

KITOSAN DARI RAJUNGAN LOKAL *PORTUNUS PELAGICUS* ASAL PROBOLINGGO, INDONESIA

Sari Sukma, Sri Eva Lusiana, 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 yang tersusun atas monomer glukosamin dengan ikatan glikosida. Kitosan dapat diperoleh melalui proses deasetilasi kitin dari cangkang kulit rajungan (*Portunus pelagicus*). Dalam paper ini dilaporkan hasil studi dalam proses optimasi deasetilasi kitin dari cangkang kulit rajungan asal Probolinggo. Optimasi ditujukan untuk mendapatkan kitosan dengan derajat deasetilasi (DD) yang tinggi. Proses ini dikerjakan dengan menggunakan konsentrasi basa 70% dalam mengkatalisis proses deasetilasi, serta mengkaji pengaruh lama reaksinya. Reaksi dikerjakan dengan metode *batch* pada suhu didih campuran dan diaduk secara konvensional menggunakan pengaduk magnetik. Kitosan yang diperoleh berupa serbuk berwarna putih dengan persentase antara 29,25-46,25%. Nilai DD tertinggi 87,96% pada konsentrasi basa 70% ketika reaksi dikerjakan selama 24 jam. Derajat deasetilasi ini lebih baik jika dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya dengan nilai sekitar 70% DD.

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

ABSTRACT

Chitosan is a polysaccharide composed with a glucosamine monomer interlinked with glycoside bond. Naturally, it can be obtained by deacetylation process of chitin from rajungan (*Portunus pelagicus*). This paper communicates the result on optimization process of chitin deacetylation isolated from Indonesian rajungan. Deacetylation was performed to afford chitosan with high degree deacetylation (DD) value. This process applied 70% of sodium hydroxide in accelerating deacetylation reaction, and also increasing of the reaction time. The reaction was conducted using batch system under reflux temperature with conventional magnetic stirring. It was produced chitosan as a white powder about 29.25-46.25% yield. The highest DD value was 87.96% using 70% of sodium hydroxide solution when the reaction was undergone after 24 hours. This result importantly provides a better value compare to that reported previously about 70% DD.

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

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara pengekspor produk olahan hasil perikanan. Salah satunya adalah hasil olahan dari rajungan (*Portunus pelagicus*). Menurut Asosiasi Pengelola Rajungan Indonesia (APRI) [1], total produksi rajungan Indonesia mencapai 30.000 ton/tahun, dan hasil produk ini sebagian besar untuk kebutuhan ekspor dalam bentuk kemasan kaleng yang menyisakan limbah cangkang rajungan. Beberapa penelitian yang terkait ini menyebutkan bahwa cangkang kulit golongan hewan kepiting termasuk didalamnya rajungan mengandung kitin yang dapat dikonversi menjadi kitosan melalui reaksi deasetilasi [2-3]. Kandungan kitin ataupun kitosan dalam cangkang rajungan bisa mencapai sekitar 22,66% [4].

Sehingga limbah cangkang rajungan ini sangat berpotensi menjadi produk yang lebih bernilai, yaitu kitosan. Beberapa aplikasi kitosan yang pernah dilaporkan antara lain oleh Dedeh et al. (2012) dan Zury et al. (2014) yaitu kitosan sebagai *carrier* untuk elektroda [5-6]. Moftah et al. (2013), Akhmad dan Motomizu (2013), Hanandayu et al. (2013), dan Darjito et al., (2014) menggunakan kitosan dan kitosan termodifikasi sebagai adsorben logam berat [7-10].

Kitosan merupakan polisakarida rantai lurus yang disusun oleh monomer-monomer glukosamina (glukosa yang gugus -OH pada atom C₂ tersubstitusi dengan gugus amino, -NH₂) yang berikatan silang membentuk ikatan glikosida [11-12]. Pada molekul kitin, gugus amino -NH₂ ini mengikat gugus asetil (-CH₃CO). Sehingga semakin banyak gugus asetil pada kitin yang terlepas (terdeasetilasi), maka semakin banyak struktur molekul kitosan yang diperoleh. Nilai ini digambarkan sebagai derajat deasetilasi (DD). Yen, dkk [3] melakukan optimasi reaksi deasetilasi kitin yang berasal dari cangkang kepiting asal China menggunakan NaOH 40% dengan lama reaksi deasetilasi 60, 90, dan 120 menit dihasilkan kitosan dengan nilai DD sebesar 83,3%; 88,4%; dan 93,3%. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan meningkatnya lama reaksi, nilai DD kitosan semakin meningkat. Berdasarkan hasil penelitian Yen, dkk [3], penelitian ini diarahkan untuk melakukan optimasi reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan menggunakan NaOH 70% dengan melakukan variasi lama reaksi deasetilasi, sedangkan suhu dibuat konstan.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Sampel cangkang rajungan diperoleh dari Petani Nelayan di Desa Banjar Sari, Kecamatan Sumberasih, Kabupaten Probolinggo. Rajungan ini di uji taksonomi di Laboratorium Fisiologi Hewan, Jurusan Biologi, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya oleh Amin S. Leksono, Ph.D. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam klorida (Smart Lab), natrium hidroksida (Bratachem), aquades (Smart Lab), aseton (Smart Lab), etanol 96% (Bratachem), kertas saring, dan pH indikator.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer inframerah (Shimadzu FTIR-8400S), seperangkat alat gelas, *hotplate stirrer*, *magnetic stirrer*, mortar, cawan porselen, ayakan 50 dan 60 mesh, oven (Memmert), desikator, dan neraca analitik (Ohaus Pioneer PA214).

Prosedur

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

Cangkang rajungan dicuci dan dikeringkan di bawah sinar matahari langsung selama ± 7 hari. Cangkang yang kering kemudian dihaluskan dengan mortar dan disaring dengan

ayakan 50 mesh. Sampel cangkang ini selanjutnya diproses mengikuti prosedur Yen, dkk [3], Felicity, dkk [2], dan Weska, dkk [13] dengan sedikit modifikasi yang meliputi demineralisasi, deproteinasi, depigmentasi dan deasetilasi.

Demineralisasi dilakukan dengan cara sebanyak 50 gram serbuk cangkang rajungan ditambah dengan 200 mL HCl 2 N dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH netral dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam. Selanjutnya sebanyak 8 gram padatan hasil demineralisasi ditambah dengan 80 mL NaOH 4% dan dipanaskan pada suhu refluks (sekitar 100 °C) selama 12 jam, disertai pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Padatan hasil deproteinasi dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator, dan ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Kitin yang diperoleh dicuci dengan etanol 96% (1:10) dan dicuci kembali dengan campuran aquades panas:aseton (1:1) sebanyak dua kali. Kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C.

Optimasi Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Sebanyak 4 gram kitin ditambah dengan 80 mL NaOH 70% dan direfluks pada suhu 100 °C selama 9, 16, dan 24 jam. Hasil reaksi disaring, dan dicuci dengan aquades hingga pH netral. Padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 24 jam, didinginkan dalam desikator, dan ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Kemudian dianalisis dengan spektrofometer FTIR dan dihitung nilai derajat deasetilasinya (DD) berdasarkan persamaan [14]:

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

HASIL DAN PEMBAHASAN

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

Kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan berbentuk serbuk berwarna coklat muda. Data rendemen hasil isolasi kitin disajikan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Rendemen kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan

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

Tahapan awal isolasi kitin dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*), yaitu preparasi sampel cangkang rajungan dengan cara mencuci cangkang rajungan menggunakan air untuk membersihkan kotoran yang masih melekat. Kemudian sampel dikeringkan di bawah sinar matahari guna menghilangkan kandungan air. Cangkang rajungan yang telah kering dihaluskan dengan menggunakan mortar dan disaring dengan ayakan 50 mesh.

Tahapan selanjutnya adalah demineralisasi, yaitu penghilangan mineral-mineral yang terkandung dalam cangkang rajungan (*P. pelagicus*), yaitu kalsium karbonat (CaCO_3) dan kalsium fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) [12] menggunakan larutan HCl 2 N dengan perbandingan 1:4 (b/v). Hasil demineralisasi berbentuk serbuk berwarna coklat tua dengan rendemen sebesar 73,24%. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah garam mineral dalam cangkang rajungan yang terlarut dalam proses demineralisasi sebesar 26,76%.

Tahapan berikutnya adalah deproteinasi yang bertujuan untuk memutuskan ikatan antara kitin dan protein yang terkandung dalam cangkang rajungan menggunakan larutan NaOH 4% dengan perbandingan 1:10 (b/v) pada suhu 100 °C selama 12 jam, disertai pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Hasil deproteinasi berbentuk serbuk berwarna coklat muda dengan rendemen sebesar 82,13%. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah protein yang telah terikat dengan ion Na^+ dan membentuk Na-proteinat yang terlarut dalam air sebesar 17,87%. Hasil deproteinasi selanjutnya dilakukan depigmentasi untuk menghilangkan kandungan zat warna dalam kitin yang termasuk jenis karotenoid, yaitu *red-orange astaxanthin* [15]. Penghilangan zat warna dilakukan dengan penambahan etanol 96% dengan perbandingan 1:10 (b/v). Kemudian dilakukan pencucian menggunakan aquades panas:aseton (1:1), sehingga diperoleh kitin berbentuk serbuk dan berwarna coklat muda dengan rendemen sebesar 89,71%.

Kitin yang diperoleh dari hasil isolasi diidentifikasi menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus fungsi

penyusun senyawa kitin. Tabulasi data spektra FTIR kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) ditunjukkan pada **Tabel 2**.

Tabel 2. Tabulasi data spektra FTIR kitin hasil isolasi dan literatur

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Keterangan
Kitin Hasil Isolasi	Kitin Literatur*	
3423,41	3442	–OH ulur
3272,98	3260-3771	N-H amina
2879,52;2925,81	2923	C-H ulur alifatik
1658,67	1654	C=O ulur
1425,30	1400	C-N amida
1323,08	1378	CH ₃
1027,99-1155,28	1026-1155	C-O-C

*Literatur : Matheis, dkk [4]

Spektra FTIR dari kitin hasil isolasi pada bilangan gelombang 3423,41 cm⁻¹, 3272,98 cm⁻¹, 1658,67 cm⁻¹, dan 1425,30 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur –OH, N-H amina, C=O, dan C-N amida. Ciri khas kitin juga ditunjukkan dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1027,99-1155,28 cm⁻¹ berasal dari vibrasi C-O-C yang menunjukkan adanya cincin glukopiranososa pada struktur senyawa kitin. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi dan pola serapan yang mirip antara kitin hasil isolasi dengan literatur. Dari hasil perhitungan, nilai DD kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) sebesar 24,82%.

Optimasi Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan dengan Variasi Lama Reaksi Deasetilasi

Kitosan hasil optimasi deasetilasi dengan variasi lama reaksi berbentuk serbuk berwarna putih kecoklatan dengan rendemen rata-rata 38,00%. Hasil tahap ini menunjukkan bahwa terjadi peningkatan nilai DD pada reaksi 9, 16, dan 24 jam. Nilai DD-nya berturut-turut, yaitu 74,37%; 84,96%; dan 87,96%. Tahapan deasetilasi kitosan dengan lama reaksi 24 jam menghasilkan nilai DD tertinggi (87,96%) dengan rendemen 46,25%. Tabulasi data spektra FTIR kitin hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) ditunjukkan pada **Tabel 3**.

Tabel 3. Tabulasi data spektra FTIR kitosan hasil isolasi dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) dengan variasi lama reaksi deasetilasi

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			
	Literatur**	Kitosan 1*	Kitosan 2*	Kitosan3*
O-H ulur	3363,24	3434,98	3365,55	3454,27
N-H ulur	3363,24	3434,98	3365,55	3398,34
C-H ulur	2902,12	2879,52	2877,60	2879,52
NH ₂ guntingan	1658,48	1647,10	1650,95	1650,95
CH ₃	1434,77	1423,37	1425,30	1425,30
C-O-C	1064,51	1066,56	1081,99	1037,63
NH ₂ kibasan	871,66	879,48	873,69	873,69
N-H kibasan	709,67	703,97	709,76	711,68

Catatan: *Kitosan 1 reaksi 9 jam, kitosan 2 reaksi 16 jam, dan kitosan 3 reaksi 24 jam.

**Literatur : Kitosan dari referensi [15].

Spektra FTIR memperlihatkan pola serapan yang muncul dari kitosan hasil isolasi dengan lama reaksi deasetilasi 24 jam pada bilangan gelombang $3454,27\text{ cm}^{-1}$, $3398,34\text{ cm}^{-1}$, $1650,95\text{ cm}^{-1}$, dan $873,6\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi gugus -OH , N-H ulur, N-H_2 guntingan dan NH_2 kibasan. Hasil analisis kitosan menggunakan spektrofotometer FTIR menunjukkan adanya pola serapan yang mirip antara kitosan hasil isolasi dan literatur.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa kitosan dari cangkang rajungan (*P. pelagicus*) asal Probolinggo berupa serbuk berwarna putih kecoklatan. Nilai DD tertinggi 87,96% pada lama reaksi deasetilasi 24 jam menggunakan NaOH 70% dengan rendemen sebesar 46,25%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kami sampaikan kepada Laboran Kimia Organik dan Analis Instrumentasi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.

DAFTAR PUSTAKA

1. Asosiasi Pengelolaan Rajungan Indonesia, 2012, **Ekspor Rajungan Ketiga Terbesar Setelah Udang & Tuna, Kementerian Perdagangan Republik Indonesia**, Diakses melalui <http://www.kemendag.go.id/en/news/2012/12/17/ekspor-rajungan-ketiga-terbesar-setelah-udang-tuna>, Tanggal 17 Februari 2014.
2. 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 Science*, 2 (2) : 103-111.
3. Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, 2009, **Psychochemical Characterization of Chitin and Chitosan from Crab Shells**, *Carbohydrate Polymers*, 75 : 15-21.
4. 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.
5. Kurniasih, D., Atikah, A., & Sulistyarti, H., 2012, **The Coated-Wire Ion Selective Electrode (CWISE) of Chromate Using PVC-Membrane Based on Chitosan as A Carrier**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 1 (1) : 33-40.

6. Rismiarti, Z., Atikah, A., & Sulistyarti, H., 2013, **Construction and Characterization of Coated Wire Oxalate Ion Selective Electrode Based on Chitosan**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 3 (1) : 19-26.
7. Ali, Moftah, Ani Mulyasuryani, and Akhmad Sabarudin, 2013, **Adsorption of Cadmium By Silica Chitosan**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2 (2) : 62-66.
8. Sabarudin, A., & Motomizu, S., 2013, **Functionalization of Chitosan with 3, 4, 5-Trihydroxy Benzoic Acid Moiety for The Uptake of Chromium Species**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2 (1) : 48-54.
9. Widwiasuti, H., Mulyasuryani, A., & Sabarudin, A., 2013, **Extraction of Pb²⁺ using Silica from Rice Husks Ash (RHA)–Chitosan as Solid Phase**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 2 (1) : 42-47.
10. Darjito, D., Purwonugroho, D., & Ningsih, R., 2014, **The Adsorption of Cr (VI) Using Chitosan-Alumina Adsorbent**, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 3 (2).
11. Ravi Kumar, M. N. V., 2000, **A Review of Chitin and Chitosan Applications**, *Reactive and Functional Polymers*, 46 : 1-27.
12. Vani R. and Shaleesha A. Stanley, 2013, **Studies on the Extraction of Chitin and Chitosan from Different Aquatic Organisms**, *Advanced BioTech*, 12 (12) : 12-15.
13. 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.
14. Khan, T.A., Peh, K.K., dan Ching H.S., 2002, **Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan : The Influence of Analytical Methods**, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, 5 (3) : 205-212.
15. Yuliusman dan Adelina, P.W., 2010, **Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO₄**, *Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010*, ISSN : 1411-4216.