir, Riau. Bahan pendukung berupa NaOH (*Merck*, Jerman), HCl (*Merck*, Jerman), akuades

(*Brataco Chemical*, Indonesia), Indikator Metil Orange (*Merck*, Jerman). 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 dankertas 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,

2.2 Proses Sintesa Kitosan

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

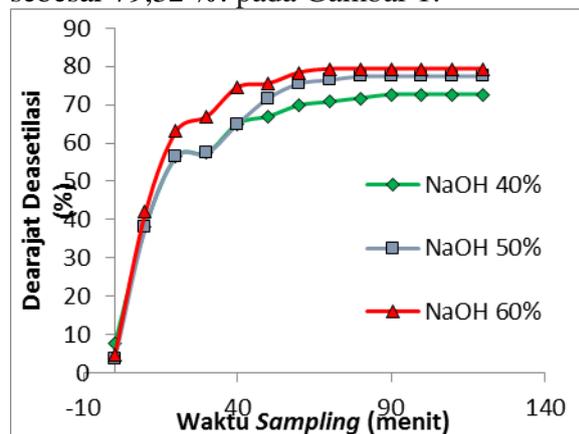
Pada proses deasetilasi sebanyak 20 gram kitin direaksikan dengan 400 mL NaOH 40%, 50%, dan 60% dengan rasio massa kitin dan larutan NaOH 1:20 (b/v) pada suhu 120°C. Campuran direaksikan selama 2 jam dengan pengadukan konstan 150 rpm. Selama waktu deasetilasi 0-120 menit, sampel diambil menggunakan suntik 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.

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 72,63 % pada konsentrasi NaOH 40 %. Kemudian pada konsentrasi 50% nilai derajat deasetilasi yang dihasilkan sebesar 77,41 %. Dan pada konsentrasi 60% nilai derajat deasetilasi sebesar 79,32 %. pada Gambar 1.



Gambar 1. Hubungan Derajat Deasetilasi terhadap Waktu *Sampling*

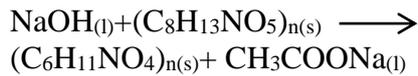
dapat dilihat bahwa kitin sebelum direaksikan sudah mengandung gugus asetil, ini ditandai dengan derajat deasetilasi yang sudah mencapai diatas 5 % untuk semua variabel. Hal ini disebabkan karena penggunaan NaOH pada saat deproteinasi. Pada saat deproteinasi NaOH akan bereaksi dengan protein membentuk asam amino dan sebagian kecil dari NaOH akan bereaksi dengan gugus karboksil dikarenakan gugus karboksil akan aktif ketika bereaksi dengan basa kuat (Lamarque *et al*, 2004). Menurut Lamarque *et al*(2004), reaksi deasetilasi akan terus

berlangsung hingga mencapai titik kesetimbangan dimana kedua reaktan telah habis bereaksi. Jadi dapat disimpulkan bahwa nilai derajat deasetilasi yang mulai konstan menandakan bahwa reaksi sudah setimbang dan reaksi diasumsikan telah berakhir karena kitin telah terkonversi menjadi kitosan. Dari grafik dapat kita lihat pada NaOH 40% dan 50% ada beberapa titik yang sama yaitu pada menit 10, 20, 30, dan 40 terjadi karena pada saat itu masih tahapan awal dimana NaOH menuju liquid film dalam keadaan konversi rendah sehingga reaksinya belum mencapai kesetimbangan dan dari ketiga variabel dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH maka semakin tinggi derajat deasetilasi yang dihasilkan dan semakin tinggi konsentrasi juga semakin cepat reaksi akan berlangsung. Ini disebabkan karena konsentrasi yang tinggi dapat mempercepat proses pemutusan ikatan antara kitin dan gugus asetil, sehingga semakin banyak gugus asetil yang terlepas maka semakin besar derajat deasetilasinya. Namun apabila konsentrasi yang digunakan terlalu tinggi (>60%) maka dapat menyebabkan depolimerisasi kitin sehingga kitin menjadi rusak (Bastman, 1989). Dan apabila temperatur yang digunakan terlalu rendah <40% maka kitosan yang dihasilkan juga tidak maksimal dikarenakan proses pemutusan tidak berjalan dengan sempurna (Arluis, 1991).

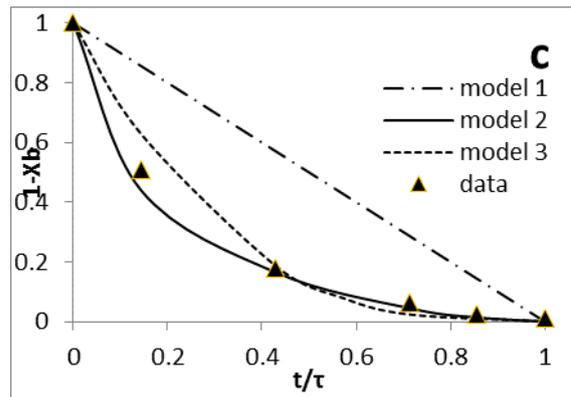
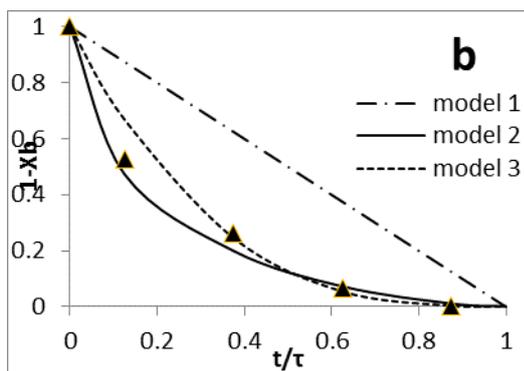
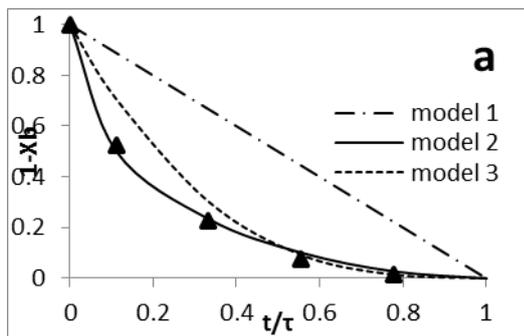
3.2 Penentuan Model Kinetika Reaksi

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). Dalam penentuan model, fraksi kitosan (Xb) 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*. Pada Lampiran C data fraksi massa kitosan untuk 10 menit awal pencampuran menunjukkan data konversi yang tinggi, ini disebabkan atom-atom reaktan penyusunnya sudah bergerak saling bereaksi membentuk kitosan dengan bantuan temperatur proses. Konsentrasi memegang kendali pada pembentukan kitosan karena semakin tinggi konsentrasi maka semakin besar reaksi derajat deasetilasi yang didapat. Sebaliknya semakin rendah konsentrasi maka semakin kecil derajat deasetilasi (Cheng and Mao, 2006). Berikut merupakan grafik hubungan fraksi massa dan waktu reaksi.



Gambar 2. Hubungan antara Konversi Kitosan ($1-X_b$) Terhadap Konsentrasi NaOH (a) 40% (b) 50% (c) 60%

Pada Gambar 2 (a) dapat dilihat kurva yang menghubungkan antara konversi kitosan dan waktu reaksi. Hasil percobaan menunjukkan model kinetika yang mendekati adalah model 2. Hal tersebut didukung dengan persentase kesalahan terkecil diantara dua model lainnya yaitu sebesar 18,58% dibandingkan dengan model 1 sebesar 65,79% dan model 3 sebesar 33,04%. Dari Gambar 2 (b) dapat dilihat bahwa model kinetika yang mendekati adalah model 2. Persentase kesalahan model 2 sebesar 18,07%, model 1 sebesar 60,28% dan model 3 sebesar 33,87%. Sedangkan untuk Gambar 2 (c) dapat dilihat bahwa model kinetika yang paling mendekati adalah model 2 dengan persentase kesalahan yang paling kecil sebesar 12,35%, model 1 sebesar 58,17% dan model 3 sebesar 28,90%. Jadi, dari Gambar 2 dapat disimpulkan 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

1. Semakin besar konsentrasi NaOH yang digunakan maka semakin tinggi nilai derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh.

Derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh pada kecepatan pengadukan 150 rpm dan pada suhu 120⁰ C dengan konsentrasi NaOH 40%, 50% dan 60% adalah 72,63 %, 77,41 % dan 79,32 %.

2. Model kinetika yang cocok dengan pendekatan *shrinking reacted core model* pada sintesis kitosan dari limbah ebi adalah model 2, yaitu difusi melalui lapisan hasil (kitosan) dengan nilai persentase error antara 18,58 % hingga 12,35 %..

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Kemenristekdikti atas pembiayaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

Arluis. 1991. Mempelajari Ekstraksi Kitosan dari Kulit Udang dan Pemanfaatannya sebagai Bahan Koagulasi Protein Limbah Pengolahan Pindang Tongkol (*Euthynus Offines* sp). Tesis. Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Bastman, S. 1989. Studies on Degradation and Extraction of Chitin and Chitosan from Prawn Shells. Thesis. The Queen's University. United Kingdom.

Cheng, J and Mao, Q. 2006. Kinetics of Heterogenous Deacetylation of β -Chitin. *International Journal of Chemical Engineering Technology*. 29: 511-515.

Lamarque, G., Viton, C dan Domard, A. 2004. Comparative Study of The First Heterogeneous Deacetylation of α -

And β - Chitins in a Multistep Process. *Biomacromolecules*. 5 : 992-1001.

Nather, A and 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.

Tolaimatea, A., Desbrieresb, J., Rhazia, M dan Alaguic, A. 2003. Contribution to the Preparation of Chitins and Chitosans with Controlled Physio-Chemical Properties, *Polymer Journal*. 44 : 7939-7952.

Yang, J., Tzeng Y, and Wang, S. 2000. Production and Purification of Protase from a *Bacillus Subtilis* that Can Deproteinize Crustacean Waste. *Enzyme Microbiology 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.