

SINTESIS DAN KARAKTERISASI FISIKA-KIMIA KITOSAN *(Synthesis and Physicochemical Characterization of Chitosan)*

Mardiyah Kurniasih, Dwi Kartika

Program Studi Kimia, Jurusan MIPA UNSOED Purwokerto

ABSTRACT

In the last 10 years, chitosan has received much attention because of its extraordinary properties and for its inexpensive and abundant resources. Chitosan is biodegradable, biocompatible and non-toxic. Chitosan is the N-deacetylated derivative of chitin, although this N-deacetylation is almost never complete. The aim of this study was to prepared and characterize the physicochemical properties of chitosan samples. Chitosans prepared from shrimp shells. Characterization included determination of water, ash, fat and protein degree; moreover chitosan powder characterize with FTIR and XRD spectroscopy. The result showed that process efficiency of chitosan from shrimp shells was 15,68%, with degree of water, ash, fat and protein were 19.34, 0.17, 0.69 and 39.98 %, respectively.

Keywords : chitosan, N-deacetylation , characterization.

PENDAHULUAN

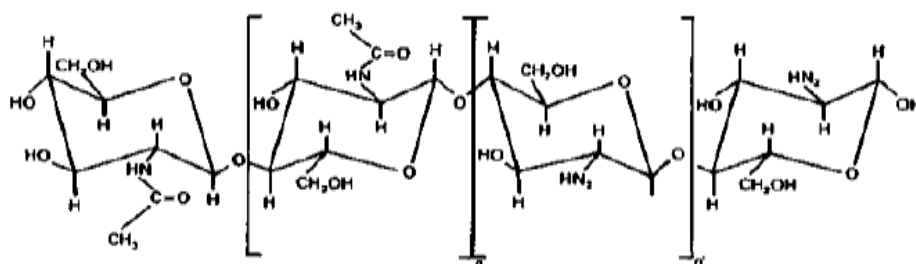
Udang merupakan komoditas ekspor non migas yang dapat diandalkan dan bernilai ekonomis tinggi. Udang di Indonesia pada umumnya diekspor dalam bentuk beku yang telah dibuang kepala, ekor dan kulitnya. Sampai saat ini limbah tersebut belum diolah dan dimanfaatkan secara maksimal sehingga menyebabkan pencemaran lingkungan khususnya bau dan estetika lingkungan yang buruk (Anonim, 2006).

Kulit udang mengandung protein (25-40%), kitin (15-20%) dan kalsium karbonat (45-50%). Kitosan merupakan biopolimer yang diperoleh dari deasetilasi kitin. Akhir-akhir ini kitosan banyak dimanfaatkan dalam beragam industri dengan alasan limbah industri makanan laut begitu besar dan perlu untuk diolah menjadi sesuatu yang berguna selain itu karena sifat-sifat kitosan yang tidak beracun dan *biodegradable* (Suhardi, 1992).

Proses utama dalam pembuatan kitosan, meliputi penghilangan protein dan kandungan mineral melalui proses deproteinasi dan demineralisasi, yang masing-masing dilakukan dengan menggunakan larutan basa dan asam. Selanjutnya, kitosan diperoleh melalui proses deasetilasi dengan cara memanaskan dalam larutan basa (Tolaimatea *et al.*, 2003; Rege dan Lawrence, 1999).

Kitosan merupakan polimer yang tersusun dari kopolimer dari glukosamin dan N-asetilglukosamin. Struktur kitosan diilustrasikan pada Gambar 1. Kitosan disebut juga poli

(1,4)-2-amina-2-deoksi- β -D-glukosa. Berdasarkan uraian-uraian di atas, maka dilakukan penelitian sintesis dan karakterisasi kitosan dari kulit udang.



Gambar. 1 Struktur kitosan (Kristbergsson, 2003)

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah: HCl, NaOH, NaOCl, PE, Cu₂SO₄, H₂SO₄ akuades dan akuabides. Alat yang digunakan adalah: blender, ayakan 100 mesh, gelas beker, alat refluks, ekstraksi soxhlet dan destilasi, labu Kjeldahl, kertas saring Whatman 40, oven, timbangan analitik, kurs porselin dan tanur.

Sintesis kitosan mengacu pada Tolaimatea *et al.* (2003). Kulit udang yang lolos 100 mesh direaksikan dengan NaOH untuk deproteinasi, demineralisasi dengan HCl, *bleaching* menggunakan NaOCl dan deasetilasi sebanyak tiga kali menggunakan NaOH.

Karakterisasi kimia kitosan dilakukan dengan analisis *Fourier Transform Infra-Red Spectrophotometer* (FTIR) dan *X-Ray Diffractometer* (difraksi sinar-X). Karakterisasi fisika kitosan meliputi: penentuan kadar air, abu, protein dan lemak dari kitosan yang kemudian dibandingkan dengan *raw material* (kulit udang).

Kadar air ditentukan dengan mengoven dan mengeringkan sampel pada suhu 100-105 °C selama 3 jam. Sampel kemudian didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

Kadar abu ditentukan dengan memijarkan sampel pada cawan kosong dalam tanur suhu 600-650 °C sampai sampel bebas dari karbon, yang ditunjukkan dengan sampel berwarna keabu-abuan sampai putih. Sampel kemudian didinginkan semalam dalam desikator dan ditimbang.

Kadar lemak ditentukan dengan menambahkan HCL dan akuades pada sampel yang kemudian dididihkan. Dalam keadaan panas, sampel disaring dengan kertas saring basah. Residu yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai bebas dari asam dan kemudian di keringkan dalam oven 100 °C. Residu kemudian diekstrak dengan PE. Ekstrak ditampung

dalam labu, kemudian eter diuapkan dari ekstrak sebelum dikeringkan dalam oven 100 °C. Setelah dingin ekstrak ditimbang sampai diperoleh berat konstan.

Kadar protein ditentukan dengan memasukkan sampel ke dalam labu Kjeldahl dan ditambahkan Cu₂SO₄ dan H₂SO₄. Sampel didestruksi dalam lemari asam dengan panas rendah sampai tidak berasap lagi, destruksi diteruskan dengan panas yang lebih tinggi, hingga cairan menjadi jernih dan kemudian hasilnya didinginkan. Hasil destruksi dilarutkan dalam akuades dan didestilasi. Destilat yang diperoleh ditampung dalam erlenmeyer yang berisi asam borat dan indikator. Destilat kemudian ditambah NaOH berlebih sampai berubah warna dari jernih menjadi coklat. Hasil destilat kemudian dititrasi dengan HCl.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis kitosan

Menurut Tolaimatea *et al.* (2003), Rege and Lawrence (1999), Suhardi (1992) untuk deproteinasi digunakan natrium hidroksida dan untuk demineralisasi digunakan asam klorida dengan pertimbangan metode ini paling praktis.

Pada prinsipnya proses deproteinasi adalah memisahkan atau melepaskan ikatan-ikatan antara protein dan kitin. Proses ini akan melepaskan protein dengan membentuk Na-proteinat yang dapat larut. Proses demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan mineral-mineral yang terdapat dalam kulit udang. Asam klorida dalam proses demineralisasi akan melarutkan garam-garam kalsium. Reaksi pelarutan mineral yang terjadi dituliskan pada persamaan reaksi (1) dan (2).

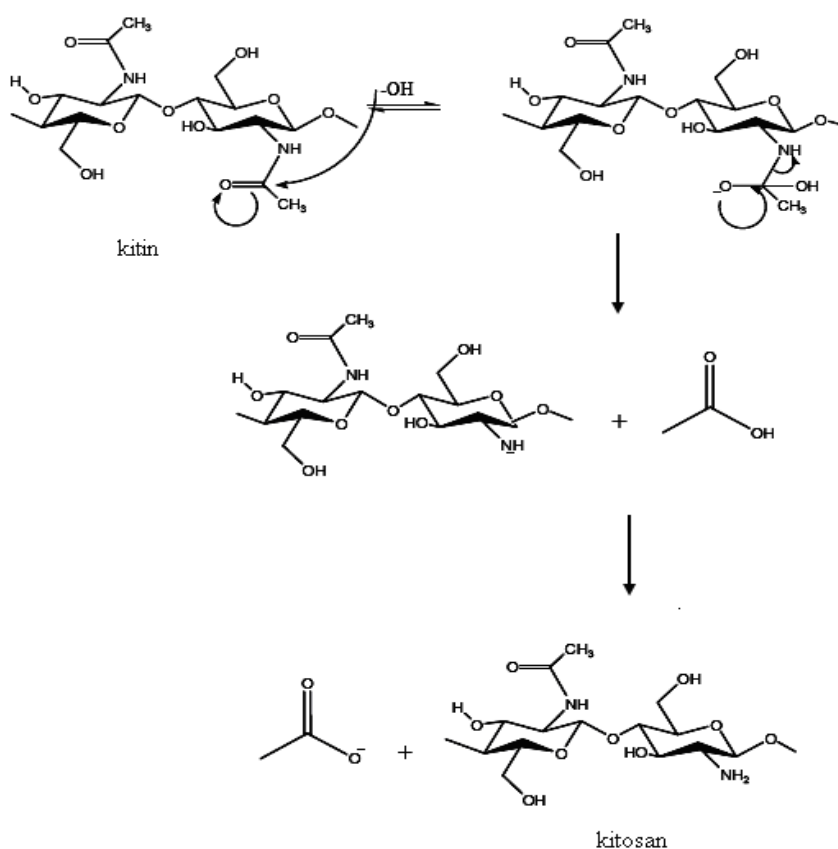


Berdasarkan optimasi sebelumnya, proses *bleaching* dapat mengurangi kemungkinan terjadinya deasetilasi sebagian sehingga proses ini perlu dilakukan.

Pemutusan gugus asetil dari gugus N-asetil pada kitin untuk menghasilkan kitosan disebut proses deasetilasi. Metode yang umum digunakan untuk deasetilasi kitin adalah dengan menggunakan larutan alkali panas seperti NaOH dalam waktu yang lama. Proses deasetilasi dipengaruhi oleh tiga faktor yaitu: konsentrasi NaOH, temperatur reaksi dan waktu reaksi (Tolaimatea *et al.*, 2003). Champagne (2002) meneliti bahwa konsentrasi NaOH yang tinggi dapat menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi yang tinggi. Proses deasetilasi yang dilakukan secara bertahap dapat meningkatkan derajat deasetilasi

kitosan. Oleh karena itu, proses deasetilasi dalam penelitian ini dilakukan menggunakan NaOH 60% (b/v) pada temperatur 120 °C dan dilakukan dengan tiga tahap.

Hilangnya gugus asetil pada kitin menurut Champagne (2002) mengikuti mekanisme reaksi yang tersaji pada Gambar 2. Kitosan dengan deasetilasi sempurna 100% jarang terjadi karena gugus asetat yang berdekatan ke gugus hidroksil *cis* dapat mengalami N-deasetilasi, tetapi gugus yang *trans* lebih resisten (Suhardi, 1992). Hasil yang didapatkan dari proses deasetilasi ini berupa serbuk kitosan berwarna coklat muda sebanyak 15,68% dari berat serbuk udang yang digunakan.



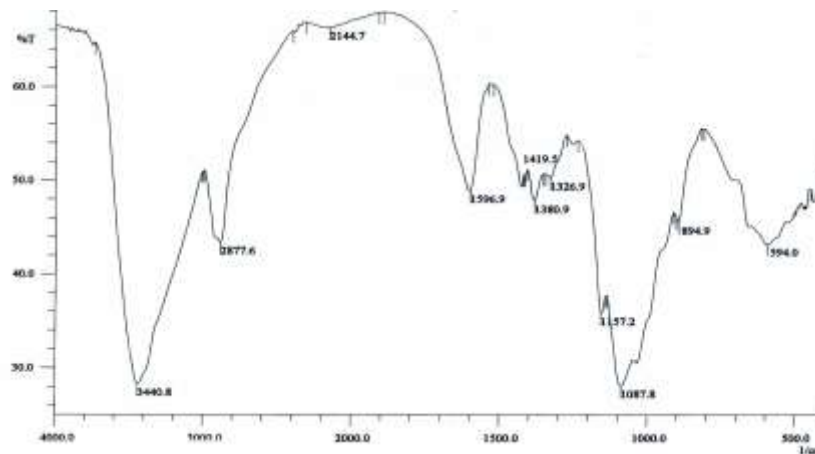
Gambar 2. Mekanisme reaksi deasetilasi kitin (Champagne, 2002)

Karakterisasi kitosan

Karakterisasi kimia kitosan dilakukan dengan analisis terhadap spektra IR untuk mengetahui gugus fungsional dari produk yang dianalisis sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dimaksud merupakan senyawa yang diharapkan, yaitu kitosan. Spektra IR dari kitosan yang diperoleh dari hasil sintesis tersaji pada Gambar 3.

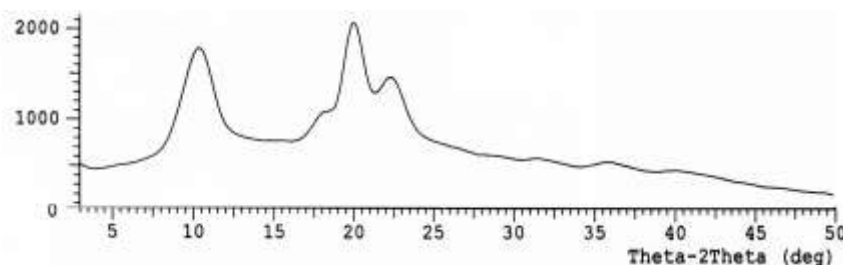
Pada spektra IR kitosan muncul pita serapan pada bilangan gelombang 3440,8 cm⁻¹ yang menunjukkan tumpang tindih serapan vibrasi rentangan gugus -OH dan N-H. Pita

serapan pada bilangan gelombang $2877,6\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi rentangan C–H pada $-\text{CH}_2-$ alifatik yang diperkuat dengan munculnya serapan vibrasi bengkokan $-\text{CH}_2-$ pada bilangan gelombang $1419,5\text{ cm}^{-1}$. Pada spektra IR kitosan hasil isolasi juga muncul pita serapan pada bilangan gelombang $1596,9\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi bengkokan N-H dari NH_2 . Pita serapan bengkokan $-\text{CH}_3$ pada bilangan gelombang $1380,9\text{ cm}^{-1}$ masih muncul tetapi dengan intensitas yang lebih lemah, hal ini menunjukkan telah terjadinya proses deasetilasi yang menyebabkan hilangnya sebagian besar gugus metil, $-\text{CH}_3$. Vibrasi rentangan C–N teridentifikasi pada bilangan gelombang $1326,9\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas lemah, yang menunjukkan masih adanya sedikit gugus $-\text{NHCOCH}_3$. Rentangan C–O ikatan teridentifikasi di bilangan gelombang $1157,2\text{ cm}^{-1}$ dan $1087,8\text{ cm}^{-1}$, rentangan C–O bisa berasal dari C–O–C atau C–O–H.



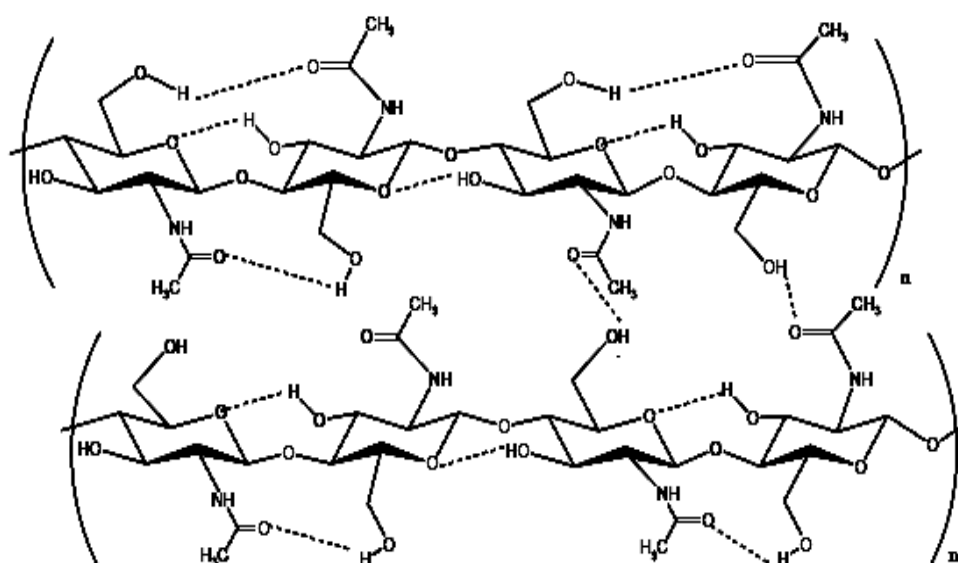
Gambar 3 Spektra IR kitosan

Karakterisasi kedua dari kitosan adalah menggunakan teknik difraksi sinar-X. Teknik difraksi sinar-X pada umumnya digunakan untuk karakterisasi padatan sehingga diketahui kristalinitasnya. Pola difraksi sinar-X kitosan menunjukkan pola puncak difraksi pada posisi 2θ sekitar 10° dan 20° . Difraktogram dari kitosan disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4 Difraktogram kitosan

Kitosan tidak larut dalam air dan beberapa pelarut organik. Ketidaklarutan kitosan dalam air dan pelarut organik disebabkan struktur kristalnya seperti tersaji pada Gambar 5 yang tersusun oleh ikatan hidrogen intramolekuler dan intermolekuler.



Gambar 5. Ikatan hidrogen intramolekuler dan intermolekuler kitosan
(Champagne, 2002)

Karakterisasi fisika meliputi penentuan kadar air, abu, lemak dan protein dari kitosan hasil sintesis yang kemudian dibandingkan dengan *raw material* (kulit udang). Hasil karakterisasi fisika dari kitosan dan kulit udang disajikan dalam Tabel 1.

Tingginya kadar air pada kitosan memungkinkan terjadinya proses penggelembungan (*swelling*) pada kitosan, mengingat sifat kitosan yang higroskopis karena kemampuan gugus amina kitosan mengikat molekul air.

Kadar abu bisa digunakan sebagai indikasi kandungan mineral-mineral dalam sampel. Dari Tabel 1, bahan baku serbuk kulit udang memiliki kadar abu yang tinggi yaitu 20,23% yang disebabkan banyaknya mineral-mineral dalam kutikula kulit udang. Kadar abu setelah menjadi kitosan tinggal 0,17% yang berarti kandungan mineral yang tersisa sangat sedikit. Kadar protein ditentukan dengan metode Kjeldahl, dimana jumlah N total digunakan untuk mewakili kadar protein.

Tabel 1. Kadar air, abu, protein dan lemak serbuk udang dan kitosan

Bahan	Kadar rata-rata (%)			
	air	abu	lemak	protein
serbuk kulit udang	7,15	20,23	1,35	46,35
kitosan	19,34	0,17	0,69	39,98

SIMPULAN

Kulit udang putih mengandung kitosan sebanyak 15,68%. Spektra IR kitosan menunjukkan adanya serapan $-NH_2$ yang menunjukkan telah terjadinya proses deasetilasi. Pola difraksi sinar-X kitosan menunjukkan pola puncak difraksi pada posisi 2θ sekitar 10° dan 20° . Berdasarkan hasil karakterisasi juga diperoleh kadar air, abu, lemak dan protein dari kitosan sebesar 19,34; 0,17; 0,69 dan 39,98 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2006, Industri Kitin: *Dari limbah menjadi bernilai tambah*, Departemen Kelautan dan Perikanan RI, <http://www.dkp.go.id/content>, diakses pada 25 November 2007.
- Champagne, L. M., 2002, *The synthesis of water soluble n-acyl chitosan derivatives for characterization as antibacterial agents*, Dissertation, B.S. Xavier University of Louisiana.
- Krisbergsson, K., 2003, *Recent developments in deacetylation of chitin and possible applications in food formulations*, Publikasi Presentasi Power Point Online, diakses tanggal 22 Juni 2007.
- Rege, P. R. dan Lawrence H. B., 1999, Chitosan processing: influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of the processing sequence on the resultant chitosan's properties, *Carbohydr. Res.*, 321, 235–245.
- Suhardi, 1992, *Buku monograf khitin dan khitosan*, PAU UGM, Yogyakarta.
- Tolaimatea, A.; Desbrieresb, J.; Rhazia, M., dan Alaguic, A., 2003, Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties, *Polym. J.* , 44, 7939–7952.