



PEMBUATAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG KEPITING

Amri Aji, Meriatna

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh
Kampus Utama Cot Teungku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara – 24355

e-mail: AmriAji_bandardua@yahoo.co.id

e-mail: merieyatna@yahoo.com

Abstrak

Cangkang kepiting terkandung senyawa kimia kitin yang dapat dibuat menjadi produk kitosan dengan proses deasetilasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kondisi terbaik untuk pembuatan Kitosan dari cangkang kepiting. Pada penelitian ini limbah cangkang kepiting dimanfaatkan untuk pembuatan kitosan dengan memvariasikan waktu pemanasan 1,5, 2, dan 2,5 jam dengan suhu 100 °C dan konsentrasi NaOH 20, 30, dan 40% (%berat) dengan metode yang digunakan adalah ekstraksi padat cair. Kitosan terbaik tergantung pada derajat deasetilasinya. Kitosan yang dihasilkan dari proses ini dianalisis derajat deasetilasinya dengan FTIR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa derajat deasetilasi kitosan paling tinggi adalah 78,84% yang didapat dari proses deasetilasi menggunakan konsentrasi NaOH 40% dengan waktu pemanasan 2,5 jam, rendemen kitosan tertinggi 64,94%, dan kadar air 8%.

Kata kunci: Kitosan, rendemen, derajat deasetilasi, kadar air

1. Pendahuluan

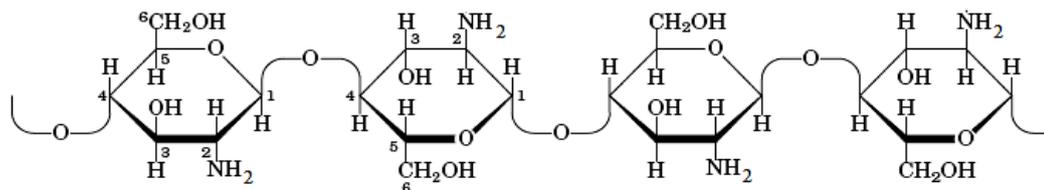
Kepiting merupakan salah satu komoditi perikanan Indonesia yang saat ini mengalami peningkatan produksi baik kepiting yang berasal dari usaha penangkapan di alam maupun kepiting dari usaha budidaya. Peningkatan produksi kepiting pada Tahun 1997 telah mencapai 14,338 ton dari hasil penangkapan di alam dan 2,095 ton dari hasil usaha budidaya. Kepiting di Indonesia selain dikonsumsi dalam negeri selebihnya diekspor dengan negara Amerika Serikat merupakan negara tujuan ekspor kepiting Indonesia dengan tingkat konsumsi kepiting 55 % dan kenaikan rata-rata ekspor 10,4 % pertahun pada Tahun 1990 (Moosa dan Juwana, 1996).

Produksi Kepiting untuk konsumsi dalam negeri dan ekspor meningkat menyebabkan volume limbah cangkang kepiting yang dihasilkan di Indonesia

meningkat sehingga mengakibatkan terjadinya pencemaran lingkungan jika tidak diolah. Salah satu cara untuk mengurangi pencemaran lingkungan dari cangkang kepiting diolah menjadi sumber khitin untuk bahan baku pembuatan khitosan.

Khitin termasuk golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan molekul polimer berantai lurus dengan nama lain β -(1-4)-2 asetamida -2-dioksi-D-glukosa (N-asetil-D-Glukosamin). Khitin memiliki struktur yang hampir sama dengan selulosa dimana ikatan yang terjadi antara monomernya terangkai dengan ikatan glikosida pada posisi β -(1-4). Perbedaan khitin dengan selulosa adalah gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon yang kedua pada khitin diganti oleh gugus asetamida (NHCOCH_2) sehingga khitin menjadi sebuah polimer berunit N-asetil glukosamin. Unit monomer khitin memiliki rumus molekul $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_5$ dengan kadar C 47 %, H 6 %, N 7% dan O 40 %.

Khitosan adalah bentuk deasil dari khitin, bahan ini terkandung didalam kulit (eksoskeleton) makhluk hidup laut seperti kerang-kerangan, udang, kepiting dan lobster dan merupakan jenis polimer rantai yang tidak linier dengan rumus molekul $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ dan rumus kimianya poli (2-amino-2-dioksi- β -D-Glukosa), strukturnya seperti ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Struktur kitosan

Kitosan merupakan padatan amorf yang berwarna putih kekuningan dengan kelarutan yang paling baik ialah dalam larutan asam asetat 2%, asam sitrat, asam formiat dan tidak larut dalam air, pelarut-pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetil formida dan dimetil sulfoksida, alkali atau asam-asam mineral pada pH diatas 6,5.

Manfaat kitosan antara lain sebagai bahan baku obat, kosmetik, pakan ternak, industri membran, biokimia, bioteknologi, pangan, pengolahan limbah, industri perkayuan, polimer, industri kertas dan lain-lain. (Sugita, 2009).

Sifat-sifat kitosan dihubungkan dengan adanya gugus amino dan hidoksil yang terikat. Adanya reaktifitas kimia yang tinggi dan menyumbangkan sifat sifat polielektrolit kation, sehingga dapat berperan sebagai amino pengganti. Perbedaan kandungan amida adalah sebagai patokan untuk menentukan apakah polimer ini dalam bentuk kitin atau kitosan. Kitosan mengandung gugus amida 60% - 100% sedangkan kitin lebih kecil dari 60% (Hirano, 1986).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH dan lama waktu pemanasan yang digunakan terhadap rendemen, kadar air dan derajat deastilasi kitosan dari cangkang kepiting. Sedangkan tujuan yang lainnya dari penelitian ini adalah untuk meningkatkan nilai tambah dari cangkang kepiting dan mengurangi pencemaran lingkungan dari limbah padat cangkang kepiting.

2. Bahan dan Metode

Bahan dan peralatan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain adalah Cangkang kepiting, HCl 1,25%, aquadest dan NaOH. Alat yang digunakan Spektrofotometer FTIR. Penelitian ini dilakukan dalam tiga tahap yaitu yang pertama tahap persiapan bahan baku, tahap kedua pembuatan kitin dan yang ketiga tahap pembuatan kitosan

Tahap Persiapan bahan baku

Cangkang kepiting dicuci dengan menggunakan air mineral kemudian diovenkan pada suhu 100 °C Selama 2 jam sampai kering (99 %) kemudian sampel dihaluskan sampai berbentuk serbuk atau bubuk.

Tahap Pembuatan Kitin

Deproteinasi

Proses ini dilakukan pada suhu 65 °C dengan menggunakan larutan NaOH sebanyak 100 ml dan diaduk selama 2 jam. Kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring, dicuci sampai bersih untuk diambil endapannya.

Demineralisasi

Untuk menghilangkan mineralnya ditambahkan HCl sebanyak 100 ml kedalam beaker glass kemudian direndam pada suhu 25-30 °C (suhu kamar) selama 120 menit. Hasil yang didapatkan disaring dengan penyaring Buchner yang diberi kertas saring. Lalu dicuci dengan aquadest sampai pH netral. Padatan yang diperoleh, dikeringkan kembali pada suhu 25⁰C- 30⁰C.

Tahap Pembuatan Khitosan

Kitin 10 gr dimasukan ke dalam beaker glass, ditambahkan 50 ml NaOH 20 %, dipanaskan pada suhu 100 °C sambil diaduk selama 1;1,5; 2; 2,5 jam. Kemudian diulangi untuk konsentrasi 30 %, 40 % dengan berat kitin, suhu dan lama waktu pemanasan tetap. Larutan kitin disaring dan dicuci sampai pH netral. Keringkan pada suhu 25⁰C -30⁰C (suhu kamar). Kitosan yang dihasilkan ditimbang, dianalisis kadar air, rendemen dan derajat deasetilen. Selanjutnya kitosan yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui Derajat Deasetilasi (DD). Untuk menentukan DD digunakan metode garis oleh Moore dan Robert, seperti ditunjukkan dalam persamaan (1). (Hanafi dkk, 1999)

$$DD = \left[1 - \left(\frac{A_{1583}}{A_{3410}} \times \frac{1}{1,33} \right) \right] \times 100\% \quad (1)$$

dimana

A = log(Po/P) = absorbansi

A₁₅₈₈ = Absorbansi pada panjang gelombang 1588 cm⁻¹ untuk serapan gugus amida/asetamida (CH₃CONH⁻)

A₃₄₁ = Absorbansi pada panjang gelombang 3410 cm⁻¹ untuk serapan gugus hidroksil (OH⁻)

Penentuan Rendemen Khitosan

Perhitungan rendemen dilakukan dengan menimbang khitosan yang telah dihasilkan, kemudian dibagi dengan jumlah bahan (kitin) yang digunakan.

$$\text{Rendemen}(\%) = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (2)$$

Ket : A : Berat khitosan yang dihasilkan (gram)

B : Berat sampel kitin (gram)

Penentuan Kadar Air Khitosan

Cawan porselin dipanaskan pada temperatur 105°C , didinginkan dalam desikator, timbang cawan porselin kosong yang telah di panaskan sampai beratnya konstan. Masukkan 1 gram kitosan, panaskan cawan yang berisi kitosan dengan menggunakan oven selama 2 jam pada suhu 105°C . Dinginkan dalam desikator, timbang berat cawan yang berisi kitosan. Lakukan berulang sampai berat konstan. Hitung kadar air dengan menggunakan persamaan (3)

$$\text{Kadarair} \frac{A-B}{A} \times 100\% . \quad (3)$$

Dimana: A = Berat basah (gram)

B = Berat kering (gram).

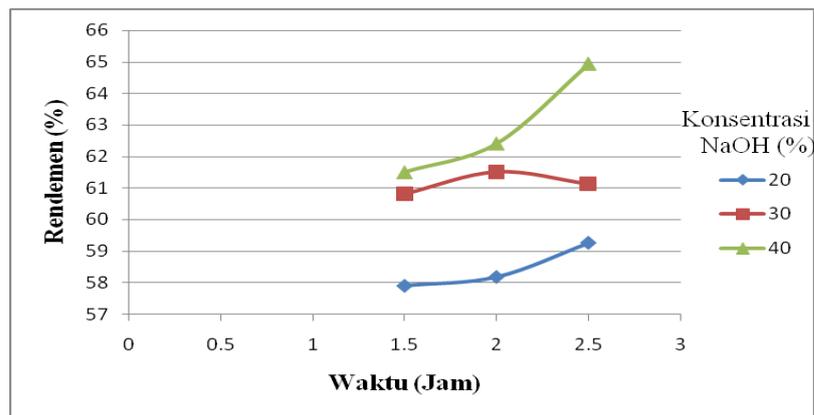
3. Hasil dan Pembahasan

Berdasarkan data hasil penelitian yang telah dilakukan pada laboratorium Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh didapatkan data Rendemen, kadar air. Sedangkan derajat deasetilasi dianalisis dengan menggunakan FTIR di Laboratorium Teknik Institute Teknologi Bandung.

3.1 Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Waktu pemanasan Terhadap Rendemen Khitosan

Rendemen merupakan banyaknya persentase kandungan produk yang terdapat dalam suatu bahan, rendemen yang dihasilkan dari suatu zat atau bahan tergantung dari kualitas bahan digunakan, semakin tinggi rendemen yang dihasilkan maka kualitas bahan yang digunakan semakin baik. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa rata-rata rendemen kitosan yang diperoleh dari penelitian ini berkisar antara 57,91 % dan 64,94 %. Untuk rendemen yang paling tinggi dihasilkan konsentrasi NaOH 40 % dan pada waktu pemanasan 2,5 jam berkisar antara 64,94 %, sedangkan rendemen paling rendah dihasilkan pada

konsentrasi NaOH 20 % dan waktu pemanasan 1,5 jam berkisar antara 57,91 %. Hal ini menunjukkan bahwa rendemen kitosan dipengaruhi oleh konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan. Gambar 2 menunjukkan pengaruh konsentrasi NaOH dengan lama waktu pemanasan yang digunakan terhadap jumlah rendemen (%) yang dihasilkan dari cangkang kepiting.



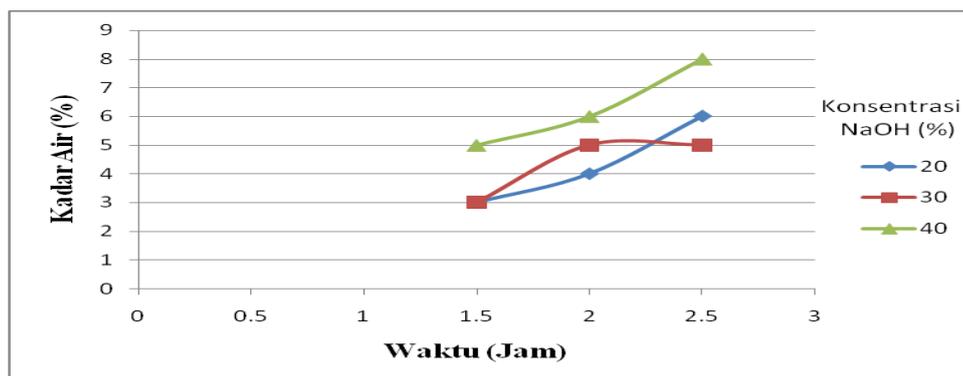
Gambar 2. Grafik hubungan konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan terhadap rendemen khitosan

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH dan semakin lama waktu pemanasan yang digunakan maka rendemen kitosan yang dihasilkan semakin besar. Hal ini disebabkan karena konsentrasi NaOH yang tinggi dan waktu pemanasan lama menyebabkan besarnya daya penyerapannya terhadap kitosan yang ada dalam cangkang kepiting.

3.2 Pengaruh Hubungan Konsentrasi NaOH dan Waktu Pemanasan Terhadap Kadar Air

Kadar air merupakan banyaknya persentase kandungan air yang terdapat dalam suatu bahan. Penentuan kadar air dapat dilakukan dengan beberapa cara, hal ini tergantung pada sifat dari suatu bahan atau zat yang digunakan. Pada umumnya penentuan kadar air dilakukan dengan mengeringkan bahan dalam oven pada suhu 105 °C selama dua jam atau lebih, sampai didapat berat konstan.

Penelitian ini menggunakan konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan yang berbeda, maka kadar air yang dihasilkan berbeda pula. Dari hasil penelitian didapat kadar air tertinggi yang diupkan pada konsentrasi NaOH 40 % dengan waktu pemanasan 2,5 jam adalah 8 %. Sedangkan kadar air terendah yang dapat diupkan pada konsentrasi NaOH 20 % dan waktu pemanasan 1,5 jam adalah 3 %. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan yang digunakan, maka kandungan air yang tinggal dalam kitosan semakin kecil karena air yang terikat dalam cangkang kepiting terserap oleh konsentrasi NaOH yang tinggi. Standar kadar air yang ditetapkan dalam kitosan adalah 10%. Dari hasil penelitian ini maka kadar air yang diperoleh masih memenuhi standar yang ditetapkan. Grafik hubungan konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan terhadap kadar air dapat dilihat pada Gambar 3.

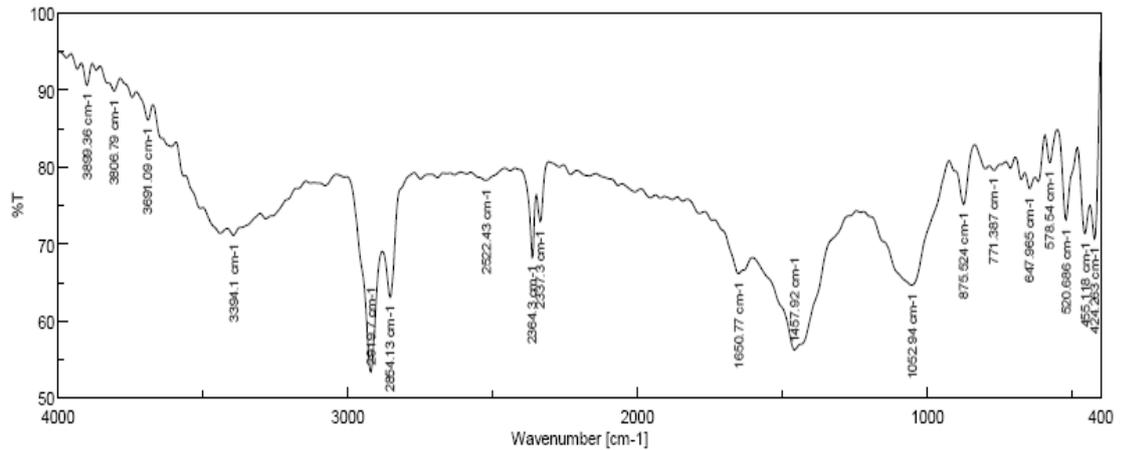


Gambar 3 Grafik hubungan konsentrasi NaOH dan waktu pemanasan terhadap rendemen kadar air

3.3 Penentuan Gugus Fungsi dalam Khitosan Dengan Menggunakan Spektrofotometer FT-IR, Pada Konsentrasi NaOH 20% dan Waktu Pemanasan 1,5 Jam

Hasil uji FT-IR terhadap produk kitosan, maka gugus-gugus fungsi yang terdapat pada produk kitosan ada 3 yaitu gugus Amina (N-H), gugus Asetamida (C=O), dan gugus Karboksilat (C-C). sebagai tahap awal pada penentuan frekuensi bilangan gelombang gugus dalam kitosan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR, pertama kali harus diperhatikan ada atau tidak adanya

berbagai gugus fungsional utama. Pita-pita ikatan C=O, O-H, N-H, C-O, C=C, C-C, C=C, C=N dan NO₂ adalah pita-pita yang paling mudah dilihat dan akan memberi informasi mengenai struktur sampel kitosan, bila pita-pita tersebut ada dalam spektrum. Hubungan gugus fungsi kitosan terhadap konsentrasi NaOH dengan waktu pemanasan ditunjukkan pada Gambar 4, 5 dan 6.

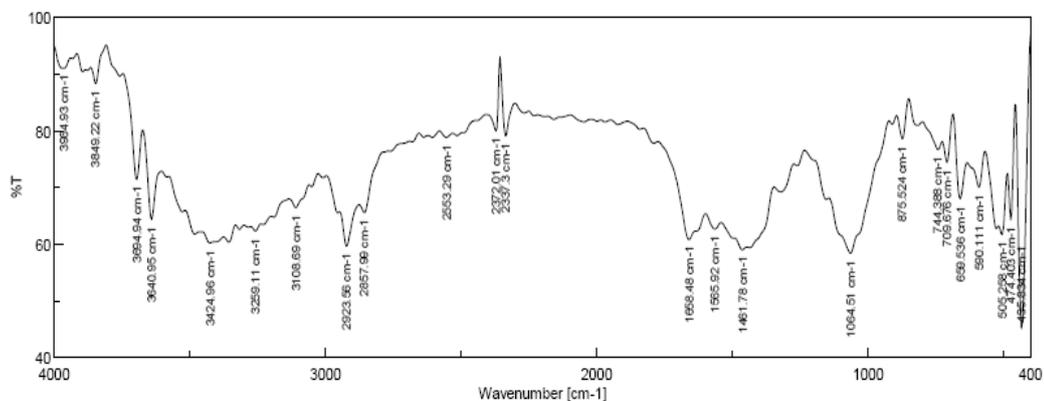


Gambar 4. Gugus Fungsi Kitosan Pada Konsentrasi NaOH 20% dan waktu Pemanasan 1,5 Jam.

Gambar 4 penentuan frekuensi bilangan gelombang gugus dalam kitosan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR. Pada konsentrasi NaOH 20 % dengan waktu pemanasan 1,5 jam dapat kita tentukan bahwa gugus amina berkisar pada transmisi 71 % dan frekuensi bilangan gelombang 3394,1 cm⁻¹, gugus asetamida berkisar pada transmisi 65 % dengan frekuensi bilangan gelombang 1650,77 cm⁻¹, sedangkan gugus asam karboksilat berkisar pada transmisi 63 % dan pada frekuensi bilangan gelombang 1052,94 cm⁻¹. Disini frekuensi bilangan gelombang gugus aminanya lebih tinggi dari pada frekuensi bilangan gelombang gugus asetamida dan gugus asam karboksilat karena frekuensi bilangan gelombang gugus amina berintensitas sedang pada 3500 cm⁻¹ – 3100 cm⁻¹. Pada daerah frekuensi 1300 - 1000 cm⁻¹ sering di sebut dengan daerah sidik jari, daerah ini pita-pita vibrasi tidak dapat di tentukan dengan pasti. Pada produk kitosan ini diperoleh derajat deasetilasi sebesar 50,5 % .

3.4 Penentuan Gugus Fungsi dalam Kitosan Dengan Menggunakan Spektrofotometer FT-IR, Pada Konsentrasi NaOH 30% dan Waktu Pemanasan 1,5 Jam

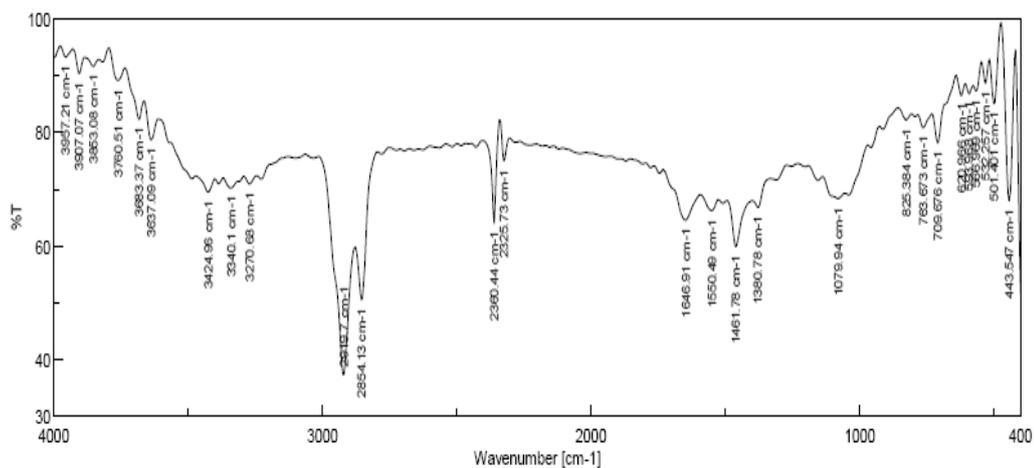
Gambar 5 dapat dilihat frekuensi bilangan gelombang gugus dalam kitosan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR. Pada konsentrasi NaOH 30 % dengan waktu pemanasan 1,5 jam, disini dapat dilihat bahwa gugus amina berkisar pada transmisi 59 % dan frekuensi bilangan gelombang $3424,96\text{ cm}^{-1}$, gugus asetamida berkisar pada transmisi 58 % dengan frekuensi bilangan gelombang $1658,48\text{ cm}^{-1}$, sedangkan gugus asam karboksilat berkisar pada transmisi 56 % dan pada frekuensi bilangan gelombang $1064,51\text{ cm}^{-1}$. Disini frekuensi bilangan gelombang gugus aminanya lebih tinggi dari pada frekuensi bilangan gelombang gugus asetamida dan gugus asam karboksilat karena frekuensi bilangan gelombang gugus amina berintensitas sedang pada $3500\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$. Pada daerah frekuensi $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ sering di sebut dengan daerah sidik jari, daerah ini pita-pita vibrasi tidak dapat di tentukan dengan pasti. Pada produk kitosan ini diperoleh derajat deasetilasi sebesar 74,14%.



Gambar 5. Gugus Fungsi Kitosan Pada Konsentrasi NaOH 30% dan Waktu Pemanasan 1,5 Jam.

3.5 Penentuan Gugus Fungsi dalam Khitosan Dengan Menggunakan Spektrofotometer FT-IR, Pada Konsentrasi NaOH 40% dan Waktu Pemanasan 1,5 Jam

Gambar 6 dapat dilihat frekuensi bilangan gelombang gugus dalam kitosan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR. Pada konsentrasi NaOH 40 % dengan waktu pemanasan 1,5 jam, disini dapat menunjukkan bahwa gugus amina berkisar pada transmisi 70 % dan frekuensi bilangan gelombang $3424,96\text{ cm}^{-1}$, gugus asetamida berkisar pada transmisi 64 % dengan frekuensi bilangan gelombang $1646,91\text{ cm}^{-1}$, sedangkan gugus asam karboksilat berkisar pada transmisi 67 % dan pada frekuensi bilangan gelombang $1079,94\text{ cm}^{-1}$. Disini frekuensi bilangan gelombang gugus aminanya lebih tinggi dari pada frekuensi bilangan gelombang gugus asetamida dan gugus asam karboksilat karena frekuensi bilangan gelombang gugus amina berintensitas sedang pada $3500\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$. Pada daerah frekuensi $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ sering di sebut dengan daerah sidik jari, daerah ini pita-pita vibrasi tidak dapat di tentukan dengan pasti. Pada produk kitosan ini diperoleh derajat deasetilasi sebesar 78,84% .



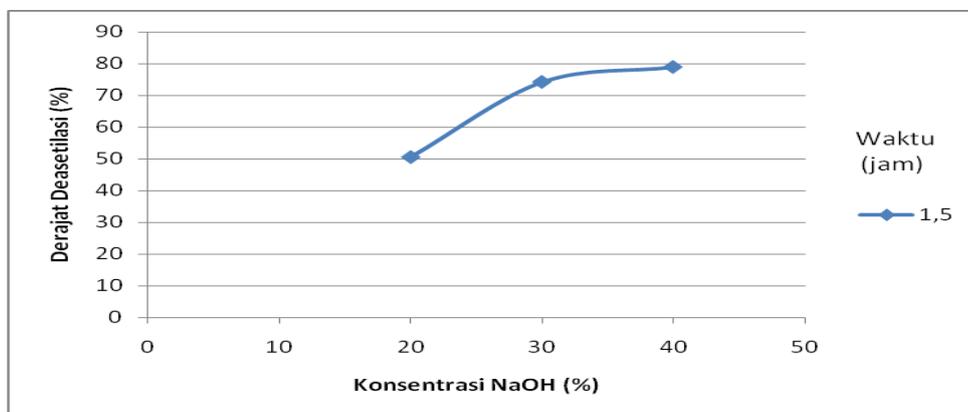
Gambar 6. Gugus Fungsi Kitosan Pada Konsentrasi NaOH 30% dan Waktu Pemanasan 1,5 Jam.

3.6 Perbandingan banyaknya kandungan NaOH di dalam kitosan terhadap persen derajat deasetilasi

Gambar 7 memperlihatkan secara jelas bahwa semakin tinggi kadar konsentrasi NaOH yang dikandung khitosan, maka semakin tinggi pula kadar persen dari derajat deasetilasi. Gambar 9 menunjukkan bahwa persen derajat deasetilasi dari khitosan dengan kadar kandungan NaOH 20% adalah sebesar

50,5% , sedangkan pada konsentrasi NaOH 30% adalah 74,14% dan pada konsentrasi 40% NaOH nilai derajat deasetilasinya adalah 78,84%.

Apabila ditinjau dari perbedaan kitin dan kitosan ialah pada besarnya derajat deasetilasi, untuk kitin nilainya berkisar antara 60% lebih kecil, sedangkan untuk kitosan persen derajat deasetilasinya adalah 70% s/d 100% (Hirano, 1986). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka penelitian ini dipeoleh hasil yang optimal yaitu kitosan dengan derajat deasetilasi yang mencapai hingga 78,84%.



Gambar 7 Hubungan konsentrasi NaOH terhadap derajat deasetilasi

4. Kesimpulan

Konsentrasi pelarut NaOH dan waktu pemanasan sangat berpengaruh terhadap produk kitosan yang dihasilkan. Kondisi maksimum proses pembuatan Kitosan dari cangkang kepiting di capai pada konsentrasi pelarut NaOH 40 % dan waktu pemanasan 2,5 jam menghasilkan rendemen kitosan tertinggi adalah 64,94 %. Untuk kadar air, semakin tinggi konsentrasi pelarut NaOH maka kadar air yang diuapkan dalam kitosan semakin besar yaitu 8 % karena air dari cangkang kepiting telah banyak terserap ke dalam larutan kitin. Derajat deasetilasi yang di peroleh adalah pada konsentrasi NaOH 40% dengan waktu 1,5 jam mencapai 78,84%.

5. Daftar Pustaka

1. Bastaman, S. 1989. *Studies on Degradation and Extraction of Chitin and Chitosan from Prawn Shell*. Thesis. The Departemen of Mechanical, Manufacturing, Aeronautical and Chemical Engeneering. The Queen's University.
2. Henny Krissetiana, 2007, *Kitin dan Kitosan, Aplikasi Kitin di Bidang Indutri*, Jakarta.
3. Hirano, S.et al, 1987, *Chemical Modification of Chitin and Chitosan, and their Novel Application*. In: Industrial Polysaccharides. Yalpani, M.(Ed). Elsvier, Amterdam, pp.163-164.
4. Hirano, S. 1986. Chitin and Chitosan. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Republicka of Germany.
5. Muhammad Makin Ibnu Hajar, 1987, *Spektrokospi Infra Merah*, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
6. Muzarelli, R.A.A 1997, *Chitin*, Pergamon Press Ltd. Oxford, England.
7. Muzarelli, R.A.A, 1977, *Chitin*, Pergamon press Ltd. Oxford, England.
8. Respati, 1992, *Dasar-Dasar Ilmu Kimia*, Universitas Gajah Mada, Rineka Cipta, Yogyakarta.
9. Sudirman Habibie, 1996, *Penelitian Chitosan di Indonesia*, Majalah BPPT, No. XXVI, pp,17-23, Direktorat Pengkajian Industri Pengolahan dan Rekayasa.
10. Sugita, P. tuti, W, dkk. 2009. Sumber Biomaterial Masa Depan. Kitosan . IPB Press. Bandung.
11. Suseno, Sugeng Heri. 2006. *Abstrak Kitosan dari Limbah Invertebrata Laut Sebagai Bahan Pengawet Alami pada Pengolahan Ikan Asin*. Badan Penelitian dan Pengkajian Perikanan.
12. Winarno, F.G. 1997. *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakata: P.T. Gramedia