



DERAJAT DEASETILASI KITOSAN DARI CANGKANG KERANG DARAH DENGAN PENAMBAHAN NaOH SECARA BERTAHAP

[Chitosan Deacetylation Degree from *Anadara granosa* by Gradually Adding NaOH]

Syaiful Bahri^{1*)}, Erwin Abd. Rahim¹⁾, Syarifuddin¹⁾

¹⁾ Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tadulako, Palu

Diterima 30 Agustus 2015, Disetujui 22 September 2015

ABSTRACT

The study about raising of chitosan deacetylation degree in *Anadara granosa* by gradually adding NaOH has been done. The aim of the research was to study the influence of gradually added NaOH on the raising of chitosan deacetylation. The degree of chitosan deacetylation was determined by using spectroscopy of Fourier Transform Infra Red (FTIR). The result showed that the deacetylation degree increase with the increase of NaOH added i.e 79%; 85,9%; 89,95% for the first, the second and the third addition of NaOH with 3, 6 and 9 hours of the reaction the respectively.

Keywords: *Anadaragranosa*; *Chitin*; *Deacetylation Degree*; *Chitosan*

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian peningkatan derajat deasetilasi kitosan *Anadaragranosa* dengan penambahan NaOH secara bertahap. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh penambahan NaOH secara bertahap terhadap peningkatan derajat deasetilasi kitosan. Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan menggunakan spektroskopi Fourier Transform Infra Red (FTIR). Hasil penelitian menunjukkan bahwa derajat deasetilasi meningkat seiring dengan peningkatan penambahan NaOH yaitu dengan 1 kali penambahan NaOH dalam waktu 3 jam menghasilkan derajat deasetilasi 79%, 2 kali penambahan NaOH dalam waktu 6 jam menghasilkan derajat deasetilasi 85,9 % dan 3 kali penambahan NaOH dalam waktu 9 jam menghasilkan derajat deasetilasi sebesar 89,95%. Dengan demikian penambahan NaOH secara bertahap dapat meningkatkan derajat deasetilasi.

Kata Kunci: *Anadaragranosa*, *Kitin*, *Derajat Deasetilasi*, *Kitosan*.

LATAR BELAKANG

Kerang darah (*Anadara granosa*) merupakan jenis kerang yang banyak dimanfaatkan sebagai makanan pengganti lauk di Indonesia. Kelimpahan kerang darah (*Anadara granosa*) di Indonesia menurut Direktorat Jendral Perikanan Tangkap Indonesia (2012) yaitu 48,994 ton/tahun. Dinas Perikanan dan Kelautan Provinsi Riau (2012) menyatakan bahwa Provinsi Riau menghasilkan kerang sebanyak 34,388 ton/tahun sedangkan data dari dinas perikanan Sulawesi Tengah tahun 2012 sebanyak 3 ton/Tahun. Daging kerang darah oleh masyarakat Sulawesi Tengah khususnya Kabupaten Morowali, banyak dikonsumsi atau diolah sebagai makanan pengganti lauk pauk, sehingga sisa cangkang kerang darah tersebut menjadi limbah Margonof, 2003 dalam Sinardi dkk, 2013 menyatakan bahwa kandungan kitin pada cangkang kerang berkisar 14 – 35%.

Kitosan adalah senyawa poli-(2-amino-2-deoksi- β -(1-4)-D-glukopiranos) dengan rumus molekul $(C_6H_{11}NO_4)_n$ merupakan biopolimer yang sumbernya melimpah serta merupakan padatan amorf yang berwarna putih kekuningan dan bersifat nontoksik dan biodegradable. Kitosan tidak dapat larut dalam larutan netral atau basa tetapi larut dalam asam-asam organik. Kitosan banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang yaitu:

1. Bidang pertanian, tanaman yang diperlakukan dengan kitosan memiliki ketahanan yang baik terhadap serangan jamur.
2. Bidang kesehatan, kitosan bermanfaat dalam program diet karena kemampuannya menurunkan jumlah kolesterol, antikoagulan dalam darah serta digunakan sebagai agen antibakteri.
3. Bidang bioteknologi memanfaatkan kitosan sebagai zat yang berperan dalam imobilisasi enzim, pemisahan protein, dan regenerasi sel.
4. Industri makanan, kitosan digunakan sebagai antioksidan, pengawet alami penyerap zat warna dan pengemulsi. Kitosan juga dimanfaatkan sebagai bioadsorben/pengkhelat logam.

Mutu kitosan dipengaruhi oleh derajat deasetilasi yang merupakan salah satu karakteristik kimia yang paling penting. Derajat deasetilasi kitosan ditentukan oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi NaOH, suhu dan lama proses deasetilasinya (Prasetyo, 2004). Hasil penelitian Sinardi, 2013 pada kitin kerang hijau menggunakan NaOH 45% dengan suhu pemanasan pada 140°C diperoleh derajat deasetilasi sebesar 38,91%. Sedangkan Ramadhan dkk, 2010 menyatakan bahwa Derajat Deasetilasi kitosan sebesar 100% dari limbah cangkang udang, dengan metode Deasetilasi bertahap

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah Cangkang Kerang Darah, NaOH, HCl 1 M, NaOCl 4%, Aquadest,

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik, hot plate, 1 set alat refluks, oven, FTIR, dan alat-alat gelas yang umum digunakan dalam laboratorium

Prosedur Kerja

Persiapan

Persiapan dimulai dengan mencuci limbah cangkang kerang darah dengan air berulang kali. Cangkang dijemur dengan sampai benar-benar kering. kemudian dihaluskan dengan belender elektrik dan diayak dengan ayakan 60 mesh. Serbuk cangkang kerang darah yang lolos ayakan 60 mesh dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 6 jam.

Deproteinasi

Campuran dipanaskan pada suhu 80°C selama 1 jam. Setelah itu dinetralkan pH dengan aquadest dengan cara dicuci dan disaring. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C.

Demineralisasi

Kitin yang telah di deproteinasi selanjutnya dilakukan proses demineralisasi dengan HCl 1 M dengan perbandingan 1:15 sambil diaduk selama 3 jam. Campuran disaring dan residu dicuci dengan aquadest sampai pH netral

kemudian selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C. Proses berikutnya ialah menghilangkan mineral-mineral yang mungkin terdapat dalam cangkang kerang darah, seperti kalsium, magnesium dan fosfor. Dimineralisasi dilakukan dengan melarutkan 10 gram dari hasil deproteinasi dengan 150 ml HCl 1 M Perbandingan 1:15. Mengaduk selama 3 jam pada suhu kamar. Setelah itu mencuci larutan dengan cara dekantir menggunakan akuades sampai pH netral. Kemudian menyaring dan mengeringkan endapan dalam oven pada suhu 60°C sampai kering.

Depigmentasi

Residu kitin hasil demineralisasi dilakukan proses depigmentasi dengan NaOCl 4% (1:10). Campuran diaduk selama 1 jam. Lalu disaring kemudian dicuci dengan aquadest sampai pH netral dan disaring. Setelah itu residu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C.

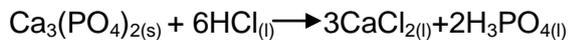
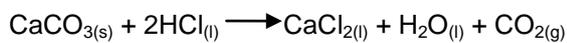
Deasetilasi

Kitin yang diperoleh dari tahapan diatas dilanjutkan dengan proses deasetilasi dengan NaOH 60% dengan perbandingan 1:15 (b/v) pada temperatur 120°C dan variasi waktu reaksi 1 x 3 jam, 2 x 3 jam, dan 3 x 3 jam. Setiap tahapan regenerasi NaOH dalam reaksi deasetilasi NaOH baru, residu hasil deasetilasi disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga pH netral. Selanjutnya hasil deasetilasi dianalisis menggunakan FTIR untuk menentukan derajat deasetilasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil isolasi kitin dari cangkang kerang darah

Isolasi kitin dari cangkang kerang darah dilakukan melalui proses deproteinasi yang merupakan proses penghilangan protein dengan menggunakan pelarut yang bersifat basa yaitu NaOH 4%. Hasil deproteinasi dilanjutkan dengan proses demineralisasi untuk penghilangan mineral yang terkandung menggunakan pelarut HCl. Menurut Arif (2006), bahwa kandungan mineral yang terdapat dalam hewan moluska yang terbanyak adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Proses demineralisasi dengan HCl akan menghasilkan reaksi sebagai berikut:

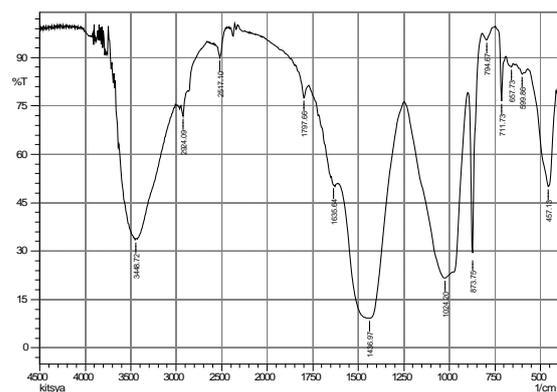


Proses demineralisasi akan menghasilkan gas CO_2 . Hal ini dapat dilihat dari terbentuknya gelembung udara selama proses berlangsung. Dalam proses depigmentasi menggunakan NaOCl terjadi perubahan warna pada kitin dari kecoklatan menjadi putih kecoklatan. Menurut Arif (2006) bahwa penambahan NaOCl akan menyebabkan senyawa karotenoid yang terdapat pada kitin akan larut sehingga terjadi perubahan warna residu dari coklat menjadi putih.

Kitosan yang diperoleh dari pengolahan kitin pada setiap penambahan NaOH di analisis dengan menggunakan

spektroskopi Infra Red Transformasi fourier (FTIR). Hasil analisis FTIR pada perlakuan 1x3 jam dengan 1kali penambahan NaOH dapat dilihat pada Gambar 1.

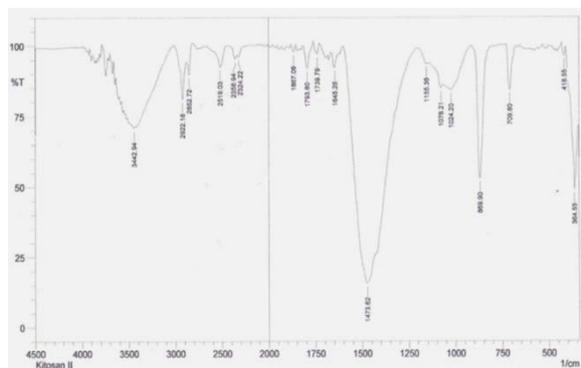
Ukuran partikel dari bahan yang digunakan akan sangat berpengaruh dalam proses ekstraksi, yang pada akhirnya akan meningkatkan jumlah lignin dan hemiselulosa yang terbebaskan. Dalam penelitian ini menggunakan jerami padi dengan ukuran partikel 60 mesh. Ekstraksi selulosa memberikan hasil seperti pada tabel berikut:



Gambar 1 Hasil analisis FTIR kitosan 1 tahap penambahan NaOH (3 jam)

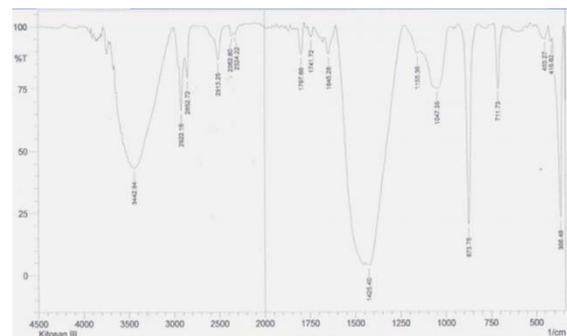
Pada Gambar 1 terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3448.72 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi OH ulur dan NH ulur. Pita serapan pada bilangan gelombang 2924.09 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi CH_2 ulur, pita serapan pada bilangan gelombang 1635.64 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus $\text{C}=\text{O}$ amida, pita serapan pada bilangan gelombang 1024.20 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dan pada pita serapan pada bilangan gelombang 873.75

cm^{-1} menunjukkan masih adanya mineral silika. Untuk hasil analisis spektroskopi infra read Pada perlakuan 2x3 jam dengan 2 kali penambahan NaOH yaitu dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2 Hasil FTIR kitosan dengan 2 tahap penambahan NaOH (6 Jam)

Pada Gambar 2 terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3442.94 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi OH ulur dan NH ulur. Pita serapan pada bilangan gelombang $2922.16 - 2852.72 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus fungsi CH_2 ulur, pita serapan pada bilangan gelombang 1645.26 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi C=O amida, pita serapan pada bilangan gelombang $1155.36 - 1024.20 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugs fungsi C-O-C, dan pita serapan pada bilangan gelombang 869.90 cm^{-1} menunjukkan masih adanya mineral silika. Dan Untuk hasil analisis spektroskopi infra read Pada perlakuan 3x3 jam dengan 3 kali penambahan NaOH yaitu dapat dilihat pada Gambar 3



Gambar 3 Hasil FTIR kitosan dengan 3 tahap penambahan NaOH (9 Jam).

Pada Gambar 3 terlihat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3442.94 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi OH ulur dan NH ulur. Pada pita serapan sedang $2922.16 - 2852.72 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus fungsi CH_2 ulur, pada pita serapan lemah 1645.26 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi C=O, pada pita serapan sedang $1155.36 - 1047.35 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus fungsi C-O-C, dan pada pita serapan kuat dengan bilangan gelombang 873.75 menunjukkan masih adanya kandungan mineral silika.

Untuk membuktikan pembacaan pita serapan bilangan gelombang pada gugus fungsi kitosan hasil analisis FTIR dapat dilihat pada Tabel 1. Dari tabel pembacaan gugs fungsi kitosan tersebut, terlihat bahwa bilangan gelombang pada gugus fungsi yang diperoleh telah sesuai dengan literatur. Pita serapan gugus fungsi OH pada kitosan tahap 1,2 dan 3 dengan bilangan gelombang secara berturut-turut yaitu $3448,72.$, $3442,94.$, dan 3442.94 terjadi pelebaran. Hal ini disebabkan karena adanya gugus fungsi

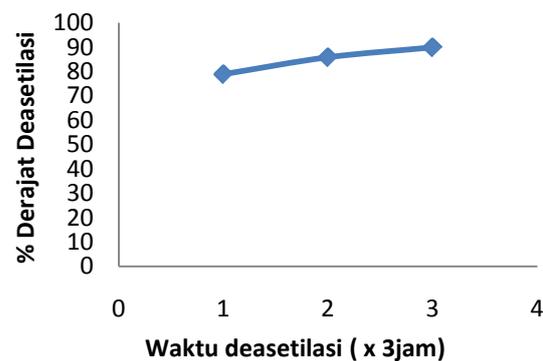
N-H yang tumpang tindih dengan O-H. Gugus fungsi C=O pada bilangan gelombang 1635,64 (kitosan 1 tahap) memiliki pita serapan sedang, yang menandakan bahwa gugus C=O amida masih banyak dibandingkan dengan kitosan tahap 2 dan 3 yang memiliki pita serapan lemah pada bilangan gelombang 1645,26. Makin lemah pita serapan C=O pada bilangan gelombang sekitaran 1640 maka gugus fungsi C=O yang terdeasetilasi semakin banyak (Wiyarsi, 2011). Kusumahningsih menyatakan bahwa N-H tekuk terdapat pada bilangan gelombang 1629,7. Tapi dalam penelitian yang dilakukan terlihat tidak nampak bilangan gelombang tersebut. Hal ini disebabkan karena terjadinya tumpang tindih dengan gugus fungsi -CH₃ amida, yang ditandai dengan pelebaran pita serapan pada bilangan gelombang 1436,97., 1473,62., 1425,40. Terbukti bahwa metode yang digunakan dapat merubah kitin menjadi kitosan

Tabel 1. Pembacaan hasil analisis FTIR untuk semua kitosan

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			
	Literatur (kusumaningsih,2004)	Kitosan hasil penelitian		
		1 tahap	2 tahap	3 tahap
-OH ulur	3452,3	3448,72	3442,94	3442,94
-C-O- ulur	1039,6	1024,20	1155,36-1024,20	1155,36-1047,35
-C-H ulur	2875,7	2924,09	2922,16-2852,72	2922,16-2852,72
-CH ₃ amida	1473,5	1436,97	1473,62	1425,40
C=O ulur	1647,1	1635,64	1645,26	1645,26
N-H tekuk	1629,7	Tidak nampak	Tidak nampak	Tidak nampak
Mineral silika	873,7	873,75	869,90	873,75

Penentuan derajat deasetilasi menggunakan alat spektroskopi FTIR. Derajat deasetilasi dihitung menggunakan metode based line (garis

dasar) menurut Domszy dan Roberts yaitu dengan mencatat puncak tertinggi dan mengukur pita dasar yang dipilih. Berdasarkan persamaan yang dikemukakan oleh Domszy dan Roberts diperoleh derajat deasetilasi untuk waktu 1x3 jam, 2x3 jam dan 3x3 jam masing-masing sebesar 79%, 85.9%, dan 89.95%.



Gambar 4. Penambahan NaOH Secara Bertahap

Dari Gambar 4 memperlihatkan bahwa makin besar penambahan NaOH maka makin besar pula kenaikan derajat deasetilasi. Hal tersebut dikarenakan semakin banyak penambahan NaOH mengakibatkan semakin banyak pula gugus hidroksil yang tersedia untuk terjadinya proses hidrolisis, sehingga memperbesar kemungkinan terjadinya eliminasi pada gugus karbonil yang disebabkan terjadinya adisi oleh hidroksil, sehingga pembentukan amina juga semakin banyak. Penambahan NaOH yang dilakukan secara bertahap akan memberikan derajat deasetilasi yang besar karena reaktifitas NaOH yang semakin efektif disetiap penambahan NaOH (Junaidi dkk, 2009). Derajat

deasetilasi maksimum diperoleh pada waktu 3x3 jam yaitu sebesar 89.95%. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Junaidi dkk (2009) derajat deasetilasi maksimum pada kitosan yang berasal dari kulit udang diperoleh sebesar 84.16% dengan waktu 3x1 jam. Dalam penelitian ini diperoleh derajat deasetilasi yang lebih besar dari penelitian sebelumnya, hal ini kemungkinan disebabkan karena waktu yang digunakan disetiap penambahan NaOH yang baru lebih lama sehingga waktu deasetilasi kitin juga semakin lama.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diperoleh dalam penelitian ini adalah:

- 1) Penambahan NaOH secara bertahap berpengaruh tidak nyata terhadap peningkatan derajat deasetilasi.
- 2) Derajat deasetilasi tertinggi diperoleh pada penambahan NaOH dengan waktu 3x3 jam sebesar 89.95%.

DAFTAR PUSTAKA

- Arif A.R., Ischaidar., Natsir Hasnah., Dali Seniwati. 2013. Isolasi Kitin dari Limbah Udang Putih (*Penaeus merguensis*) Secara Enzimatik. *Seminar Nasional Kimia*. 2013., Makassar. Hal. 10-16.
- Direktorat Jendral Perikanan Tangkap. 2012. *Statistik Perikanan Tangkap Indonesia 2011*. Jakarta: Kementrian Kelautan dan Perikanan.
- Dinas Perikanan dan Kelautan Provinsi Riau. 2012. *Statistic Perikanan Tangkap Provinsi Riau*. Pekanbaru: Dinas Kelautan dan Perikanan.
- Junaidi AB, Kartini I, Rusdiarso B. 2009. Chitosan Preparation With Multistage Deacetylation of Chitin and Investigation of its Physicochemical Properties. *Indo. J. Chem.* 9(3):369-372.
- Prasetyo, K.W. 2004. *Khitosan, Pengendali Rayap Ramah Lingkungan*. Bogor: LIPI.
- Ramadhan, L.O.A.N, Radiman CL, Wahyuningrum D, Suendo V, Ahmad LO, Valiyaavetil S. 2010. Deasetilasi Kitin Secara Bertahap Dan Pengaruhnya Terhadap Derajat Deasetilasi Serta Massa Molekul Kitosan. *Jurnal Kimia Indonesia*. 5(1):17-21.
- Sinardi, Soewondo prayatni, *Notodarmojo Suprihanto*. 2013. *Pembuatan, Karakterisasi dan Aplikasi Kitosan dari Cangkang Kerang Hijau (Mytilus Verdis Linneaus) Sebagai Koagulan Penjernih Air*. *KoNTekS* 7. 24-26 Oktober 2013, Kampus Universitas Sebelas Maret (UNS).
- Wiyarsi A dan Priyambodo E. 2011. *Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari Cangkang Udang Terhadap Efisiensi Penjerapan Logam Berat*. [Skripsi]. Yogyakarta: Jurusan Kimia FMIPA UNY.