

Analisis Pengaruh Waktu Deasetilasi terhadap Karakteristik Kitosan dari Cangkang Kepiting

Citra Eripramita Yunus^{1*}, Adhi Setiawan¹, Novi Eka Mayangsari¹

^{1,1,1} Program Studi D4 Teknik Pengolahan Limbah, Jurusan Teknik Permesinan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Surabaya 60111

*Email: citraeripramita@student.ppns.ac.id

Abstrak

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin yang merupakan polimer rantai panjang glukosamin (β -1,4-2 amino-2-dioksi-D-Glukosa). Kitosan terbentuk pada proses penghilangan gugus asetil yang dilakukan setelah tahap demineralisasi dan deproteinasi. Kitosan memiliki banyak kegunaan, seperti sebagai koagulan dalam pengolahan limbah cair. Sebagai bahan baku utama dalam proses pembuatan biasanya digunakan limbah berupa cangkang dari hewan *crustacea* seperti kepiting. Salah satu parameter penting dalam mengetahui karakteristik kitosan yaitu derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi (DD) menentukan seberapa besar persentase penghilangan gugus asetil yang diubah menjadi NH_2 (amina). Pada penelitian ini, nilai derajat deasetilasi dioptimalkan dengan menggunakan variasi waktu kontak (4 jam, 5 jam, 6 jam) dengan suhu 125 °C pada tahap deasetilasi. Berdasarkan hasil analisa FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red*) dengan menggunakan *Baseline Method* pada kitosan cangkang kepiting dapat diketahui nilai DD meliputi 62,4%, 72,2% dan 76,1%. Peningkatan nilai DD ini seiring dengan peningkatan waktu deasetilasi.

Kata Kunci: Kitosan, Cangkang Kepiting, Derajat Deasetilasi, Koagulan

1. PENDAHULUAN

Limbah dari cangkang hewan *crustacea* dapat menjadi salah satu alternatif dalam pembuatan kitosan yang merupakan turunan dari kitin. Limbah ini terdegradasi dalam waktu yang sangat lama dan di beberapa negara menimbulkan permasalahan dengan keterbatasan lahan *landfill* (Pambi dan Musonge, 2014). Cangkang kepiting memiliki kandungan kitin sebesar 71%, sedangkan udang memiliki kandungan kitin sebesar 20-30% (Pratiwi, 2014). Limbah cangkang kepiting selama ini banyak ditemukan di rumah makan *seafood* dan belum dimanfaatkan, sedangkan nilai kegunaan kandungan kitosan di dalamnya sangatlah tinggi. Pada penelitian (Arif dkk., 2013), kitosan dari cangkang kepiting dengan DD sebesar 87,64% digunakan sebagai koagulan alam pada pengolahan air sintetis. Penggunaan koagulan alam diharapkan bisa mengurangi biaya pengolahan dan juga meminimalisasi dampak lingkungan yang disebabkan dari penggunaan bahan sintetis yang menghasilkan efek samping (Puspitasari dkk., 2018).

Tiga tahap dalam proses pembuatan kitosan yaitu demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi. Nilai DD dapat diketahui setelah melalui proses deasetilasi dimana proses ini menggunakan larutan basa dengan konsentrasi tinggi. Reaksi deasetilasi bertujuan untuk memutuskan gugus asetil yang terikat pada nitrogen dalam struktur senyawa kitin untuk memperbesar persentase gugus amina dalam kitosan (Aulia dkk., 2016). Karakteristik kitosan berupa gugus fungsi dan nilai DD dianalisis menggunakan FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red*). Pada penelitian ini dilakukan optimalisasi nilai DD dengan membuat variasi waktu deasetilasi untuk mengetahui pengaruhnya terhadap nilai DD pada kitosan dari cangkang kepiting.

2. METODE

2.1 Pembuatan Kitosan

a. Tahap Awal

Limbah cangkang kepiting diambil dari beberapa rumah makan *seafood* di Surabaya, dicuci, direbus, kemudian dicuci kembali untuk menghilangkan kotoran yang melekat. Cangkang kepiting yang telah bersih dikeringkan di dalam oven pada suhu 110-120°C selama kurang lebih satu jam. Cangkang kepiting yang kering ditumbuk dan diayak menggunakan ayakan 60 mesh. Hasil ayakan tersebut digunakan sebagai sampel (Puspawati dan Simpen, 2010).

b. Tahap Demineralisasi

Serbuk cangkang kepiting ditambahkan dengan HCl 1,5 M dengan perbandingan 1:15 (b/v) antara sampel dengan pelarut. Campuran dipanaskan pada suhu 70-80°C selama 4 jam sambil dilakukan pengadukan pada 50 rpm kemudian disaring. Padatan yang diperoleh dicuci dengan akuades untuk menghilangkan HCl yang tersisa. Filtrat yang diperoleh diuji dengan larutan AgNO₃, bila sudah tidak terbentuk endapan putih maka sisa ion Cl yang terkandung sudah hilang (Puspawati dan Simpen, 2010). Padatan dikeringkan pada oven dengan temperatur 70°C selama 6 jam sehingga diperoleh serbuk cangkang kepiting tanpa mineral yang kemudian didinginkan di desikator.

c. Tahap Deproteinasi

Larutan NaOH 3,5% ditambahkan dengan perbandingan 1:10 (b/v) antara sampel dari tahap demineralisasi dengan pelarut. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 65-70°C selama 4 jam sambil dilakukan pengadukan pada 50 rpm. Padatan disaring dan didinginkan sehingga diperoleh kitin, yang kemudian dicuci dengan akuades sampai pH netral. Filtrat yang diperoleh diuji dengan pereaksi biuret, bila filtrat berubah menjadi biru berarti protein yang terkandung sudah hilang. Kitin yang sudah dicuci ditambahkan etanol 70% untuk melarutkan kitosan terlarut sebanyak 100 mL dan dilanjutkan dengan penyaringan, pencucian kembali dengan aseton dan akuades panas untuk menghilangkan warna masing-masing 100 mL. Kitin dikeringkan pada suhu 80°C selama 6 jam kemudian didinginkan di desikator. Adanya kitin dapat dideteksi dengan reaksi warna *Van Wesslink*. Pada cara ini, kitin direaksikan dengan larutan I₂-KI 1% yang memberikan warna coklat kemudian jika ditambahkan H₂SO₄ 1 M berubah menjadi violet, ini menunjukkan reaksi positif adanya kitin (Puspawati dan Simpen, 2010).

d. Tahap Deasetilasi

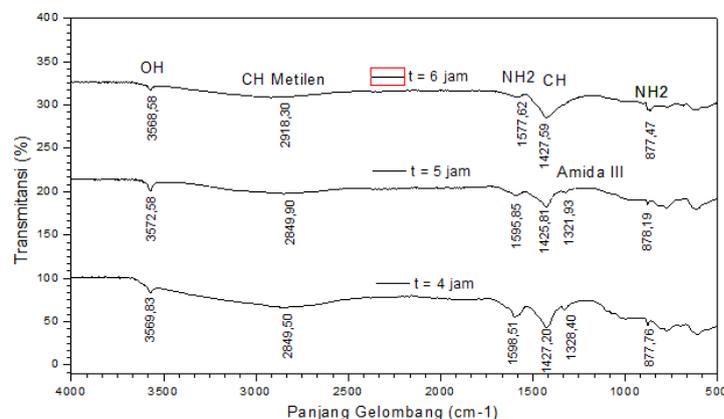
Kitin dideasetilasi dengan menambahkan NaOH pekat dengan konsentrasi 60% dengan perbandingan 1:20 (b/v) antara kitin dengan pelarut. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 125°C dengan beberapa variasi waktu yaitu 4 jam, 5 jam dan 6 jam. Larutan dipisahkan dan disaring melalui kertas saring (Puspawati dan Simpen, 2010). Padatan dikeringkan pada 80°C selama 6 jam.

2.2 Karakterisasi Kitosan

Kitosan dari hasil deasetilasi dianalisis dengan FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red*) untuk mengetahui pola spektra yang muncul. Pola spektra tersebut mampu menunjukkan gugus fungsi yang ada pada kitosan pada panjang gelombang tertentu dan juga digunakan untuk menghitung nilai DD melalui *Baseline Method*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Derajat deasetilasi (DD) merupakan salah satu parameter utama dalam proses karakterisasi kitosan cangkang kepiting. Tujuan dari penentuan DD adalah untuk mengetahui seberapa besar prosentase penghilangan gugus asetil yang diganti dengan amina. Nilai standar untuk DD kitosan yaitu antara 60%-100% (Zaeni dkk., 2015). Beberapa faktor yang mempengaruhi nilai DD adalah konsentrasi basa kuat, suhu dan waktu kontak yang digunakan selama proses deasetilasi. Analisa FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red*) digunakan untuk mengetahui nilai DD berdasarkan *Baseline Method*. Selain itu melalui analisa FT-IR juga dapat diidentifikasi beberapa gugus fungsi yang ada pada kitosan cangkang kepiting.

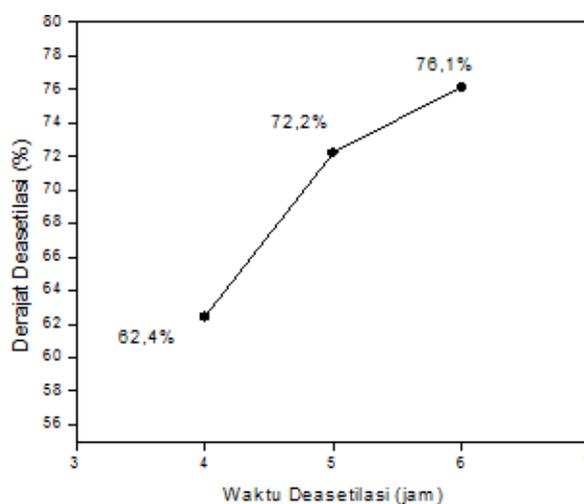


Gambar 1. Spektra FT-IR Kitosan Cangkang Kepiting dengan Waktu Deasetilasi 4 jam, 5 jam dan 6 jam

Berdasarkan hasil analisis spektra FT-IR pada Gambar 1. menunjukkan bahwa pola serapan yang muncul pada kitosan cangkang kepiting meliputi $3569,83\text{ cm}^{-1}$; $3572,58\text{ cm}^{-1}$ dan $3568,58\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi OH. Serapan lainnya yaitu pada rentang $2849,50\text{ cm}^{-1}$, $2849,90\text{ cm}^{-1}$, $2918,30\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur dari gugus C-H metilen (Puspawati dan Simpen, 2010). Lalu pada bilangan gelombang $1598,51\text{ cm}^{-1}$, $1595,85\text{ cm}^{-1}$ dan $1577,62\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya *bending vibration* gugus –NH₂. *Bending vibration* pada C-H muncul pada rentang $1427,20\text{ cm}^{-1}$, $1425,81\text{ cm}^{-1}$ dan $1427,59\text{ cm}^{-1}$ (Irawan dkk., 2018). Serapan pita amida III muncul pada panjang gelombang $1328,40\text{ cm}^{-1}$ dan $1321,93\text{ cm}^{-1}$. Vibrasi ulur C-O-C muncul. Selain itu terdapat serapan yang muncul pada panjang gelombang $877,76\text{ cm}^{-1}$, $878,19\text{ cm}^{-1}$ dan $877,47\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi dari gugus kibanan dan pelintiran NH₂ (Puspawati dan Simpen, 2010).

Kedalaman *peak* yang muncul pada panjang gelombang $1427,20\text{ cm}^{-1}$, $1425,81\text{ cm}^{-1}$ dan $1427,59\text{ cm}^{-1}$ berbeda-beda. Hal ini dikarenakan perbedaan presentase transmitansi yang muncul. Semakin besar presentase transmitansi maka semakin banyak frekuensi dari sinar infra merah yang dapat melewati senyawa dan semakin kecil presentase transmitansi maka semakin banyak frekuensi dari sinar infra merah yang dapat diserap oleh senyawa (Dachriyanus, 2004).

Berikut ini adalah grafik hasil penentuan nilai DD pada kitosan cangkang kepiting dengan waktu kontak yang berbeda selama tahap deasetilasi seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu Kontak terhadap Derajat Deasetilasi

Berdasarkan grafik hasil analisis pada Gambar 2. dapat dilihat bahwa semakin lama waktu kontak maka semakin tinggi nilai DD. Hal ini menunjukkan bahwa lama reaksi dalam proses deasetilasi mampu mempengaruhi nilai dari DD. Nilai DD tertinggi didapatkan dari sampel dengan waktu kontak selama 6 jam yaitu sebesar 76,1%. Pada Tabel 1. berikut ini dapat dilihat perbandingan antara gugus fungsi kitosan yang memiliki nilai DD tertinggi dan gugus fungsi kitosan pada penelitian Kumirska dkk., (2010).

Tabel 1. Hasil Analisis Perbandingan Gugus Fungsi Kitosan

Gugus Fungsi	Kitosan Cangkang Kepiting	Kitosan (Kumirska dkk., 2010).
Vibrasi gugus OH.	$3568,58\text{ cm}^{-1}$	3429 cm^{-1}
Vibrasi ulur gugus C-H metilen	$2918,30\text{ cm}^{-1}$	2867 cm^{-1}
<i>Bending vibration</i> gugus –NH ₂	$1577,62\text{ cm}^{-1}$	1592 cm^{-1}
<i>Bending vibration</i> gugus C-H	$1427,59\text{ cm}^{-1}$	1485 cm^{-1}

4. KESIMPULAN

1. Nilai DD tertinggi terdapat pada waktu kontak selama 6 jam yaitu sebesar 76,1%.
2. Semakin lama waktu kontak dalam tahap deasetilasi maka semakin tinggi nilai derajat deasetilasi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Aisyah, S., Agustina, Adawyah, R., dan Candra, 2017. Daya Hambat Kitosan dari Cangkang Limbah Budidaya Kepiting “Soka” terhadap Empat Isolat Bakteri Pembentuk Histamin pada Ikan Tongkol (*Euthynnus affinis*). In: Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Lambung Mangkurat, *Prosiding Seminar Nasional Lahan Basah Tahun 2016*. Banjarbaru.
- Arif, M. N., Soewondo, P., dan Sinardi, 2013. Studi Perbandingan Kitosan Cangkang Kepiting dengan Pembuatan secara Kimiawi sebagai Koagulan Alam. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 19 (1), pp. 64–74.
- Aulia, Z., Sutrisno, E., dan Hadiwidodo, M., 2016. Pemanfaatan Limbah Cangkang Kepiting sebagai Biokoagulan untuk Menurunkan Parameter Pencemar COD dan TSS pada Limbah Industri Tahu. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 5(2), pp. 1–12.
- Dachriyanus, 2004. *Analisis Struktur Senyawa Organik secara Spektroskopi*. Padang: Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK) Universitas Andalas.
- Irawan, C., Nata, I. F., Putra, M. D., Marisa, R., Asnia, M., dan Arifin, Y. F., 2018. Biopolimer Kitosan dari Sisik Ikan Sebagai Koagulant Alami untuk Pengolahan Air Tanah Terkontaminasi Besi. *Jurnal Rekayasa Kimia Dan Lingkungan*, 13(2), pp. 93–99.
- Kumirska, J., Kaczy, Z., dan Bychowska, A., 2010. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs*, 8, pp. 1567–1636.
- Pambi, R. L. L., dan Musonge, P., 2014. Influence of Effluent Type on the Performance of Chitosan as a Coagulant. In: Akshar Publication, *Afro-Asian International Conference on Science Engineering & Technology 2014*. Durban.
- Pratiwi, R., 2014. Manfaat Kitin dan Kitosan Bagi Kehidupan Manusia. *Jurnal Oseana*, XXXIX (1), pp. 35–43.
- 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), pp. 79–90.
- Puspitasari, D., Setiawan, A., dan Dewi, T. U., 2018. Penggunaan Lidah Buaya sebagai Biokoagulan di Industri Minyak. In: Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, *Conference Proceeding on Waste Treatment Technology*. Surabaya.
- Zaeni, A., Safitri, E., Fuadah, B., dan Sudiana, I. N., 2015. Microwave-Assisted Hydrolysis of Chitosan from Shrimp Shell Waste for Glucosamine Hydrochlorid Production. In: IOP Publishing, *The 5th International Conference on Theoretical and Applied Physics 2015*. Kendari.