

Pendekatan *Shrinking Core Model* (SCM) pada Reaksi Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan dari Limbah Cangkang Kepiting

Muhammad Rizki S¹⁾, Drastinawati²⁾, Yusnimar²⁾

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

Program Studi S1 Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

Email : muhammad_rizki_s@yahoo.com

ABSTRACT

Chitosan is a derivative of chitin compounds used in the biomedical field. The purpose of this research was to determine the effect of mixing speed on the degree of deacetylation of chitosan produced and can describe the reaction kinetics model with the Shrinking Core Model (SCM) approached. The procedure of research begins with the preparation of crab shells. Then crab shells were deproteinated with 3.5% NaOH, ratio 1:10 (b/v) for 2 hours and mixing speed by 150 rpm. After process of deproteinization, then demineralization with 1 N HCl, 1:15 (b / v) ratio for 1 hour and mixing speed of 150 rpm were carried out. The results of demineralization were chitin, then chitin was deacetylated with 55% NaOH, ratio 1:20 (b / v) at 120°C by varying the mixing speed by 100 rpm, 150 rpm and 200 rpm for 3 hours. Samples were taken every 15 minutes and increments of 10 mL, washed to neutral pH and dried. The degree of deacetylation of chitosan was analyzed by using the acid base titration method. The results showed that mixing speed was increased, the degree of deacetylation of chitosan also increased, each variation was 68,38%; 82,92% and 85,62%. The reaction kinetics model that was suitable for describing events that occur in chitosan synthesis were model 1, called diffusion through liquid film control.

Keywords: crab shell, chitosan, degree of deacetylation, shrinking core model

1. Pendahuluan

Indonesia memiliki potensi sumber bahan baku produksi hewan yang berjenis krustasea. Pada tahun 2015 Indonesia memproduksi 96.700 ton kepiting. (Kementrian Kelautan dan Perikanan, 2015). Produksi krustasea tersebut menyisakan limbah hingga 75-85% untuk kepiting (Wibowo, 2006). Ini berarti bahwa produksi pada tahun 2015 menyisakan 72.525-82.195 ton limbah kepiting.

Pemanfaatan berbagai jenis kepiting khususnya kepiting bakau (*Scylla spp*) umumnya baru terbatas untuk keperluan makanan, biasanya hanya dagingnya saja yang diambil sedangkan cangkangnya

dibuang, padahal cangkang kepiting mengandung senyawa kitin yang cukup tinggi yaitu sekitar 70% dari Crustacea lainnya dan sekitar 20-30% dari berat kulit keringnya, sedangkan kulit kepiting sendiri merupakan limbah yang belum diolah secara maksimal (Hendri, 2008).

Kandungan organik dari cangkang kepiting berbentuk kristalin terdiri dari kitin, material anorganik dan protein. Secara umum cangkang kepiting memiliki protein (15,60% - 23,90%), kalsium karbonat (53,70% - 78,40 %) dan kitin (18,70% - 32,20%). Kandungan tersebut ditentukan oleh jenis kepiting dan tempat hidup kepiting (Asni et al., 2014).

Selain dikeringkan dan dijual, kitin dapat diolah menjadi kitosan. Kitin dapat dideasetilasi menjadi kitosan dalam bentuk monomer ataupun oligomer dari residu N-asetil-D-glukosamina melalui ikatan β -(1,4) dan D-glukosamina. Kitosan dan derivatnya bersifat *biodegradable*, mudah didapat dan mudah diperbaharui serta tidak beracun, kitosan juga bersifat *biocompatible*, bakteriositik dan fungistatik. Manfaat kitin dan kitosan di berbagai bidang industri modern cukup banyak, diantaranya dalam industri farmasi, biokimia, bioteknologi, biomedikal, pangan, gizi, kertas, tekstil, pertanian, kosmetik, membran dan kesehatan. Disamping itu, kitin dan kitosan serta turunannya mempunyai sifat sebagai bahan pengemulsi koagulasi dan penebal emulsi (Puspawati dan Simpen, 2010). Harga kitosan di pasaran dunia adalah sekitar US\$ 7,5/10 g untuk kitosan dengan standar baik. Saat ini, 90% pasaran kitosan dunia dikuasai oleh Jepang dengan produksi lebih dari 100 juta ton setiap tahunnya. Indonesia dengan potensi laut lebih luas daripada Jepang mempunyai peluang untuk mengambil bagian dari pasaran kitosan dunia (Tobing *et al.*, 2011).

Kitosan yang tersusun dari 2-amino-2-deoksi- β -D-glukosa dapat diperoleh dengan cara mengolah kitin. Pengubahan molekul kitin menjadi kitosan diperoleh dengan cara mengubah gugus asetamida ($-\text{NHCOCH}_3$) pada kitin menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan. Proses penghilangan gugus asetil pada kitin untuk mengubah kitin menjadi kitosan dapat dilakukan dengan menggunakan larutan basa pekat (Asni *et al.*, 2014). Ukuran yang menyatakan besarnya penghilangan gugus asetil pada gugus asetamida dinyatakan dengan parameter derajat deasetilasi (DD).

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 (demineralisasi) dan proses pemutusan gugus asetil (deasetilasi) (Puspawati dan Simpen, 2010).

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.

Pemilihan model harus memenuhi beberapa syarat yang telah ditentukan, diantaranya adalah mendekati kenyataan sesungguhnya dan mudah diselesaikan secara sistematis. Pada penelitian ini pendekatan yang digunakan adalah *Shrinking Core Model* (SCM). *Shrinking Core Model* (SCM) adalah suatu visualisasi atau bentuk model dimana reaksi pertama kali terjadi pada bagian terluar dari suatu partikel, kemudian bereaksi dan membentuk padatan (produk). Metode ini juga dapat dikatakan sebagai partikel padatan yang mengalami penyusutan selama reaksi dan akhirnya habis (Levenspiel, 1999).

2. Metodologi Penelitian

Bahan baku dalam penelitian ini diantaranya adalah limbah cangkang kepiting yang diperoleh dari pasar dan restoran seafood di Pekanbaru, Riau. Bahan pendukung berupa NaOH, HCl, akuades, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, indikator *Metil Orange* dan indikator Phenophtalein. Peralatan utama yang digunakan berupa timbangan analitik, ayakan (100, 150, 200, dan 250 mesh), *magnetic stirrer*, gelas ukur 100 mL, labu ukur 100 mL dan 1000 mL, dan pHmeter. Sedangkan alat pendukung diantaranya adalah termometer raksa, oven, cawan

porselin, batang pengaduk, spuit, corong, kertas saring whatman, pipet tetes, aluminium foil, statif, klem dan buret 100 mL.

Penelitian ini akan dilaksanakan melalui beberapa tahapan yaitu persiapan bahan baku, persiapan larutan: HCl 1 M dan 0,5 M, NaOH 3,5%; 55% dan 0,1 M. Proses deasetilasi sintesa kitosan meliputi isolasi kitin dari proses deproteinasi dan proses demineralisasi. Kemudian dilanjutkan dengan reaksi deasetilasi kitin hasil isolasi cangkang kepiting menggunakan suhu proses 120°C selama 3 jam, rasio kitin dan larutan NaOH 55% sebesar 1:20, serta menggunakan kecepatan pengadukan sebesar 100 rpm, 150 rpm dan 200 rpm. Setelah itu penentuan model kinetika reaksi yang berpengaruh dalam proses sintesis kitosan.

1) Persiapan Bahan Baku

Persiapan bahan baku diawali dengan membersihkan limbah cangkang kepiting menggunakan akuades hingga bersih. Kemudian sampel dimasukkan kedalam oven untuk menghilangkan kadar airnya. Cangkang kepiting yang sudah kering diblender hingga halus kemudian diayak hingga lolos ayakan 100 mesh. Sampel yang didapat kemudian diambil dan dilanjutkan untuk proses selanjutnya.

2) Proses Deproteinasi

Penghilangan protein dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang kepiting 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.

3) Proses Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang

kepiting hasil proses deproteinasi dengan HCl 1 M dengan rasio berat kulit udang dengan 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.

4) Proses Deasetilasi

Pada proses deasetilasi sebanyak 10 gram kitin direaksikan dengan 200 mL 1:20 (b/v) NaOH 55% pada suhu 120°C. Campuran direaksikan selama 3 jam dengan pengadukan 100, 150, dan 200 rpm. Selama waktu deasetilasi 0-180 menit, sampel diambil menggunakan spuit 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.

5) 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.

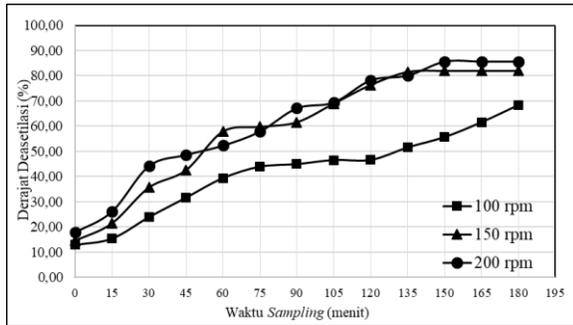
6) Pengujian Model

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

Pada metode titrasi hasil yang didapat untuk masing-masing kitosan dengan variasi kecepatan pengadukan 100 rpm, 150 rpm, dan 200 rpm pada akhir waktu reaksi selama 3 jam masing-masing adalah 68,38%;

82,92% dan 85,62%.



Gambar 1 Hubungan Derajat Deasetilasi terhadap Waktu *Sampling*

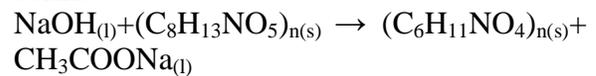
Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa kitin sebelum direaksikan sudah mengandung gugus asetil, ini ditandai dengan derajat deasetilasi yang sudah diatas 10% untuk semua variabel. Hal ini disebabkan karena penggunaan NaOH pada saat deproteinasi. Pada saat deproteinasi NaOH akan bereaksi dengan protein membentuk 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. Namun pada variasi kecepatan pengadukan 100 rpm, kitosan dianggap sudah terkonversi sempurna karena reaksi sudah berjalan selama 180 menit.

Dari Gambar 1 diketahui semakin tinggi kecepatan pengadukan maka derajat deasetilasi juga akan semakin meningkat. Tujuan pengadukan adalah untuk memaksimalkan laju reaksi, karena pengadukan akan mempercepat terjadinya tumbukan antar partikel-partikel yang bereaksi. Penggunaan kecepatan

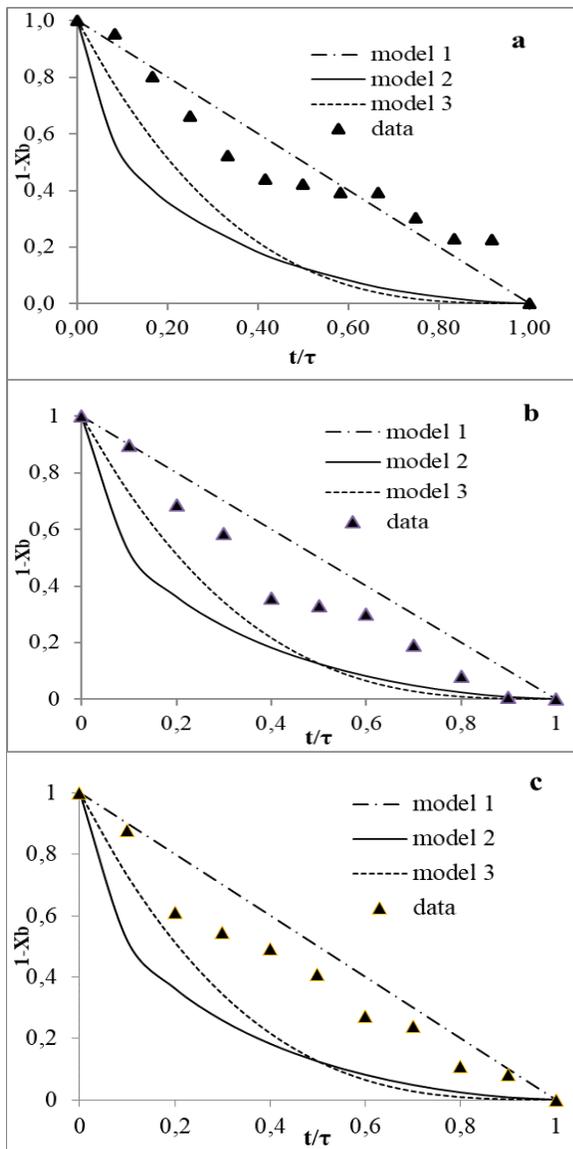
pengadukan yang sesuai dapat menghasilkan energi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat untuk mencapai kesetimbangan reaksi. Suatu zat dapat bereaksi dengan zat lain jika partikel-partikelnya saling bertumbukan, sehingga tumbukan yang terjadi akan menghasilkan energi untuk memulai terjadinya reaksi (Nugroho, 2011).

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

Cheng *et al.* (2006) melaporkan bahwa dalam reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan bahwa kitosan direaksikan dalam sistem padat-cair dimana fase padat merupakan padatan kitin yang akan direaksikan dengan fasa cair yaitu larutan NaOH. Adapun reaksinya adalah sebagai berikut:



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



Gambar 2 Hubungan antara Konversi Kitosan ($1-X_b$) terhadap Waktu Reaksi (t/τ) pada Kecepatan Pengadukan (a) 100 rpm (b) 150 rpm (c) 200 rpm

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 1 yaitu proses difusi melalui liquid film mengontrol karena memiliki persentase kesalahan yang terkecil. Sehingga proses deasetilasi kitosan dapat diketahui hubungan antara waktu reaksinya dengan radius dan juga konversi, yaitu:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = X_B$$

4. Kesimpulan

Derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh dari reaksi deasetilasi kitin hasil isolasi cangkang kepiting menggunakan suhu proses 120°C selama 3 jam, rasio kitin dan larutan NaOH 55% sebesar 1:20, serta menggunakan kecepatan pengadukan sebesar 100 rpm, 150 rpm dan 200 adalah 68,38%; 82,92% dan 85,62%. Model kinetika yang cocok untuk menggambarkan peristiwa pada sintesis kitosan dari cangkang kepiting adalah model 1, yaitu difusi melalui liquid film mengontrol dengan nilai persentase error berturut variasi kecepatan pengadukan 100 rpm, 150 rpm dan 200 rpm adalah 11,6%; 20,76% dan 14%.

Daftar Pustaka

- Asni, N. Saadilah, M.A. dan Saleh, D. (2014). Optimalisasi Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting Sebagai Adsorben Logam Berat Pb (II). *Spektra: Jurnal Fisika dan Aplikasinya* 15(1): 18-25.
- Cheng, J dan Mao, Q. (2006). Kinetics of Heterogenous Deacetylation of β -Chitin. *International Journal of Chemical Engineering Technology* 29(4): 511-515.
- Hendri, J. (2008). Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (*Portonus Pelagius* sp) secara Enzimatik dengan Menggunakan Bakteri *Pseudomonas Aeruginosa* untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya. *Skripsi*. Program Sarjana Universitas Lampung. Lampung.
- Kementerian Kelautan dan Perikanan RI. (2015). *Kelautan dan Perikanan dalam Angka Tahun 2015*. Cetakan

1. Pusat Data, Statistik dan Informasi. Unit Kerja Eselon 1 Kementrian Kelautan dan Perikanan. Jakarta.
- 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(3): 992-1001.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. 3rd edition. John Willey and Sons Inc. New York.
- Nugroho. (2011). Pengaruh Komposisi Katalis Zeolit Alam dan Kecepatan Pengadukan pada Proses Pembuatan Isobutil Oleat dari Asam Oleat dengan Isobutanol. *Skripsi*. Program Sarjana Universitas Riau. Pekanbaru.
- Purwatiningsih. (1992). Isolasi Kitin dan Komposisi Senyawa Kimia Limbah Udang Windu (*Panaeus Monodon* sp). Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Puspawati, N.M. dan Simpen, I.N. (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.
- Wibowo, S. (2006). Produksi Kitin Kitosan Secara Komersial. *Seminar Nasional Kitin-Kitosan Bogor*. 16 Maret 2006.
- Tobing, M.T.L. Prasetya, N.B.A. Khabibi. (2011). Peningkatan Derajat Deasetilasi Kitosan dari Cangkang Rajungan dengan Variasi Konsentrasi NaOH dan Lama Perendaman. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 14(3): 83 – 88.
- Yang, J., Tzeng Y, dan Wang, S. (2000). Production and Purification of Protase from a *Bacillus Subtilis* that Can Deproteinize Crustacean Waste.