

PROSEDING

SEMINAR NASIONAL BASIC SCIENCE III

Tema:

*Kontribusi Sains untuk Pengembangan Pendidikan,
Biodiversitas dan Mitigasi Bencana pada Daerah Kepulauan*



Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Pattimura

Ambon 2010

ISBN : 978-602-97522-0-5

PROSEDING

SEMINAR NASIONAL BASIC SCIENCE II

Kontribusi Sains Untuk Pengembangan Pendidikan,
Biodiversitas dan Mitigasi Bencana
Pada Daerah Kepulauan



SCIENTIFIC COMMITTEE:

Prof. H.J. Sohilait, MS
Prof. Dr. Th. Pentury, M.Si
Dr. J.A. Rupilu, SU
Drs. A. Bandjar, M.Sc
Dr.Ir. Robert Hutagalung, M.Si

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS PATTIMURA
AMBON, 2010**

KITOSAN BERDERAJAT DEASETILASI TINGGI: PROSES DAN KARAKTERISASI

Matheis F.J.D.P. Tanasale

*Jurusan Kimia FMIPA Universitas Pattimura, Jl. Ir. M. Putuhena, Poka, Ambon***ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian untuk mempelajari preparasi kitosan berderajat deasetilasi tinggi. Kitosan diperoleh melalui proses deasetilasi kitin komersial menggunakan NaBH_4 memiliki derajat deasetilasi 97,03% berdasarkan metode spektrofotometri UV-Vis dan bobot molekul sebesar $4,92 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ berdasarkan metode viskometri.

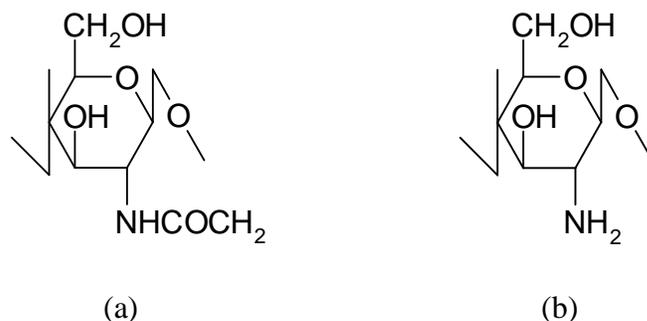
Kata kunci: Kitosan, derajat deasetilasi, natrium borohidrat

PENDAHULUAN

Kitin merupakan polimer alami (biopolimer) yang terbesar setelah selulosa, banyak terkandung pada limbah hasil laut, khususnya golongan udang, kepiting, ketam, dan kerang. Selain itu, kitin juga ada di dalam dinding sel cendawan dan kutikula golongan serangga (Austin *et al.*, 1981). Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui reaksi kimia ataupun biokimia dengan menggunakan enzim kitin deasetilase yang telah berhasil dimurnikan dan dikarakterisasi dari beberapa cendawan (Rukayadi, 2002). Struktur unit ulang kitin dan kitosan dapat dilihat pada Gambar 1.

Konversi kitin menjadi kitosan atau sering disebut sebagai deasetilasi kitin lebih sering dilakukan secara kimia dengan menggunakan basa kuat pekat panas. Karakteristik penting kitosan hasil deasetilasi yang berupa derajat deasetilasi (DD) dan bobot molekul (BM) sangat tergantung pada kondisi proses deasetilasi yaitu konsentrasi basa, perbandingan basa dan kitin, lama pemanasan serta suhu pemanasan. Secara teoritis, makin tinggi konsentrasi basa dan pemanasan, makin tinggi derajat deasetilasi. Akan tetapi, bobot molekulnya akan kecil karena polimer yang terbentuk akan terdegradasi menjadi polimer yang berbobot molekul yang lebih kecil lagi. Gyliene *et al.* (2003) dan Paulino *et al.* (2006) telah menggunakan penambahan NaBH_4 pada proses deasetilasi untuk mendapatkan kitosan yang berderajat deasetilasi tinggi dan bobot molekul yang besar jika dibandingkan dengan yang tanpa penambahan NaBH_4 .

2 Juli 2010



Gambar 1. Struktur unit ulang (a) kitin dan (b) kitosan

Penelitian ini bertujuan untuk membuat kitosan yang berderajat deasetilasi tinggi dari kitin komersial serta menentukan derajat deasetilasi dan bobot molekulnya.

METODE PENELITIAN

Secara garis besar, penelitian ini terdiri dari 2 tahap yaitu proses deasetilasi kitin menjadi kitosan berdasarkan metode Glyliene (2003) yang sudah dimodifikasi, dan karakterisasi kitosan yang berupa derajat deasetilasi (Liu *et al.*, 2006) dan bobot molekul.

Deasetilasi Kitin

Sebanyak kitin 25 g/L dicampur dengan NaOH 150 g/L dan NaBH₄ 0,75 g/L. Kemudian dipanaskan selama 2 jam pada 110°C. Selanjutnya disaring, dicuci, dan dinetralkan dengan larutan HCl 1 M. Residu yang dihasilkan dikeringkan, ditentukan karakteristik gugus fungsi dengan spektrofotometri FTIR dan ditentukan derajat deasetilasi dengan metode spektrofotometri UV-Vis serta bobot molekul dengan metode viskometri.

Penentuan Derajat Deasetilasi

Sebanyak 4,0 mg kitosan yang telah dihasilkan dilarutkan dalam 50 mL larutan HCl dan dicatat absorbans dengan spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1600 pada panjang gelombang 201 nm. Derajat asetilasi (DA) kitosan hasil deasetilasi dan derajat deasetilasi (DD) ditentukan berdasarkan Persamaan (1) dan Persamaan (2) (Liu *et al.*, 2006)

2 Juli 2010

$$DA = \frac{161,1AV - 0,0128M}{3,3615M - 42,1AV} \quad \dots (1)$$

$$DD = (1 - DA)100\% \quad \dots (2)$$

dengan A adalah absorbans, V adalah volume larutan dan M adalah bobot kitosan.

Penentuan Bobot Molekul

Beberapa seri larutan kitosan dengan konsentrasi antara 0,001 – 0,005% dalam HCl 0,02 M disiapkan kemudian ditentukan waktu alirnya dalam viskometer Ostwald dengan t_0 adalah waktu alir pelarut. Selanjutnya ditentukan viskositas relatif (η_{rel}) berdasarkan Persamaan 3, viskositas spesifik (η_{sp}) berdasarkan Persamaan 4, viskositas reduksi (η_{red}) berdasarkan Persamaan 5, dan viskositas intrinsik ($[\eta]$) berdasarkan Persamaan 6. Bobot molekul berdasarkan viskositas dapat ditentukan dengan menggunakan Persamaan Mark-Houwink (Persamaan 7) dengan nilai $a = 0,72$ dan $K = 5,48 \times 10^{-4}$ untuk sistem larutan kitosan dalam HCl 0,02 M.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \dots (3)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{rel} - 1 \quad \dots (4)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \dots (5)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \dots (6)$$

$$[\eta] = KM^a \quad \text{atau} \quad \log[\eta] = \log K + a \log M \quad \dots (7)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Deasetilasi Kitin

Proses deasetilasi kitin dilakukan pada suasana sangat basa dan suhu yang tinggi. Kondisi ini diperlukan karena struktur kitin sangat tebal dan kuatnya ikatan hidrogen antara atom nitrogen dan gugus karboksilat pada unit ulang berikutnya. Akan tetapi, jika suhunya terlalu tinggi dan waktu pemanasan yang sangat lama akan mengakibatkan depolimerisasi kitosan yang memiliki bobot molekul yang lebih kecil. Untuk mencegah proses depolimerisasi tersebut maka

2 Juli 2010

dibutuhkan suatu aditif yang mampu untuk mencegah ataupun mengurangi proses tersebut. Pada penelitian ini, senyawa NaBH_4 yang merupakan suatu reduktor digunakan untuk mendapatkan kitosan hasil deasetilasi kitin yang berderajat deasetilasi (DD) yang tinggi dan bobot molekul (BM) yang tinggi pula. Rendemen proses deasetilasi kitin pada beberapa kondisi dapat dilihat pada Tabel 1. Produk deasetilasi kitin terbanyak adalah K2 yang merupakan kitin terdeasetilasi pada kondisi basa pekat panas yang ditambahkan dengan NaBH_4 . Pada kondisi tersebut, NaBH_4 dapat mencegah degradasi produk lebih lanjut sehingga kitin terdeasetilasi yang telah dihasilkan tidak mudah larut dalam air. Hasil ini didukung juga oleh hasil karakteristik produk K2 yang memiliki bobot molekul terbesar (Tabel 3) sebagaimana yang akan dibahas berikutnya.

Tabel 1. Bobot dan Rendemen Kitosan Hasil Deasetilasi Kitin Beberapa Kondisi.

Parameter	Kitin Terdeasetilasi ^{*)}			
	K1	K2	K3	K4
Bobot (g)	19,08	20,78	16,40	17,45
Rendemen (%)	76,32	79,22	67,28	69,80

^{*)}Keterangan: K1 = kitin terdeasetilasi dengan kondisi deasetilasi pada NaOH 150 g/L dan pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K2 = kitin terdeasetilasi dengan kondisi deasetilasi pada NaOH 150 g/L dan NaBH_4 0,75 g/L serta pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K3 = kondisi sama dengan K1 dan diulang 2 kali; K4 = kondisi sama dengan K2 dan diulang 2 kali

Pada kondisi K3 dan K4 yang merupakan proses deasetilasi kitin yang dilakukan dua kali sesuai kondisi K1 dan K2 didapatkan bahwa rendemen kitin terdeasetilasi yang dihasilkan semakin sedikit. Hal ini menunjukkan bahwa jika kondisi deasetilasi diulang maka kemungkinan akan banyak menghasilkan kitin terdeasetilasi yang mudah larut dalam air atau semakin banyak kitin terdeasetilasi yang terdegradasi.

Identifikasi Kitosan Berdasarkan Spektra FTIR

Untuk menunjukkan bahwa proses deasetilasi kitin telah menghasilkan kitosan maka dilakukan pengujian gugus fungsi dengan spektrofotometri FTIR. Hasil identifikasi gugus fungsi terhadap kitin menunjukkan beberapa serapan. Serapan khas yang muncul pada spektra FTIR kitin adalah pada 3474 cm^{-1} (lebar) yang merupakan serapan dari gugus hidroksi (OH), serapan pada 1655 cm^{-1} yang adalah vibrasi *stretching* karbonil (C=O) yang merupakan gugus amida I, dan serapan pada 1556 cm^{-1} yang adalah vibrasi *bending* -NH- (amida II). Sedangkan

2 Juli 2010

untuk produk deasetilasi (K1 – K4) menunjukkan bahwa puncak-puncak serapan tersebut telah bergeser. Serapan pada gugus hidroksi telah bergeser dari 3474 cm^{-1} menjadi 3610 sampai 3641 cm^{-1} , gugus amida I dari 1655 cm^{-1} menjadi 1665 sampai 1692 cm^{-1} , dan gugus amida II dari 1556 cm^{-1} menjadi 1560 sampai 1584 cm^{-1} . Serapan-serapan gugus fungsi yang lain dapat dilihat pada Tabel 2. Hasil ini menunjukkan bahwa kitin telah terdeasetilasi menjadi kitosan. Untuk mengetahui seberapa besar perubahan kitin menjadi kitosan digunakan derajat deasetilasi yang dapat ditentukan dengan metode spektrofotometri UV-Vis.

Derajat Deasetilasi dan Bobot Molekul Kitosan

Kasaai (2009) dalam ulasannya menjelaskan bahwa secara umum ada 3 metode untuk menentukan derajat deasetilasi kitosan yaitu metode spektroskopi, metode konvensional, dan metode destruktif. Metode spektroskopi memiliki beberapa keunggulan jika dibandingkan dengan kedua metode lainnya. Salah satu metode spektroskopi yang memiliki sensitivitas yang tinggi adalah metode spektrofotometri UV. Menurut Liu *et al.* (2006), kitosan memiliki dua gugus kromofor jauh yaitu N-asetil glukosamin dan glukosamin sehingga dimungkinkan untuk dianalisis absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 201 nm yang selanjutnya dapat menentukan derajat deasetilasinya menggunakan Persamaan (1) dan (2).

Tabel 2. Identifikasi Gugus Fungsi Kitin dan Produk Deasetilasinya

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})				
	Kitin	K1 ^{*)}	K2 ^{*)}	K3 ^{*)}	K4 ^{*)}
-C-O-	1153-1029	1072-1149	1154-1261	1147-1253	1252-1257
CH ₃ -	1375-1317	1311-1380	1320-1379	1323-1379	1360-1379
-CH ₂ -	1471-1417	1425	1421	1422-1483	1438
-NH _(bending)	1556	1579	1560	1584	1584
-C=O	1655	1665	1676	1678	1692
-C-H Alifatik	2928-2889	2874-2952	2880-2947	2834-2955	2880-2952
-OH	3474	3621	3610	3641	3632

^{*)}Keterangan: K1 = kitin terdeasetilasi dengan kondisi deasetilasi pada NaOH 150 g/L dan pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K2 = kitin terdeasetilasi dengan kondisi deasetilasi pada NaOH 150 g/L dan NaBH_4 0,75 g/L serta pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K3 = kondisi sama dengan K1 dan diulang 2 kali; K4 = kondisi sama dengan K2 dan diulang 2 kali

Hasil penelitian terhadap derajat deasetilasi kitosan hasil deasetilasi kitin ditampilkan pada Tabel 34. Derajat deasetilasi tertinggi diperoleh pada kitosan K2 yang diperoleh dari

2 Juli 2010

proses deasetilasi yang ditambahkan dengan NaBH_4 yaitu sebesar 97,03%. Hal ini disebabkan oleh kemampuan NaBH_4 untuk mempermudah lepasnya gugus asetil oleh hidrolisis basa pekat panas atau dapat dikatakan sebagai pelindung karena NaBH_4 berfungsi sebagai reduktor yang menyumbang ion H^+ pada proses tersebut. Akan tetapi, jika proses tersebut diulang dua kali dengan kondisi yang sama maka nilai DD akan kembali turun. Hal ini ditunjukkan pada kitosan K4 yang nilai DD menjadi 90,90% yang memberi indikasi bahwa kemampuan NaBH_4 memiliki keterbatasan untuk mempermudah proses deasetilasi kitin.

Walaupun demikian, nilai-nilai DD yang diperoleh pada penelitian ini menunjukkan nilai DD yang lebih tinggi jika dibandingkan nilai DD yang diperoleh pada penelitian kelompok kami sebelumnya yang menentukan DD dengan metode *base line* berdasarkan spektra FTIR. Tanasale (2008) dan Fransina dan Tanasale (2007) melaporkan nilai DD untuk kitosan yang dihasilkan dari proses deasetilasi kitin komersial sebesar 80,11%. Ini sesuai dengan apa yang dikemukakan bahwa metode spektrofotometri UV lebih sensitif jika dibandingkan dengan metode spektrofotometri IR (Kasaai, 2009).

Tabel 3. Bobot Molekul (BM) dan Derajat Deasetilasi (DD) Kitosan Hasil Deasetilasi Kitin Beberapa Kondisi.

Parameter	Kitosan ^{*)}			
	K1	K2	K3	K4
BM x 10^{-6} g mol ⁻¹)	4,71	4,92	1,09	5,07
DD (%)	96,40	97,03	96,00	90,90

^{*)}Keterangan: K1 = kitosan hasil deasetilasi kitin dengan NaOH 150 g/L dan pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K2 = kitosan hasil deasetilasi kitin dengan NaOH 150 g/L dan NaBH_4 0,75 g/L serta pemanasan pada 110°C selama 2 jam; K3 = kondisi sama dengan K1 dan diulang 2 kali; K4 = kondisi sama dengan K2 dan diulang 2 kali

Peran NaBH_4 dalam proses deasetilasi kitin juga diperlihatkan pada hasil bobot molekul kitosan K2 yang lebih tinggi dari K1 karena NaBH_4 juga berfungsi sebagai pelindung pada ikatan glikosida antar unit ulang pada kitosan sehingga mencegah proses depolimerisasi atau degradasi kitosan lebih lanjut akibat proses deasetilasi pada suhu tinggi dan waktu pemanasan yang lebih lama. Bobot molekul kitosan juga mengalami penurunan jika proses deasetilasi diulang dua kali pada kondisi yang sama. Hal ini berarti bahwa NaBH_4 memiliki keterbatasan untuk melindungi kitosan agar tidak terdegradasi lebih lanjut.

2 Juli 2010

Berdasarkan nilai DD dan BM kitosan maka kitosan K2 merupakan produk kitosan berderajat deasetilasi tinggi karena memiliki DD 97,03% dan BM $4,92 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Universitas Pattimura, Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai penelitian ini berupa Hibah Penelitian Strategis Nasional sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Pekerjaan Hibah Penelitian Strategis Nasional Tahun Anggaran 2009 Nomor: 02/H13/SPPP-HP/2009 Tanggal 18 April 2009

DAFTAR PUSTAKA

- Austin, P.R., Brine, C.J., Castle, J.E., & Zikakis, J.P. 1981. Chitin: new facets of research. *Science*, 212, 749 – 753
- Fransina, E.G. & Tanasale, M.F.J.D.P. 2007. Studi kinetika adsorpsi biru metilena pada kitin dan kitosan. *Jurnal Sains MIPA*, Vol 13 (3), Hal 171-176
- Gyliene, O., Razmute, I., Tarozaitė, & Nivinskiene, O. 2003. Chemical composition and sorption properties of chitosan produced from fly larva shells. *Chemija* (Vilnius), T. 14 Nr. 3, 121 - 127
- Kasaai, M.R. 2009. Various methods for determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan: a review. *J. Agric. Food Chem.* 57, 1667–1676
- Liu, D., Wei, Y., Yao, P., Y. & Jiang, L. 2006. Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards. *Carbohydrate Research*, 341, 782 -785
- Paulino, A.T., Simionato, J.I., Gracia, J.C., & Nozaki, J. 2006. Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydrate Polymers*, 64, 198-103
- Rukayadi, Y. 2002. Kitin deasetilase dan pemanfaatannya. *Hayati*, 9, 130 – 134
- Tanasale, M.F.J.D.P. 2008. Kinetika adsorpsi zat warna tartrazina pada kitin dan kitosan. *Prosiding Seminar Nasional Kimia XVII*, Jurusan Kimia FMIPA UGM