

PEMANFAATAN LIMBAH CANGKANG UDANG SEBAGAI KITOSAN MELALUI VARIASI PADA TAHAP DEMINERALISASI DAN DEPROTEINASI

Jayanudin, Dhena Ria Barleany, Rochmadi^{**}), Wiratni^{**}), Nasihin^{*}), dan Mela Widiawati

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
Jl. Jendral Sudirman Km. 03 Cilegon – Banten
Telp : (0254) 383247

^{**})Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

^{*}Penulis korespondensi: nasihinsksi@yahoo.co.id

Abstrak

Kitosan merupakan polimer alam yang memiliki banyak manfaat di bidang industri, karena sifat-sifatnya yang tidak beracun, biodegradable dan biokompatibel, serta dapat dihasilkan dari limbah industri makanan laut salah satunya udang. Tujuan penelitian ini yaitu untuk mengetahui pengaruh konsentrasi pada tahap demineralisasi dan deproteinasi terhadap rendemen kitin serta derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh. Pembuatan kitosan dilakukan dengan tiga tahap yaitu demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi. Tahap demineralisasi dilakukan dengan penambahan HCl, dengan variasi konsentrasi 1; 1,5; dan 2 M pada temperatur 55-65^oC selama 120 menit dan pengadukan 50 rpm. Tahap deproteinasi menggunakan produk demineralisasi dengan penambahan NaOH, pada variasi konsentrasi 1; 1,5; dan 2 M dan temperatur 45-55^oC selama 120 menit dan pengadukan 50 rpm, sehingga diperoleh kitin. Tahap deasetilasi kitin dilakukan dengan penambahan NaOH 60% pada temperatur 90^oC selama 120 menit, sehingga diperoleh produk kitosan. Parameter yang diamati terhadap kitin dan kitosan meliputi rendemen dan derajat deasetilasi menggunakan FTIR.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada tahap demineralisasi, konsentrasi HCl yang optimum pada konsentrasi 2M dengan rendemen 55,2% dan pada tahap deproteinasi diperoleh rendemen sebesar 62,7% dengan NaOH 1M. Derajat deasetilasi tertinggi sebesar 97,8% pada penelitian ini diperoleh saat penggunaan konsentrasi HCl 1M pada tahap demineralisasi dan konsentrasi NaOH 1 M pada tahap deproteinasi.

Kata kunci: *kitosan, derajat deasetilasi, demineralisasi, dan deproteinasi*

PENDAHULUAN

Kitosan merupakan padatan amorf berwarna putih dengan struktur kristal tetap dari bentuk awal *kitin* murni, memiliki sifat biologi dan mekanik yang tinggi diantaranya adalah *biorenewable*, *biodegradable*, dan *biofungsional*. Kitosan mempunyai rantai yang lebih pendek daripada rantai *khitin* (Rokhati, 2006). Kitosan adalah hasil proses deasetilasi dari senyawa *kitin* yang banyak terdapat dalam kulit luar hewan golongan *Crustaceae* seperti udang dan kepiting (Hargono dan Sumantri, 2008). *Kitin* (C₈H₁₃NO₅) merupakan biopolimer dari unit *N-asetil-D-glukosamin* yang saling berikatan dengan ikatan β(1→4). Di alam, *kitin* merupakan senyawa yang tidak berdiri sendiri tetapi bergabung dengan senyawa lain. Pada *Crustacea*, *kitin* bergabung dengan protein, garam anorganik (CaCO₃), dan pigmen (Trimulyadi dan Sunami, 2007).

Secara umum proses pembuatan kitosan meliputi 3 tahap, yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Proses deproteinasi bertujuan mengurangi kadar protein dengan menggunakan larutan alkali encer dan pemanasan yang cukup. Proses demineralisasi dimaksudkan untuk mengurangi kadar mineral (CaCO₃) dengan menggunakan asam konsentrasi rendah untuk mendapatkan *kitin*, sedangkan proses deasetilasi bertujuan menghilangkan gugus asetil dari *kitin* melalui pemanasan dalam larutan alkali kuat dengan konsentrasi tinggi (Hargono dan Sumantri, 2008). Proses deasetilasi dengan menggunakan alkali pada suhu tinggi akan menyebabkan terlepasnya gugus asetil (CH₃CHO) dari molekul *kitin*. Gugus amida pada *kitin* akan berikatan dengan gugus hidrogen yang bermuatan positif sehingga membentuk gugus amina bebas –NH₂. Pada sebuah

penelitian (Puspawati dan Simpen, 2010) menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk deasetilasi kitin dari kulit udang pada suhu 120°C selama 4 jam, dicapai dengan menggunakan NaOH 60% yang menghasilkan kitosan dengan rendemen dan derajat deasetilasi tertinggi yaitu 54,90% dan 88,04%.

Manfaat kitin dan kitosan di berbagai bidang industri modern cukup banyak, diantaranya dalam industri farmasi, biokimia, bioteknologi, biomedikal, pangan, gizi, kertas, tekstil, pertanian, kosmetik, dan kesehatan. Kitosan juga dapat dijadikan bahan baku pembuatan membran, dan dapat dijadikan sebagai penyalut mikrokapsul (Herdini, dkk., 2010).

BAHAN DAN METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini yaitu limbah kulit udang yang diperoleh dari limbah rumah makan di kawasan Anyer-Merak-Cilegon, Banten. Bahan untuk proses produksi kitosan terdiri dari asam klorida (HCl), natrium hidroksida (NaOH) dan *aquadest*.

METODE PENELITIAN

Penyiapan sampel

Limbah cangkang udang dibersihkan, kemudian dicuci dengan air agar kotoran yang melekat hilang, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 110-120°C selama kurang lebih satu jam. Setelah kering digiling dan diayak menggunakan ayakan 2 mm sehingga diperoleh serbuk dengan ukuran partikel yang lebih kecil dari 2 mm. Hasil ayakan digunakan sebagai sampel.

Ekstraksi kitin dari kulit udang menggunakan kondisi optimum

a. Penghilangan Mineral (Demineralisasi)

Sebanyak 110 g serbuk cangkang udang dimasukkan ke dalam gelas beaker 2 L dan ditambahkan dengan HCl (1, 1,5 dan 2) M dengan perbandingan 1:15 (b/v) antara sampel dengan pelarut. Campuran dipanaskan pada suhu 55-65°C selama 120 menit dan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* pada 50 rpm, kemudian dilanjutkan dengan penyaringan. Padatan yang diperoleh dicuci dengan *aquadest* untuk menghilangkan HCl yang tersisa. Selanjutnya padatan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 100°C selama 60 menit sehingga diperoleh serbuk cangkang udang tanpa mineral.

b. Penghilangan Protein (Deproteinasi)

Serbuk udang kering bebas mineral sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam gelas beaker dan ditambahkan dengan larutan NaOH (1, 1,5 dan 2) M dengan perbandingan 1:10 (b/v) antara sampel dengan pelarut. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 45-55°C selama 120 menit dengan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* pada 50 rpm. Selanjutnya padatan disaring dan didinginkan sehingga diperoleh kitin, kemudian dicuci dengan *aquadest* sampai pH netral.

c. Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Kitin yang diperoleh sebanyak 5 g, kemudian dideasetilasi dengan menambahkan NaOH pekat dengan konsentrasi 60% pada tiap bagian kitin dengan perbandingan 1:20 (b/v) antara kitin dengan pelarut. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 90°C selama 120 menit. Hasil berupa *slurry* disaring, kemudian dicuci dengan *aquadest* sampai pH netral lalu dikeringkan, sehingga terbentuk kitosan. Kitosan yang terbentuk kemudian ditimbang hingga diperoleh berat konstan, lalu dihitung rendemennya. Pengujian yang dilakukan terhadap produk kitosan adalah karakterisasi dengan FTIR untuk ditentukan derajat deasetilasinya.

Penentuan Rendemen

Rendemen dihitung berdasarkan perbandingan antara berat kitin dengan berat limbah rajungan menggunakan persamaan (1).

$$\text{Rendemen} = (\text{Berat Hasil/Berat Limbah Udang}) \times 100\% \quad (1)$$

Penentuan Derajat Deasetilasi

Parameter hasil dari penelitian ini akan dilakukan pengujian yang berupa karakterisasi kitosan dengan menggunakan alat *Spektrofotometer Fourier Transform Inframerah* (FTIR). Data yang diperoleh berupa absorbansi kemudian disubstitusikan ke dalam persamaan (2) untuk mendapatkan derajat deasetilasi kitin dan kitosan.

$$\text{DD} = 100 - \left[\left(\frac{A_{1654,6}}{A_{3441,2}} \right) \times 100 \right] / 1,33 \quad (2)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

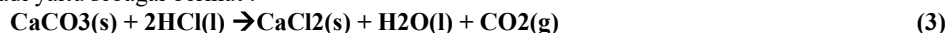
Isolasi kitin dari cangkang udang

Hasil perhitungan rendemen dari tahap deproteinasi serta demineralisasi terhadap senyawa kitin yang dihasilkan dari beberapa sampel ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rendemen hasil penelitian

sampel (g)	HCl (M)	hasil demineralisasi (g)	rendemen (%)	massa (gr)	NaOH (M)	kitin (g)	Rendemen kitin (%)
110	1	32,96	29,96	10	1	5,25	52,5
					1,5	5,75	57,5
					2	5,53	55,3
	1,5	43,7	39,73		1	6,27	62,7
					1,5	4,96	49,6
					2	3,85	38,5
	2	55,2	50,18		1	3,8	38
					1,5	4,49	44,9
					2	5,25	52,5

Hasil isolasi kitin dari kulit udang menghasilkan rendemen di atas 35%, ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Puspawati dan Simpen (2010), yaitu rendemen kitin dari kulit udang sebesar 35,17%. Berdasarkan data pada tabel 1. Rendemen yang diperoleh berbeda-beda, hal ini terjadi karena gas CO₂ yang menguap dalam bentuk gelembung udara yang terbentuk pada saat penambahan HCl kedalam sampel berbeda-beda. Terjadinya proses pemisahan mineral ditunjukkan dengan terbentuknya gas CO₂ berupa gelembung udara ketika larutan HCl ditambahkan kedalam sampel (Hendry, 2008), sehingga penambahan larutan HCl dilakukan bertahap agar sampel tidak meluap. Penambahan larutan HCl yang bertahap menyebabkan gas CO₂ yang terbentuk berbeda-beda, sehingga rendemen kitin yang diperoleh juga memiliki nilai yang fluktuatif. Reaksi yang terjadi yaitu sebagai berikut :



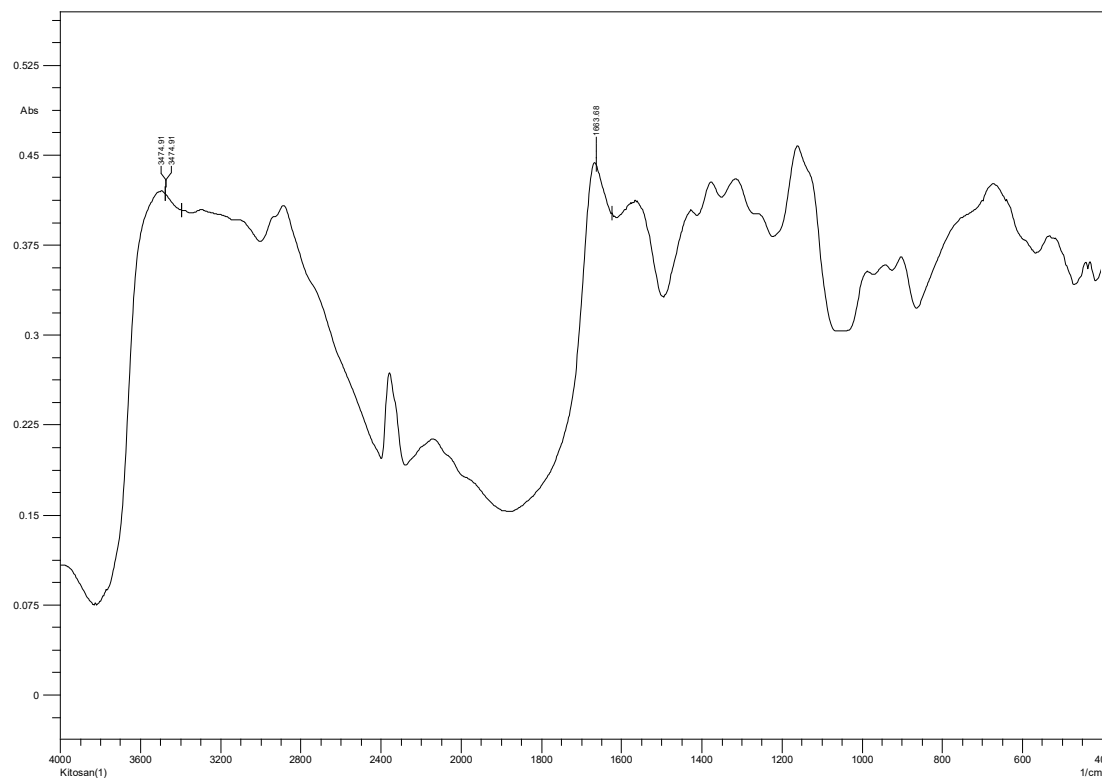
Pada penelitian Puspawati dan Simpen (2010), rendemen yang diperoleh hanya sebesar 35,17%. Hal ini disebabkan karena pada proses demineralisasi menggunakan HCl 1,5 M selama 4 jam pada suhu 70-80^oC. Lamanya waktu dan tingginya suhu operasi menyebabkan ada beberapa kitin yang ikut terbawa ketika proses penghilangan mineral sehingga dapat mempengaruhi nilai rendemen. Sementara pada penelitian ini, demineralisasi menggunakan konsentrasi HCl 1, 1,5, 2 M, selama 2 jam pada suhu 55-65 °C. Pada penelitian ini, tahap demineralisasi dilakukan terlebih dahulu kemudian dilanjutkan dengan tahap deproteinasi. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang menyatakan bahwa isolasi kitin melalui tahap demineralisasi-deproteinasi menghasilkan rendemen yang lebih banyak dibandingkan dengan tahap isolasi deproteinasi-demineralisasi (Alamsyah, 2007). Hal ini dikarenakan mineral membentuk *shield* (pelindung) yang keras pada kulit udang dan cangkang kepiting. Pada umumnya mineral lebih keras dibandingkan protein, sehingga dengan menghilangkan mineral terlebih dahulu, pada tahap deproteinasi basa dapat lebih optimal menghilangkan protein, karena pelindung yang terbuat dari mineral telah hilang (Puspawati dan Simpen, 2010). Pada penelitian ini diperoleh rendemen paling tinggi yaitu pada konsentrasi HCl 2M, sebesar 55,2% untuk tahap demineralisasi. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi HCl 2M lebih efektif dibandingkan dengan konsentrasi 1M, dan 1,5M. Sedangkan pada konsentrasi NaOH 1M untuk tahap deproteinasi diperoleh rendemen paling tinggi yaitu sebesar 62,7%.

Kitin yang diperoleh dari hasil deproteinasi cangkang udang, kemudian dideasetilasi untuk menghilangkan gugus asetil yang masih ada pada kitin dengan menambahkan NaOH pekat 60% pada tiap bagian kitin dengan perbandingan 1:20 (b/v) antara kitin dengan pelarut. Kondisi ini digunakan karena struktur sel-sel kitin yang tebal dan kuatnya ikatan hidrogen intramolekul antara atom hidrogen pada gugus amin dan atom oksigen pada gugus karbonil. Proses deasetilasi dalam basa kuat panas menyebabkan hilangnya gugus asetil pada kitin melalui pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asetil dengan nitrogen pada gugus amin (Puspawati dan Simpen, 2010). Kitosan yang diperoleh kemudian dianalisa dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus utama yang ada pada kitosan, sehingga dapat diketahui nilai derajat deasetilasi kitosan. Hasil perhitungan rendemen, derajat deasetilasi serta tekstur kitosan dari variasi konsentrasi HCl dan NaOH, pada tahap demineralisasi dan deproteinasi ditampilkan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Rendemen, dan derajat deasetilasi, kitosan dari kulit udang hasil optimasi konsentrasi HCl dan NaOH pada proses demineralisasi dan deproteinasi

Asal Sampel	Sampel (g)	Kitosan (g)	Rendmen Kitosan (%)	Derajat Deasetilasi Kitosan (%)
HCl 1M, NaOH 1M	5	3,45	69	97,867
HCl 1M, NaOH 1,5M	5	3,4	68	73,165
HCl 1M, NaOH 2M	5	3,48	69,6	79,516
HCl 1,5M, NaOH 1M	5	3,81	76,2	96,67
HCl 1,5M, NaOH 1,5M	5	4,15	83	95,3
HCl 1,5M, NaOH 2M	5	4,28	85,6	96,08
HCl 2M, NaOH 1M	5	4,26	85,2	94,79
HCl 2M, NaOH 1,5M	5	4,89	97,8	60,31
HCl 2M, NaOH 2M	5	3,59	71,8	95,25

Hasil optimasi demineralisasi dan deproteinasi kitin menjadi kitosan berdasarkan variasi konsentrasi HCl, dan NaOH, menunjukkan bahwa pada kitin dengan konsentrasi HCl 2M, dan NaOH 1,5M, menghasilkan rendemen paling tinggi yaitu sebesar 97,8 dengan derajat deasetilasi sebesar 60,31%. Sementara pada konsentrasi HCl 1M, dan NaOH 1M, menghasilkan derajat deasetilasi yang paling tinggi yaitu sebesar 97,867% dengan rendemen sebesar 69%. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi HCl 1M dan NaOH 1M, lebih efektif dibandingkan dengan konsentrasi yang lainnya. Pengaruh konsentrasi HCl dan NaOH dapat mempengaruhi nilai derajat deasetilasi kitosan karena mineral dan protein yang terkandung dalam cangkang udang, jika sudah dihilangkan maka proses pemutusan gugus asetil untuk membentuk kitosan mudah untuk terbentuk sehingga menghasilkan derajat deasetilasi yang fluktuatif seperti yang ditampilkan pada Tabel 2.



Gambar 1. Spektrum FTIR untuk kitosan dengan konsentrasi HCL 1M, dan NaOH 1M untuk tahap demineralisasi dan deproeinasi.

Kitosan cangkang udang dianalisa dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui apakah kitin telah mengalami transformasi menjadi kitosan, yaitu dapat dilihat dari gugus fungsi utamanya yang ditampilkan seperti pada Gambar 1. Spektra FTIR memperlihatkan pada serapan yang muncul pada kitosan cangkang udang $3474,91\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi OH.

Semua kitosan yang diperoleh dari optimasi demineralisasi dan deproteinasi kitin dari cangkang udang memiliki rendemen tertinggi 97,8% dan terkecil yaitu sebesar 68%. Sedangkan untuk derajat deasetilasi tertinggi 97,867% dan terkecil yaitu sebesar 60,31%. Produk kitosan pasaran umumnya memiliki derajat deasetilasi antara 70-90%. Berdasarkan besar derajat deasetilasi nya, kitosan hasil penelitian ini sudah memenuhi standar kitosan yang ada dipasaran.

KESIMPULAN

1. Konsentrasi HCl 2M merupakan konsentrasi optimum pada proses demineralisasi pada suhu 55-65 °C selama 2 jam dan menghasilkan rendemen sebesar 55,2%
2. Konsentrasi NaOH 1M merupakan konsentrasi optimum pada proses deproteinasi pada suhu 45-55 °C selama 2 jam dan menghasilkan rendemen sebesar 62,7%
3. Derajat deasetilasi tertinggi diperoleh pada proses demineralisasi dengan konsentrasi HCl 1M dan deproteinasi dengan NaOH konsentrasi 1M, dengan derajat deasetilasi sebesar 97,867% dan suhu 90°C selama 2 jam.

DAFTAR PUSTAKA

- Alamsyah, R., 2007, *Pengolahan Kitosan Larut dalam Air dari Kulit Udang sebagai Bahan Baku Industri*, <http://www.bbja.go.id/ringkasan.pdf>, 03 Januari 2013
- Hargono, A., dan Sumantri I., 2008, *Pembuatan Kitosan Dari Limbah Cangkang Udang Serta Aplikasinya Dalam Mereduksi Kolesterol Lemak Kambing*. Teknik kimia undip : Jurnal reaktor.
- Hendry, J., 2008, *Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (Portunus pelagious) secara Enzimatik dengan menggunakan Bakteri Pseudomonas aeruginosa untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya*, <http://www.fmipa.unila.ac.id/prosiding2008>., 30 Januari 2013
- Herdini, L. K. Darusman, P. Sugita, 2010, *Disolusi mikroenkapsulasi kurkumin tersalut gel Kitosan-alginat glutaraldehid*. Jurnal Makara Seri Sains (to published).
- Puspawati, N., M., dan Simpen, I., N., 2010. *Optimasi deasetilasi kitin dari kulit udang dan cangkang kepiting limbah restoran seafood menjadi kitosan melalui variasi konsentrasi NaOH*. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana: Jurnal Kimia 4
- Rokhati, N., 2006, *Pengaruh Derajat Deasetilasi Kitosan Dari Kulit Udang Terhadap Aplikasinya Sebagai Pengawet Makanan*. Teknik Kimia UNDIP: Jurnal Reaktor.
- Trimulyadi, R. G. & Sunarni, A., 2007, *Karakteristik hidrogel polivinilAlkohol-kitosan hasil iradiasi sinar gamma*. Jakarta : BATAN.