

## Sintesis Ikatan Silang Kitosan dengan Glutaraldehid serta Identifikasi Gugus Fungsi dan Derajat Deasetilasinya

### *Cross-linked Chitosan Synthesis Using Glutaraldehyde and Functional Group Identification as well as Its Deacetylation Degree*

Bagus Rahmat Basuki & I Gusti Made Sanjaya  
Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Surabaya

#### ABSTRACT

Cross-linked chitosan with 78,12% deacetylation degree, synthesized from chitosan bead with 135,982% swelling degree were conducted. Chitosan bead has prepared from chitosan that was dissolved with watery acetic acid and coagulated with sodium hydroxide. Chitosan with 79,6% deacetylation degree was prepared from chitin that was submitted to a deacetylation reaction. Chitin were applied, isolated from giant tiger shrimp that was submitted to a demineral and deproteination reaction. Functional group of the cross-linked chitosan with glutaraldehyde were investigated by the Infra Red spectroscopy and deacetylation degree were investigated by the base line methods. Chitin, chitosan and chitosan bead have the same structure. The difference between chitin and chitosan was the deacetylation degree and chitosan bead in the physical shape. The deacetylation degree and swelling degree of chitosan bead was decreased by cross-linking process.

Keywords: Deacetylation, chitosan bead, crosslinked chitosan, base line.

#### PENDAHULUAN

Udang adalah andalan utama sektor perikanan yang umumnya diekspor dalam bentuk beku. Indonesia saat ini memiliki sekitar 170 tempat pengolahan udang dengan kapasitas produksi terpasang sekitar 500.000 ton per tahun. Diperkirakan, dari proses pengolahan oleh seluruh unit pengolahan yang ada, akan dihasilkan limbah sebesar 325.000 ton per tahun.

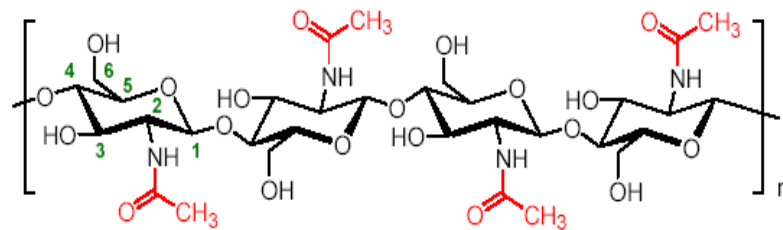
Limbah udang mengandung protein, kitin dan kalsium karbonat. Kandungan kitin cangkang udang windu paling besar jika dibandingkan dari jenis udang yang lain. Kandungan kitin pada limbah udang mencapai 42% - 57%, pada limbah kepiting mencapai 50% - 60%, cumi-cumi 40% dan kerang 14% - 35%. Karena bahan baku udang lebih mudah diperoleh maka sintesis kitin dan kitosan lebih banyak memanfaatkan limbah udang (Yurnaliza 2002).

Kitin dan kitosan memiliki banyak manfaat dalam berbagai bidang, salah satunya adalah sebagai adsorben logam berat. Kemampuan kitin dan kitosan dalam mengadsorpsi logam berat dipengaruhi oleh jumlah gugus  $-NH_2$  yang ditunjukkan oleh derajat deasetilasi. Kitin merupakan rantai panjang polimerik polisakarida dari beta-glukosa yang dibangun

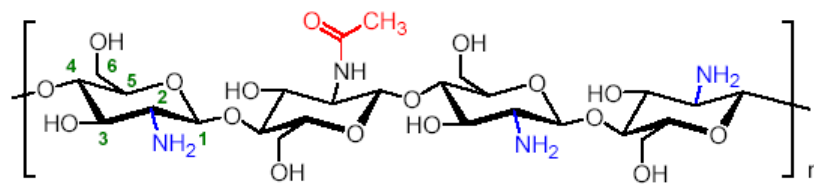
dari unit  $\beta$ -(1,4)-2-asetamida-2-deoxy-D-glukosa (Gambar 1). Sedangkan kitosan memiliki struktur poli  $\beta$ (1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukosa (Gambar 2).

Perbedaan kitin dan kitosan terletak pada perbandingan gugus amina ( $-NH_2$ ) dengan gugus asetil ( $-OCH_3$ ) yang disebut derajat deasetilasi. Menurut Mrunal Thate dalam disertasinya disebutkan bahwa kitosan memiliki derajat deasetilasi lebih dari 70%, sedangkan kitin memiliki derajat deasetilasi kurang dari 70%. Menurut keterangan tersebut, kitin dapat disintesis menjadi kitosan dengan cara mengganti gugus asetil menjadi gugus amina (proses deasetilasi). Dengan struktur yang demikian maka akan didapatkan spektra IR dengan puncak sebagaimana tampak pada Gambar 3.

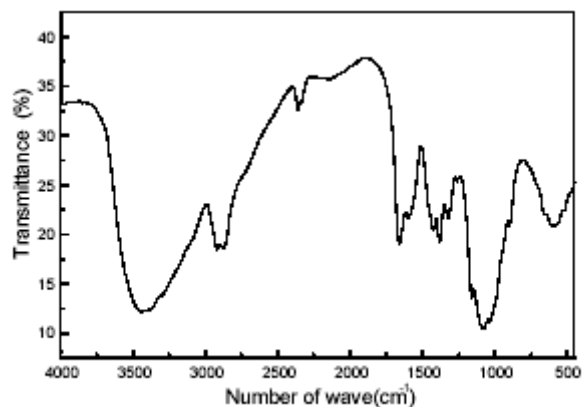
Kitosan dapat disintesis menjadi kitosan bead yang tidak larut dalam asam sehingga dapat dimanfaatkan lebih luas. Adanya asam lemah encer dalam matriks kitosan bead menyebabkan gugus  $-NH_2$  kitosan bead memiliki afinitas lebih tinggi dibanding kitosan. Afinitas yang dimiliki kitosan bead menyebabkan meningkatnya kemampuan kitosan bead dalam mengadsorpsi logam berat. Kemampuan adsorpsi kitosan bead dapat ditingkatkan dengan mengikat silangkan kitosan bead dengan glutaraldehid.



Gambar 1. Struktur kitin (Thate 2004).



Gambar 2. Struktur kitosan (Thate 2004).



Gambar 3. Spektra IR kitosan (Kimura 2001).

Identifikasi gugus fungsi senyawa yang diperoleh diketahui dengan spektrofotometer infra merah. Kadar deasetilasi ditentukan dengan metode *base line* yang dikemukakan oleh Sabnis dan Block oleh Khan (2002) penentuan kadar nitrogen total menggunakan metode Kjeldahl.

## METODE

### Isolasi kitin

Cangkang udang windu dari industri pengupasan kulit udang di Bungah – Gresik dijemur, digerus dan disaring dengan ukuran 60 mesh. Cangkang dideproteinasi dengan NaOH 3,5% (b/v) dengan perbandingan 1:10 pada suhu 65° C selama 2 jam,

disaring, residu dicuci dengan aquades sampai netral dan dikeringkan. Residu yang diperoleh direaksikan dengan HCl 1 M dengan perbandingan 1:15 selama 30 menit dan dikeringkan.

### Sintesis kitosan

Kitin direaksikan dengan NaOH 50% (b/v) dengan rasio 1:10 pada suhu 100° C selama 4 jam. Residu yang diperoleh dicuci sampai netral dan dikeringkan.

### Pembuatan kitosan bead

Kitosan dilarutkan dalam asam asetat 5% (b/v) dengan rasio 1:40. Hasil dari pelarutan disempatkan dalam NaOH 2 M sehingga terbentuk gel. Gel dicuci hingga netral dan dikeringkan. Kadar *swelling* (pengembangan) dihitung dengan menggunakan

rumus  $\frac{(M_t - M_o)}{M_o}$  dengan  $M_t$  adalah berat akhir

kitosan bead dan  $M_o$  adalah berat kitosan awal (Oliveira 2004)

**Pembuatan ikat silang kitosan dengan glutaraldehid**

Kitosan bead dimasukkan dalam larutan glutaraldehid 2,5% dengan rasio 1,5 ml tiap gram kitosan bead, dibiarkan pada suhu kamar selama 24 jam. Kitosan yang telah terikat silang kemudian dicuci dengan aquades.

Kitosan yang telah dicuci dimasukkan dalam aseton selama 24 jam hingga kering.

**Identifikasi gugus fungsional**

Sampel dibuat dalam bentuk pellet dengan KBr. Pellet KBr dihaluskan bersama beberapa mg kitosan dengan sejumlah KBr kering dan diberi tekanan dibawah vakum sekitar 1 menit dan dibaca menggunakan spektrofotometer infra merah.

**Penentuan kadar deasetilasi**

Kadar deasetilasi ditentukan dengan menggunakan metode *base line* yang dikemukakan oleh Baxter *et al.* dalam Khan (2002) dengan persamaan:

$$\text{Derajat deasetilasi} = 100 - [(A_{1655} / A_{3450}) \times 115] \%$$

dengan  $A_{1655}$  adalah absorbansi pada daerah 1655  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus amina dan  $A_{3450}$  adalah absorbansi pada daerah 3450  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus asetamida. Angka 115 adalah konstanta dari perbandingan  $A_{1655}/A_{3450}$  untuk

kitosan yang terdeasetilasi sempurna, diasumsikan bahwa  $A_{1655}/A_{3450} \times 115$  akan menghasilkan angka 0 untuk kitosan yang terdeasetilasi sempurna.

Nilai Absorbansi untuk gugus amina dan asetamida dapat diperoleh dari persamaan matematis yang dikemukakan oleh Sabnis & Block dalam Khan (2002).

$$A_{1655} = \log (DF_2/DE)$$

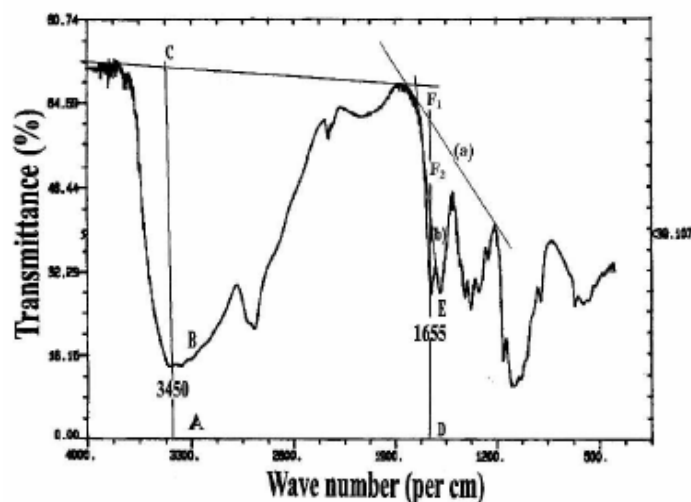
dan

$$A_{3450} = \log (AC/AB)$$

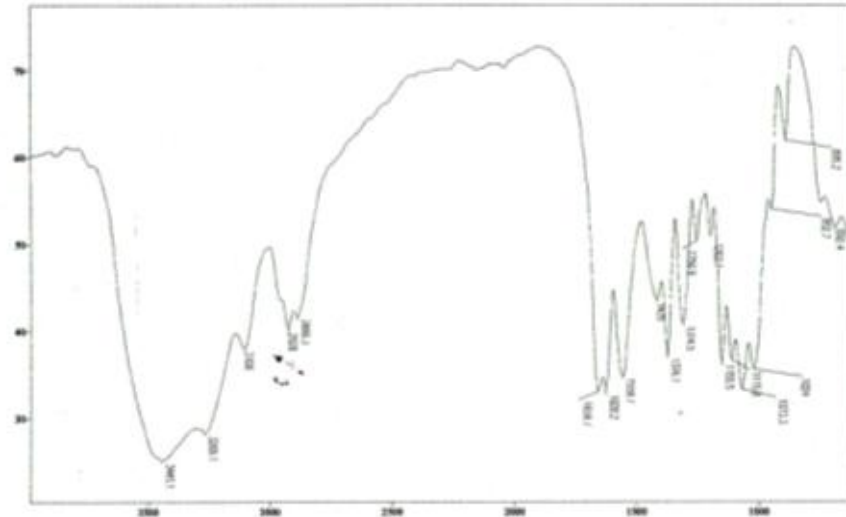
Dengan nilai  $DF_2$ ,  $DE$ ,  $AC$  dan  $AB$  diperoleh dari spektra IR seperti tampak pada Gambar 4.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

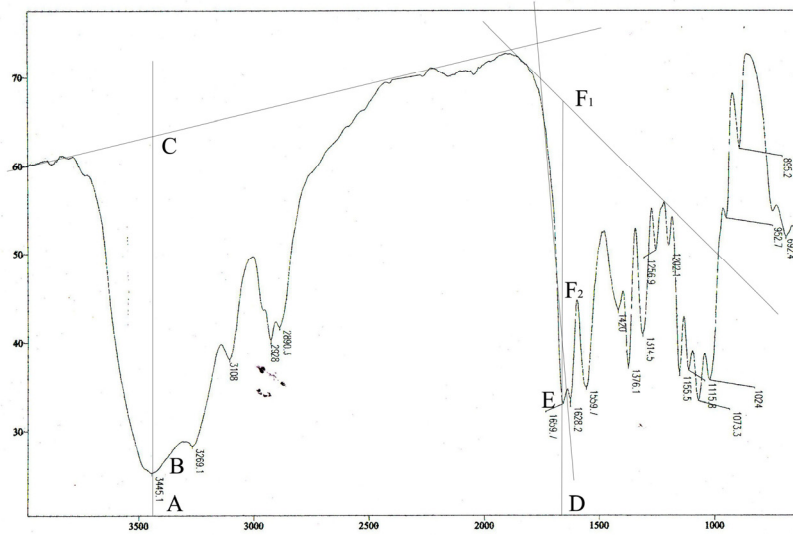
Hasil spektra infra merah dari kitin (Gambar 5) menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3445,1  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan daerah -OH dan air. Pita serapan pada bilangan gelombang 2928  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah puncak untuk gugus C-H. Adanya serapan pada bilangan gelombang 1659,7 dan 1376,1  $\text{cm}^{-1}$  mungkin merupakan daerah puncak untuk gugus N-H dari gugus amina dan gugus C-H pada  $\text{CH}_3$  (Muzzarelli 1978). Kadar deasetilasi kitin dihitung dengan menggunakan metode *base line* dapat dilihat pada Gambar 6. Dengan derajat deasetilasi kurang dari 70%, maka menurut Thate (2004) sampel ini dapat disimpulkan sebagai kitin.



Gambar 4. Metode *base line*.



Gambar 5. Spektra infra merah kitin.



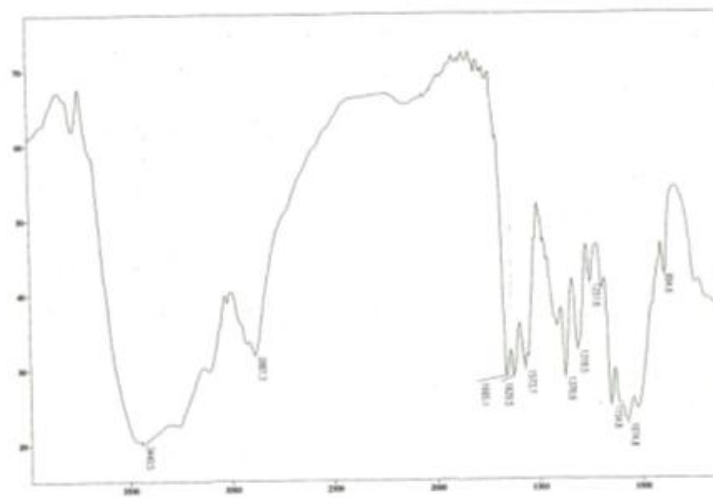
KITIN\_30-05-2008

Gambar 6. Metode *base line* untuk spektra kitin (keterangan: panjang  $DF_2 = 8,5$  cm; panjang  $DE = 3,2$  cm; panjang  $AC = 11$  cm; panjang  $AB = 1,2$  cm;  $A_{1655} = 0,4243$ ;  $A_{3450} = 0,9622$ , derajat deasetilasi = 9,289 %).

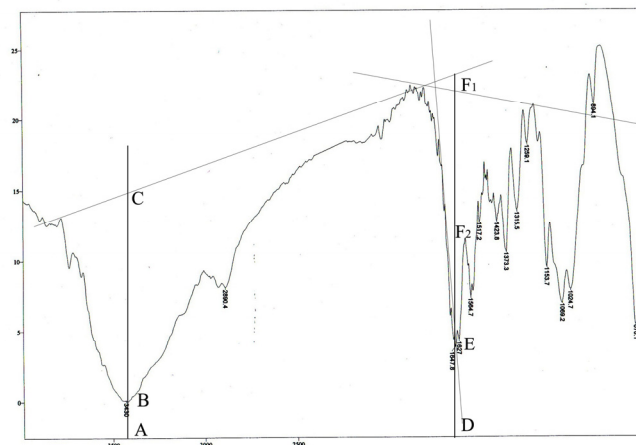
Hasil spektra infra merah dari kitosan menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3445,1  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan daerah -OH dan air (Gambar 7). Pita serapan pada bilangan gelombang 2928  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah puncak untuk gugus C-H. Adanya serapan pada bilangan gelombang 1659,7 dan 1376,1  $\text{cm}^{-1}$  mungkin merupakan daerah puncak untuk gugus N-H dari gugus amina dan gugus C-H pada  $\text{CH}_3$  (Muzzarelli 1978). Kadar deasetilasi kitosan dihitung

dengan menggunakan metode *base line* dapat dilihat pada Gambar 8.

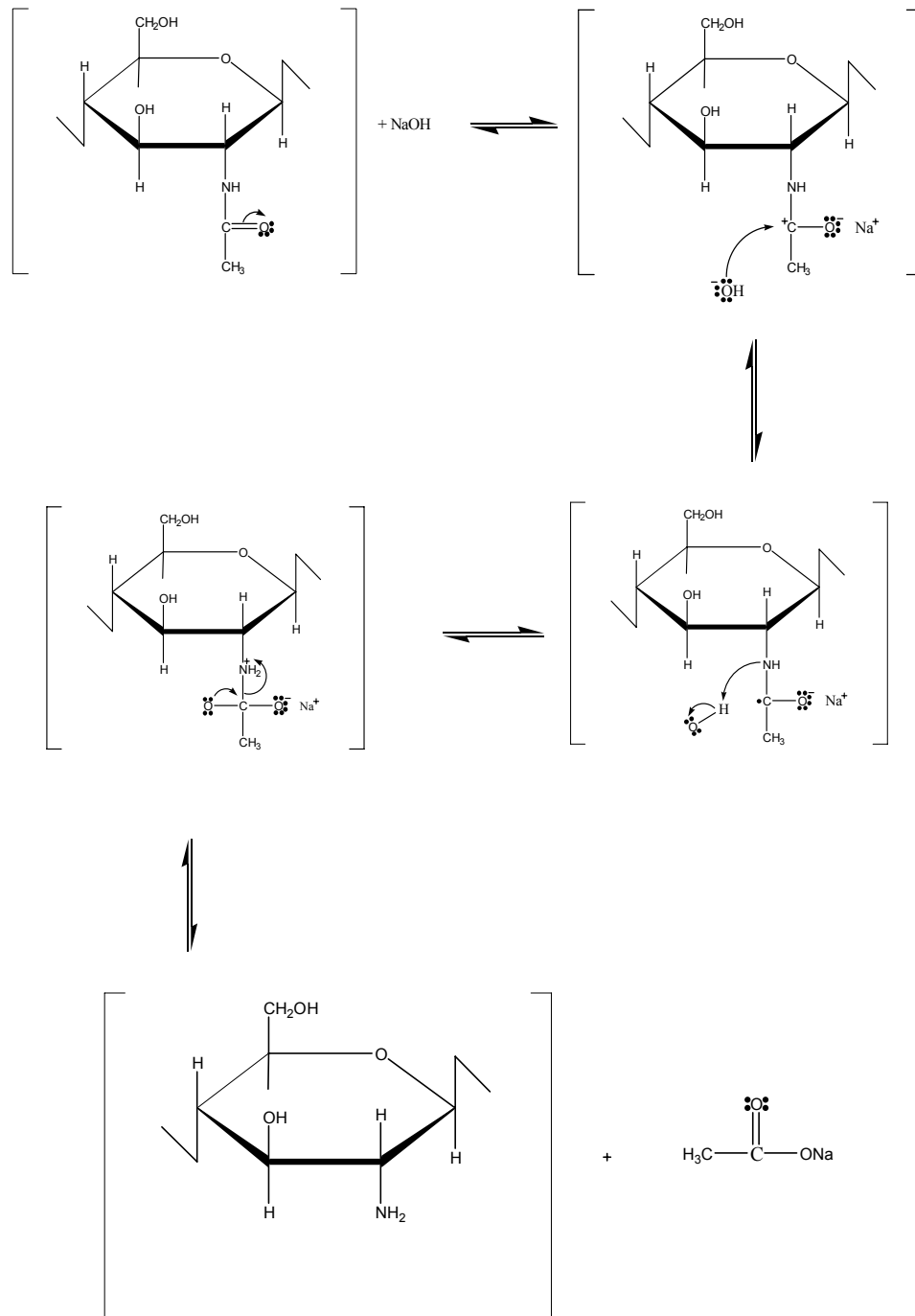
Dengan derajat deasetilasi lebih dari 70%, maka menurut Thate (2004) sampel ini dapat disimpulkan sebagai kitosan. Sintesis kitosan dari kitin adalah dengan pemutusan ikatan antara gugus asetil kitin dengan atom nitrogen kitin (deasetilasi) sehingga berubah menjadi gugus amina ( $\text{NH}_2$ ). Reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 7. Spektra infra merah kitosan.



Gambar 8. Metode *base line* untuk spektra kitosan (keterangan: panjang  $\text{DF}_2 = 5$  cm; panjang  $\text{DE} = 3,3$  cm; panjang  $\text{AC} = 12,5$  cm; panjang  $\text{AB} = 1,2$  cm;  $A_{1655} = 0,27$ ;  $A_{3450} = 1,018$ ; derajat deasetilasi = 79,6 %).



Gambar 9. Reaksi deasetilasi.

Hasil spektra infra merah dari kitosan bead menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3445,1 cm<sup>-1</sup> yang merupakan daerah -OH dan air (Gambar 10). Pita serapan

pada bilangan gelombang 2928 cm<sup>-1</sup> menunjukkan daerah puncak untuk gugus C-H. Adanya serapan pada bilangan gelombang 1659,7 dan 1376,1 cm<sup>-1</sup> mungkin merupakan

daerah puncak untuk gugus N-H dari gugus amina dan gugus C-H pada CH<sub>3</sub> (Muzzarelli 1978). Kitosan merupakan polimer rantai lurus yang memiliki banyak gugus amina dalam unit glukosa sehingga terdapat *backbone* dalam unit polimer tersebut, melarut dalam asam organik encer dan tidak larut dalam air ataupun dalam pelarut organik (Thatte 2004).

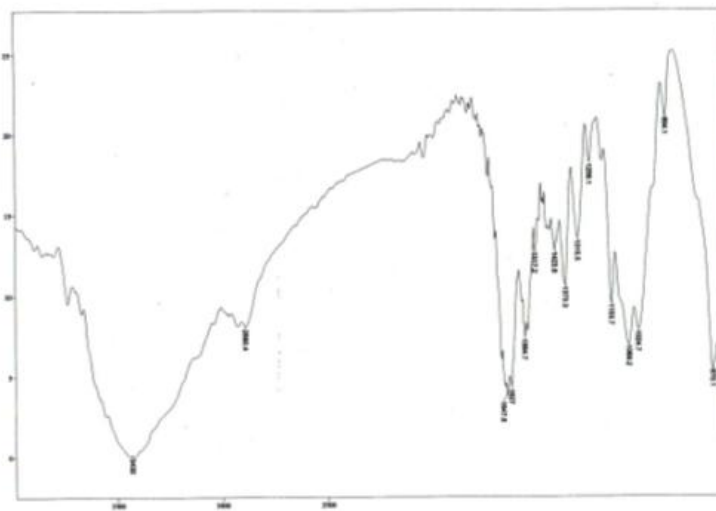
Pelarutan kitosan terjadi dalam dua tahap, mula-mula molekul asam asetat berdifusi melewati matriks polimer untuk membentuk massa mengembang dan tersolvasi membentuk gel. Tahap selanjutnya, gel tersebut pecah dengan cepat dan molekul-molekulnya terdispersi dalam larutan asam asetat, sehingga berwujud sangat kental mirip selai, yang partikel-partikelnya saling berjaln melingkupi medium pendispersi, dan pada kondisi tertentu larutan kental ini dapat menggumpal.

Larutan *viskous* kitosan dalam asam asetat yang didapatkan, kemudian disemprotkan kedalam larutan NaOH 2 M sehingga larutan yang terbentuk akan menggumpal membentuk bead. Setiap celah-celah dalam struktur kitosan bead yang terbentuk diisi oleh larutan encer asam asetat. Dari proses tersebut, diketahui bahwa tidak terjadi perubahan ikatan pada

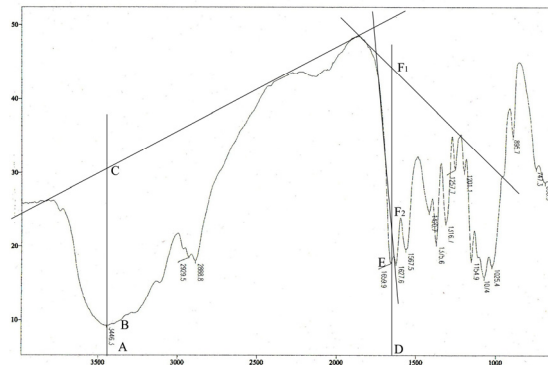
gugus fungsi kitosan, yang terjadi hanya perubahan pada bentuk fisiknya saja. Kadar deasetilasi kitosan bead dihitung dengan menggunakan metode *base line* dapat dilihat pada Gambar 11.

Penelitian ini menggunakan kitosan dengan berat 12,5 gram menghasilkan kitosan bead dengan berat 29,4977 gram, dengan metode perhitungan kadar pengembangan menurut Oliveira (2004) diperoleh kadar pengembangan (*swelling degree*) sebesar 135,982%. Kadar pengembangan yang cukup besar menunjukkan adanya larutan asam asetat dalam matriks polimer kitosan bead.

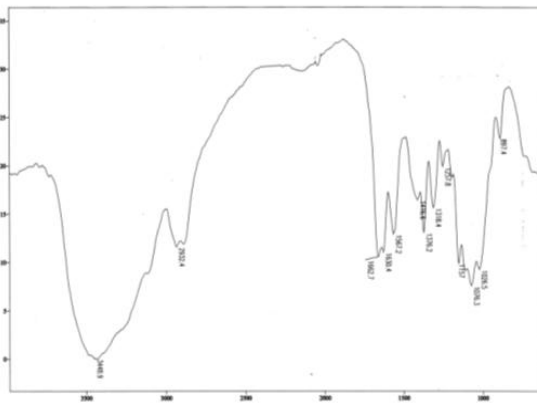
Hasil spektra infra merah dari ikat silang kitosan menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 3445,1 cm<sup>-1</sup> yang merupakan daerah -OH dan air (Gambar 12). Pita serapan pada bilangan gelombang 2928 cm<sup>-1</sup> menunjukkan daerah puncak untuk gugus C-H. Adanya serapan pada bilangan gelombang 1659,7 dan 1376,1 cm<sup>-1</sup> mungkin merupakan daerah puncak untuk gugus N-H dari gugus amina dan gugus C-H pada CH<sub>3</sub> (Muzzarelli 1978). Kadar deasetilasi kitosan bead dihitung dengan menggunakan metode *base line* dapat dilihat pada Gambar 13.



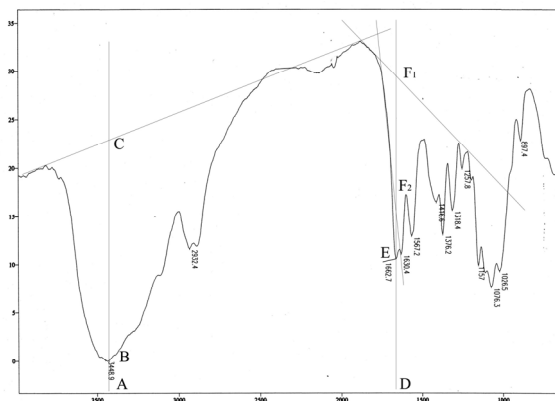
Gambar 10. Spektra infra merah kitosan *bead*.



Gambar 11. Metode *base line* untuk spektra kitosan bead (keterangan: panjang  $DF_2 = 3,5$  cm; panjang  $DE = 2,6$  cm; Panjang  $AC = 7,4$  cm; panjang  $AB = 1$  cm;  $A_{1655} = 0,129$ ;  $A_{3450} = 0,869$ ; derajat deasetilasi = 82,9286 %.

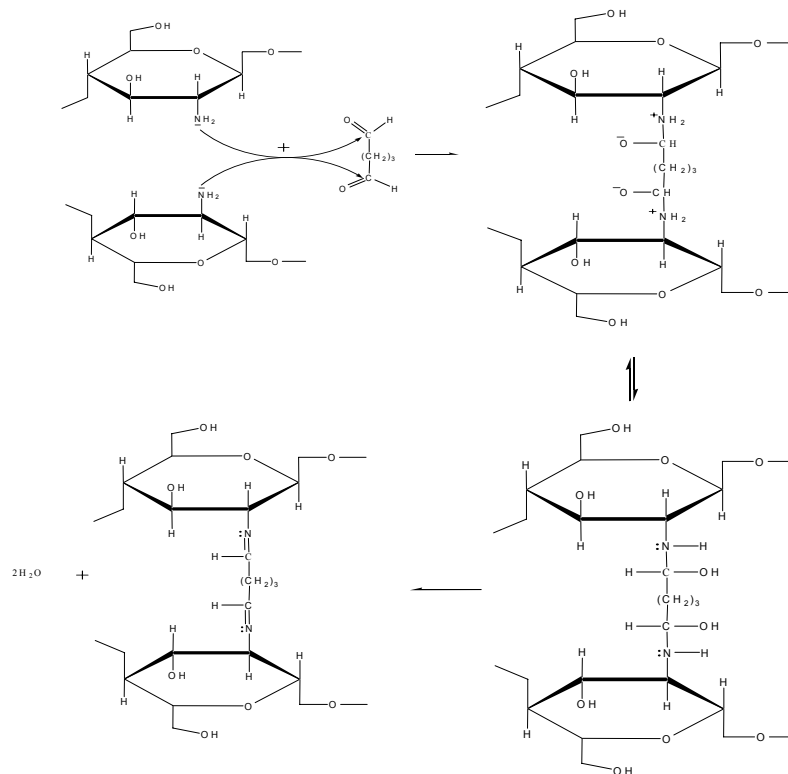


Gambar 12. Spektra infra merah ikat silang kitosan.



Gambar 13. Metode *base line* untuk spektra ikat silang kitosan (keterangan: panjang  $DF_2 = 7,8$  cm; panjang  $DE = 5,3$  cm; panjang  $AC = 9,9$  cm; panjang  $AB = 1,3$  cm;  $A_{1655} = 0,1678$ ;  $A_{3450} = 0,882$ ; derajat deasetilasi = 78,12 %.





Gambar 14 . Mekanisme ikat silang kitosan.

Penelitian ini menghasilkan ikat silang kitosan dari kitosan bead dengan rendemen sebesar 38,37% dengan derajat deasetilasi sebesar 78,12%. Rendemen yang cukup kecil, menunjukkan telah terjadi penurunan massa yang cukup besar dalam sintesis ikat silang kitosan dari kitosan bead. Penurunan massa ini dikarenakan lepasnya molekul asam asetat dalam matriks polimer, sehingga dapat disimpulkan telah terjadi penurunan kadar pengembangan selama proses sintesis ikat silang kitosan. Penurunan derajat deasetilasi menunjukkan adanya gugus NH<sub>2</sub> yang berikatan dengan glutaraldehid. Ikatan yang terjadi dapat dilihat dari mekanisme ikat silang kitosan (Gambar 14).

**KESIMPULAN**

Polimer kitin, kitosan dan kitosan bead disusun oleh monomer yang sama. Perbedaan antara kitin dengan kitosan terletak pada nilai derajat deasetilasinya. Sedangkan kitosan bead hanya berbeda pada bentuk fisiknya. Proses pengikat

silangan kitosan bead menurunkan kadar pengembangan (*swelling degree*) dan menurunkan derajat deasetilasi kitosan.

**DAFTAR PUSTAKA**

Khan TA. 2002. Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods. *J Pharm Pharmaceut Sci.* 5(3):205-212, 2002

Kimura IY. 2001. *Adequacy of Isotherm Adsorption of Black 5 Reactive Dye for Crosslinked Chitosan Microspheres*. Brasil: Santa Chatarina. Maringa, 23(6): 1313-1317

Oliveira BF. 2004. *Spray-dried chitosan microspheres cross-linked with D,L-glyceraldehyde as a Potential Drug Delivery system*. IDS 2004. Sao Paulo-Brazil: Vol. B:1166-1173

Thate MR. 2004. *Synthesis and Antibacterial Assessment of Water-Soluble Hydrophobic Chitosan Derivatives Bearing Quaternary Ammonium Functionality*. Louisiana: Disertasi

Yurnaliza.2002. *Senyawa Khitin dan Kajian Aktivitas Enzim Mikrobial Pendegradasinya*. Universitas Sumatera Utara.

