

PENGARUH REAKSI DEASETILASI DENGAN BANTUAN ULTRASONIKASI TERHADAP KITIN HASIL ISOLASI DARI CANGKANG *Portunus pelagicus* ASAL PROBOLINGGO

Sri Eva Lusiana, Sari Sukma, Masruri*, Suratmo

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: masruri@ub.ac.id

ABSTRAK

Kitosan merupakan polisakarida dari monomer glukosamin. Potensi aplikasinya untuk reaksi organik dan industri farmasi sangat luas. Paper ini melaporkan hasil studi optimasi isolasi kitosan dari cangkang rajungan lokal (*Portunus pelagicus*) asal Probolinggo. Optimalisasi dikerjakan dengan meningkatkan lama reaksi deasetilasi kitin dan menggunakan konsentrasi basa NaOH 70%. Proses ini dikerjakan dengan bantuan ultrasonikasi (*Ultrasonication-Assisted*). Kitosan hasil isolasi diperoleh berupa serbuk berwarna putih dengan kadar air rata-rata 1,0%. Derajat deasetilasi kitosan tertinggi diperoleh sebesar 97,60% ketika reaksi deasetilasi dilangsungkan selama 8 jam. Nilai ini lebih tinggi dibandingkan dengan hasil yang dilaporkan dalam penelitian sebelumnya yang mencapai sekitar 60%.

Kata kunci: derajat deasetilasi, kitin, kitosan, *Portunus pelagicus*, rajungan

ABSTRACT

Chitosan is a polysaccharide composed by glucosamine as monomer. It has a potent applications such as to support organic reaction and also in the pharmaceuticals industry. This paper reports recent procedures to afford a high deacetylation degree of chitosan isolated from Indonesian Rajungan (*Portunus pelagicus*). Optimization was undertaken by increasing the reaction time and using solution sodium hydroxide 70%. In addition, the reaction was assisted by ultrasonication. It was found chitosan as a dirty white powder with 1,0% water content. The deacetylation degree was achieved at 97,60% when the reaction was performed for 8 h. This result significantly much better than that reported previously in about 60% deacetylation degree.

Keywords: chitin, chitosan, deacetylation degree, *Portunus pelagicus*, rajungan

PENDAHULUAN

Kitosan tersusun atas monomernya dengan nama β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranos. Bentuk polimernya merupakan polisakarida rantai lurus yang terhubung melalui ikatan (1-4)- β -glikosidik [1]. Kitosan diperoleh dari proses deasetilasi kitin (bentuk monomernya adalah *N*-asetil-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranos). Sehingga kitin dikenal juga sebagai poli-*N*-asetil-glukosamina, sedangkan kitosan merupakan produk dari kitin yang terdeasetilasi pada gugus aminonya [2]. Salah satu sumber kitosan di alam adalah kulit kepiting [1], dan termasuk didalamnya rajungan (*Portunus pelagicus*) [3].

Penelitian terkait kitosan dari berbagai sumber hewan telah banyak dilakukan. Yen dkk, mengisolasi kitosan dari cangkang kepiting asal China [4]. Nilai derajat deasetilasi (DD) kitosan meningkat dengan meningkatnya lama reaksi. Proses deasetilasi kitin menjadi kitosan yang dilakukan pada suhu 105 °C menggunakan NaOH 40% dengan variasi lama reaksi deasetilasi yaitu 60, 90, dan 120 menit. Proses ini menghasilkan kitosan dengan nilai DD berturut-turut sebesar 83,3%; 88,4%; dan 93,3%. Berdasarkan penelitian Yen dkk [4], penelitian ini ditujukan untuk mendapatkan kitosan dengan sumber cangkang rajungan lokal asal Probolinggo yang mempunyai nilai DD yang lebih tinggi. Proses reaksi deasetilasi diusulkan dengan waktu yang lebih lama dan konsentrasi basa yang lebih tinggi. Reaksi diusulkan dengan bantuan ultrasonikasi (energi ultrasonik), dimana dari beberapa literatur melaporkan bahwa metode ultrasonikasi (*Organic Reaction Assisted by Ultrasonication*) dapat memperbaiki kondisi reaksi dan mempercepat laju reaksi [5].

METODE PENELITIAN

Sampel dan Bahan Penelitian

Sampel penelitian berupa cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) diperoleh dari hasil produksi Petani Nelayan di Desa Banjar Sari, Kecamatan Sumberasih, Kabupaten Probolinggo. Analisis taksonomi dikerjakan oleh Amin Setyo Leksono, Ph.D dari Laboratorium Taksonomi Hewan, Jurusan Biologi, Universitas Brawijaya. Sedangkan bahan kimia yang digunakan meliputi aseton (Smart Lab), natrium hidroksida (Smart Kab), asam klorida (Merck), etanol (Smart Lab), pH indikator (Merck) dan kertas saring.

Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan antara lain spektrofotometer inframerah (Shimadzu FTIR-8400S), ultrasonikator (Branson 2210), *hotplate stirrer*, seperangkat alat refluks, *magnetic stirrer*, ayakan 50 dan 60 mesh, oven (MEMMERT), mortar, neraca analitik (Ohaus Pioneer PA214), desikator, dan seperangkat alat gelas.

Prosedur Isolasi Kitin dari Cangkang Rajungan (*P. pelagicus*)

Cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) dicuci hingga bersih, dan dikeringkan di bawah sinar matahari langsung selama 7 hari. Kemudian, cangkang kering ini dihaluskan dengan mortar, dan diayak menggunakan ayakan 50 mesh. Langkah selanjutnya dikerjakan mengikuti Yen, dkk [4], Felicity, dkk [6], Weska dan Moura [7] dengan sedikit modifikasi yang meliputi demineralisasi, deproteinasi, depigmentasi dan deasetilasi.

Serbuk cangkang rajungan (50 gram) dalam labu alas bulat ditambah dengan 200 mL HCl 2 N. Kemudian diaduk dengan *stirrer* selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disaring, dan padatannya dicuci dengan air hingga pH netral. Kemudian dikeringkan suhu 100 °C hingga diperoleh berat konstan. Sebanyak 8 gram dari hasil demineralisasi ini, selanjutnya dideproteinasi dengan 80 mL NaOH 4% dan dipanaskan pada suhu 100 °C selama 12 jam. Hasil refluks dipisahkan, dan padatan yang diperoleh dicuci dengan air hingga netral sebagai kitin. Sebanyak 7 gram kitin ditambah dengan 70 mL etanol 96% dan disaring dengan menggunakan kertas saring. Padatan dicuci kembali dengan aquades panas : aseton masing-masing 70 mL. Kemudian disaring dan dikeringkan selama 24 jam, didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Kitin yang diperoleh dianalisis lebih lanjut dengan spektrofotometer infra merah dan ditentukan nilai derajat deasetilasinya (DD). Perhitungan derajat deasetilasi menggunakan persamaan yang dilaporkan oleh Khan, dkk [8].

$$\% DD = 1 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\%$$

Prosedur Optimalisasi Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan dengan Variasi Lama Reaksi

Kitin (4 gram) dalam labu alas bulat ditambah 80 mL larutan natrium hidroksida 70% dan diultrasonikasi selama 2 jam. Hasil reaksi disaring, dan dicuci dengan air hingga netral. Kemudian dikeringkan pada suhu 100 °C hingga diperoleh berat konstan sebagai kitosan. Kitosan ini dianalisis lebih lanjut menggunakan spektrofotometer FTIR dan dihitung nilai derajat deasetilasinya. Prosedur yang sama dengan diatas, dikerjakan dengan variasi lama reaksi 4 dan 8 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

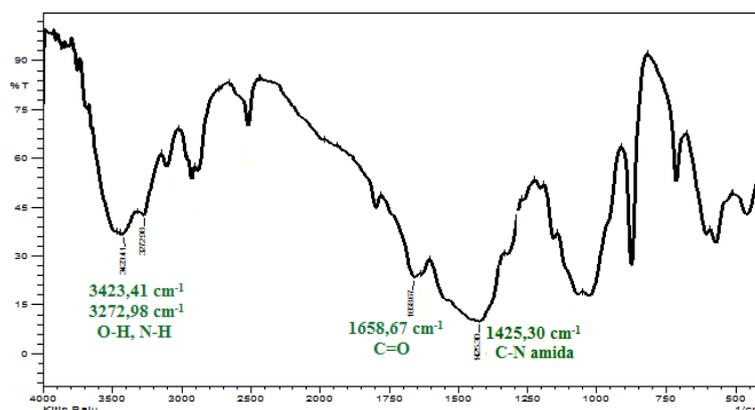
Isolasi Kitin dari Cangkang *P. pelagicus*

Kitin yang diperoleh dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) berupa serbuk berwarna coklat muda dan tidak berbau. Data rendemen hasil isolasi kitin disajikan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Rendemen kitin dari cangkang *P. pelagicus*

No.	Perlakuan	Rendemen (%)
1.	Demineralisasi	73,24
2.	Deproteinasi	82,13
3.	Depigmentasi	89,71

Hasil analisis sampel kitin menggunakan spektrofotometer FTIR diperoleh spektra seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 1**. Struktur kitin mengandung gugus hidroksil. Keberadaannya ditunjukkan dengan adanya pita serapan di $3423,41\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan pada $3272,98\text{ cm}^{-1}$ adalah indikasi adanya vibrasi ulur gugus N-H. Pita serapan ini didukung adanya serapan pada $1658,67\text{ cm}^{-1}$, yaitu vibrasi C=O ulur dari gugus amida (-NHCO).



Gambar 1. Spektra FTIR kitin hasil isolasi cangkang *P. pelagicus*

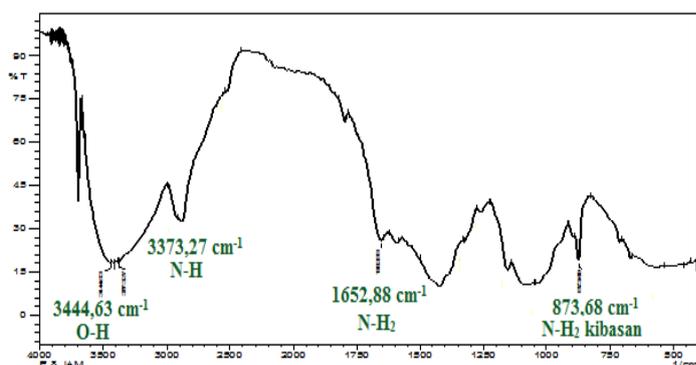
Ciri karakteristik kitin diperkuat juga dengan serapan C-N amida pada $1425,30\text{ cm}^{-1}$. Adanya serapan pada $1023,99\text{-}1155,28\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi C-O dari cincin glukopiranosanya. Sehingga dengan jelas dapat disimpulkan, bahwa hasil analisis FTIR mengukuhkan keberadaan struktur dari kitin. Hasil ini juga menunjukkan banyak kesamaan dengan yang dilaporkan oleh Matheis, dkk [3]. Sedangkan hasil perhitungan nilai DD sampel kitin berdasarkan persamaan Khan, dkk [8] adalah sebesar 24,82%.

Pengaruh Lama Reaksi Deasetilasi Kitin

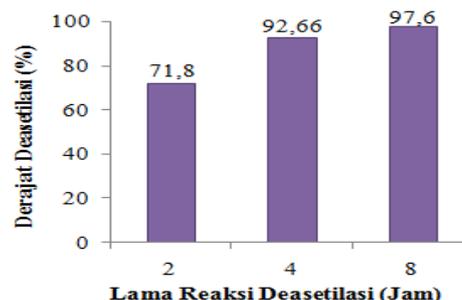
Lama reaksi deasetilasi dikerjakan menggunakan larutan NaOH 70% dan dengan bantuan ultrasonikasi pada kondisi suhu konstan ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Lama reaksinya adalah 2, 4, dan 8 jam. Produk yang diperoleh dipisahkan, dinetralkan dan dikeringkan hingga mendapatkan berat yang konstan. Kitosan yang diperoleh berupa serbuk putih dengan rendemen berturut-turut untuk lama reaksi 2, 4, dan 8 jam yaitu 43,00%, 60,00%, dan 24,25%. Data hasil analisis menggunakan spektrofotometer infra merah disajikan pada **Gambar 2**.

Kitosan mempunyai gugus yang karakteristik, yaitu amino (NH_2). Gugus ini terekam pada $3373,27\text{ cm}^{-1}$ sebagai akibat adanya vibrasi N-H ulur, dan pada $1652,88\text{ cm}^{-1}$ karena vibrasi guntingan NH_2 . Adanya serapan pada $873,69\text{ cm}^{-1}$ dan $711,68\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi bending atau kibasan dari gugus NH_2 dan N-H. Disamping itu, kitosan juga

mempunyai gugus hidroksil, yang terekam sebagai vibrasi ulur O-H yang melebar pada $3444,63\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan serapan C-H ulur terdeteksi pada $2877,60\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $1080,06\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C-O-C. Perbedaan dari pola serapan kitin dan kitosan adalah munculnya pita serapan baru yang lemah pada bilangan gelombang $1593,09\text{ cm}^{-1}$. Pola spektra kitosan hasil isolasi ini juga menunjukkan kesamaan dengan laporan Puspawati dan Simpen [9].



Gambar 2. Spektra FTIR kitosan dengan reaksi deasetilasi 8 jam



Gambar 3. Pengaruh lama reaksi deasetilasi

Nilai derajat deasetilasi (DD) dari kitosan yang dihasilkan pada berbagai lama reaksi disajikan dalam **Gambar 3**. Hasil ini menunjukkan kecenderungan bahwa lama reaksi meningkatkan nilai DD kitosan. Pada reaksi 2 jam diperoleh kitosan dengan nilai DD sebesar 71,80%. Nilai ini meningkat menjadi 92,66% pada lama reaksi 4 jam. Nilai DD tertinggi diperoleh sebesar 97,60% setelah reaksi dilangsungkan selama 8 jam. Nilai DD ini jauh lebih baik dengan hasil yang dilaporkan sebelumnya oleh Yen dkk [4], yang menghasilkan kitosan dari cangkang kepiting asal China sekitar 90% DD.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa kitosan dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) asal Probolinggo berupa serbuk berwarna putih dengan rendemen antara 24,25-60,00%. Nilai DD tertinggi diperoleh pada reaksi deasetilasi menggunakan NaOH 70% dengan lama reaksi 8 jam yaitu sebesar 97,60%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis berterimakasih atas beasiswa I-MHERE selama 4 tahun menempuh kuliah sarjana, Staff Laboratorium Kimia Organik dan Analis Instrumentasi Jurusan Kimia FMIPA,

Universitas Brawijaya. Staff Laboratorium Fisiologi, Struktur dan Perkembangan Hewan, Jurusan Biologi FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang.

DAFTAR PUSTAKA

1. Pradip Kumar Dutta, Joydeep Dutta and V. S Tripathi, 2004, **Chitin and Chitosan : Chemistry, Properties and Application**, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63 : 20-31.
2. Marguerite Rinaudo, 2006, **Chitin and Chitosan: Properties and Applications**, *Progress Polymer Science*. 31 : 603–632.
3. Matheis F. J. D. P. Tanasale, Amos Killay, dan Marsela S. Laratmase, 2011, **Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) Sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena**, *Jurnal Natur Indonesia*, 14 (2) : 165-171.
4. Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, 2009, **Psycochemical Characterization of Chitin and Chitosan from Crab Shells**, *Carbohydrate Polymers*, 75 : 15-21.
5. Lihong Duan, Siyuan Guo and Qiongjuan Zheng, 2011, **Ultrasonic-Assisted Condensation of Chitosan with Salicylaldehyde and the Adsorption of Cr(VI) Ions in Magnetic Field**, *Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings*, Suzhou, 12-16 : 967.
6. Felicity Burrows, Clifford Louime, Michael Abazinge, Oghenekome Onokpise, 2007, **Extraction and Evaluation of Chitosan from Crab Exoskeleton as a Seed Fungicide and Plant Growth Enhancer**, *American-Eurasian Journal of Agriculture & Environmental Sciences*, 2 (2) : 103-111.
7. R.F. Weska, J.M. Moura, L. M.Batista, J.Rizzi, L.A.A.Pinto, 2007, **Optimization of Deacetylation in the Production of Chitosan from Shrimp Wastes: Use of Response Surface Methodology**, *Journal of Food Engineering*, 80 (3) : 749-753.
8. Khan, T.A., Peh, K.K., Ching, H.S., 2002, **Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan : The Influence of Analytical Methods**, *Pharmacy and Pharmaceuticals Science Journal*, 5 (3) : 205-212.
9. N. M. Puspawati dan I. N. Simpen, 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.