

PEMANFAATAN KULIT UDANG UNTUK PEMBUATAN KITOSAN DAN GLUKOSAMIN

Muhammad Hanafi¹⁾, Syahrul Aiman¹⁾, Efrina D.²⁾, B. Suwandi³⁾

1) Puslitbang Kimia Terapan (P3KT) - LIPI Kawasan PUSPIPTEK, Serpong 15314

2) Teknik Kimia Fakultas Teknik Industri - Institut Teknologi Indonesia, Serpong

3) PT. Eksindo Jaya Terang Mustika, Jl. Pisangan Lama 1/7 Jakarta 13230

INTISARI

Kulit udang sebagai hasil samping produksi udang beku belum banyak dimanfaatkan dalam bidang kimia atau farmasi. Kulit udang mempunyai kandungan kalsium karbonat, protein dan kitin sebagai komponen utama. Melalui proses dekalsinasi dengan menggunakan larutan asam (1 – 2 N) dan deproteinasi dengan menggunakan larutan basa (3 – 4 N) dihasilkan kitin. Deasetilasi terhadap kitin dengan menggunakan larutan basa 50% berlebih dihasilkan kitosan. Pada penelitian pendahuluan menunjukkan bahwa kadar air (< 10 %) dan abu (< 2 %) dari kitosan yang dihasilkan sesuai dengan standar. Berdasarkan hasil percobaan tersebut diperoleh kondisi optimum didapatkan sebagai larutan 1 N HCl, (1:10), larutan basa 3 N NaOH (1:6) dan larutan 50% NaOH (1:5) dihasilkan kitosan sekitar 12,61% dengan nilai derajat deasetilasi lebih dari 70% (menggunakan metoda spektrum FTIR). Hidrolisis dari kitin atau kitosan dengan menggunakan asam klorida berlebih dapat menghasilkan glukosamin sekitar 17%, yang merupakan campuran bentuk α dan β -glukosamin. Terbentuknya glukosamin tersebut diidentifikasi menggunakan spektrum ¹H dan ¹³C NMR.

ABSTRACT

Shrimp shells as side product of frozen shrimp industry is not yet used in pharmaceutical or chemical industries. Shrimp shells has a chemical constituent called chitin, calcium carbonate and protein as main compounds. By decalcination in dilute aqueous HCl solution (1-2 N) and deproteination in dilute aqueous NaOH solution (3-4 N) gives a chitin. Deacetylation of chitin in the excess of aqueous 50 % NaOH solution produces chitosan. In the preliminary experiment indicated that water (< 10%) and ash (< 2%) content of chitosan same as standard. Based on the experiment result the optimum condition was obtained as 1N HCl solution (1:10), 3N NaOH solution (1:6) and 50 % NaOH solution (1:5) resulted 12,61 % chitosan with deacetylation degree value about 70 % with FTIR methode. Hydrolysis of chitin or chitosan in excess HCl gives glucosamine about 17 %, it's a mixture of α and β -glucosamine. Glucoseamine is identified using ¹H and ¹³C NMR spectrum.

PENDAHULUAN

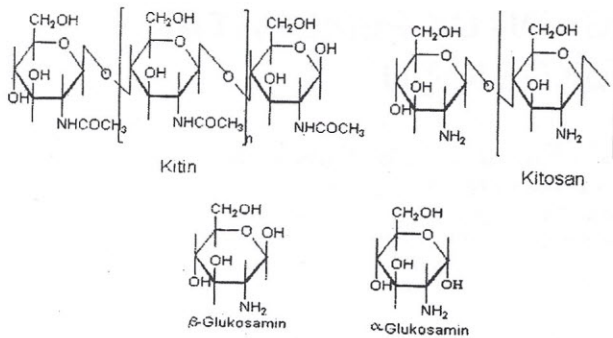
Selama ini limbah kulit udang di Indonesia belum dimanfaatkan secara maksimal, karena hanya digunakan sebagai bahan pembuat terasi, kerupuk udang, dan tepung

kulit udang. Kulit udang dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan kitin, kitosan dan glukosamin, yang penggunaannya cukup luas dalam berbagai bidang dan tentunya mempunyai nilai tambah yang jauh lebih baik.⁽¹⁾ Kitosan banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang yaitu bidang nutrisi (penurun kadar kolesterol, berat badan, sumber fiber), pangan (nutrisitikal, pengawet flavor), biomedisin (sakit tulang, luka bakar, anti tumor, osteoarthritis, inhibitor AIDS), bidang kosmetika (perawatan rambut, mousturizing creams and lotions) dan dalam bidang lingkungan (pengolahan limbah cair).⁽²⁾ Glukosamin yang merupakan monomer dari kitosan (Gambar 1) juga berfungsi dalam bidang farmasi yaitu untuk mengatasi penyakit rematik, merupakan komponen yang cukup vital dalam mobilitas dan fleksibilitas dari persendiaan tulang.^(3,4,5)

Limbah udang merupakan hasil sampingan pengolahan udang beku, yang terdiri dari kepala, kulit, ekor, dan kaki yang dapat mencapai 30-70% dari berat udang.⁽⁶⁾ Komponen utama dalam kulit udang adalah protein (30 – 40%), kalsium karbonat (CaCO₃, 40 – 50%) dan poli-N.asetil glukosamin, dikenal dengan nama kitin (15 – 20%). Senyawa tersebut merupakan biopolimer seperti selulosa tetapi gugus -OH pada C-2 diganti N-asetil (N-asetil-D-glukosamin), yang membentuk ikatan beta 1-4 dengan derajat polimerisasi antara 2.000 - 4.000 unit.⁽⁷⁾

Untuk menghasilkan kitin maka kandungan mineral CaCO₃ dihilangkan dengan menggunakan larutan encer asam anorganik atau asam organik, sedangkan protein dihilangkan menggunakan larutan basa. Melalui proses deasetilasi dari kitin akan menghasilkan kitosan dan bila dihidrolisis lebih lanjut akan dihasilkan glukosamin.

Hidrolisis suatu gugus asetil (deasetilasi) yang terikat pada atom N (sebagai amida) lebih sulit dibandingkan dengan yang terikat pada O (ester) sehingga diperlukan suatu larutan basa atau asam kuat yang berlebih, pada suhu tinggi dan waktu yang cukup lama. Sifat kitosan berhubungan dengan sifat polielektrolit dan polimerik suatu karbohidrat sehingga tidak larut dalam air, larutan encer asam klorida, alkali pada pH diatas 6,5 atau dalam pelarut organik, tetapi larut dalam asam organik seperti asam format, asetat dan sitrat.^(8,9,10)



Gambar 1. Struktur molekul Kitin, Kitosan dan Glukosamin

Dalam perdagangan kitosan ada 3 spesifikasi atau jenis yaitu teknis, farmasi dan pangan, baik yang dibuat dari kepiting atau kulit udang. Pada waktu penelitian ini dilakukan harga kitosan teknis yang dibuat dari kulit kepiting 500 g sekitar \$ 141 (Sigma C3646), sedangkan harga glukosamin adalah \$ 75,55 per kg (Sigma G4875). Untuk pembuatan kitosan ini digunakan bahan baku kulit udang dan bahan kimia teknis dengan harga relatif murah, sehingga kulit udang mempunyai prospek ekonomis.

Dalam penelitian ini akan dilakukan pembuatan kitosan dan glukosamin berskala laboratorium dengan bahan baku kulit udang untuk menghasilkan bahan baku farmasi yaitu kitosan dan glukosamin, melalui proses dekalsinasi (demineralisasi) menggunakan larutan asam HCl (1 – 2N) dan deproteinasi menggunakan larutan basa NaOH (3 – 4 N). Untuk menghasilkan kondisi optimum perlu dilakukan pengecekan beberapa variabel untuk menghidrolisis kitin menjadi kitosan atau glukosamin, yaitu menggunakan larutan basa 50 % NaOH (1:5 dan 1: 10). Parameter analisa kualitas kitosan didasarkan atas penentuan kadar abu, air dan derajat deasetilasi dengan metoda garis menggunakan spektropotometer FTIR oleh Moore dan Robert.¹

BAHAN DAN METODA

Bahan:

Kulit udang yang telah dibersihkan dan kering (powder atau flake), HCl pekat, NaOH, aquadest, etanol, karbon aktif, standard glukosamin, pelat TLC, KBr untuk pengukuran FTIR dan D₂O sebagai pelarut dalam pengukuran spektrum NMR

Peralatan:

Alat gelas (erlenmeyer, gelas piala, kondensor), cawan porselen, blender, oven, magnetik stirrer/ hot plate, timbangan analitik, evaporator rotari dan spektropotometer (FTIR dan FTNMR).

Untuk mendapatkan kitin, dilakukan melalui 2 tahap yaitu tahap dekalsinasi menggunakan larutan encer HCl (1 – 2 N) berlebih yang ditambahkan secara perlahan-lahan

sambil diaduk pada suhu-ruang karena akan terbentuk gas CO₂, setelah itu dipanaskan selama 1 jam pada suhu sekitar 75°C.



Gambar 2. Tahapan proses Pembuatan Kitosan dan Glukosamin

Dengan kondisi yang sama, untuk proses deproteinasi digunakan larutan basa (3 – 4 N) berlebih. Setelah melalui proses penyaringan dan pencucian kitin yang dihasilkan dikonversi menjadi kitosan melalui proses deasetilasi. Untuk proses deasetilasi, memutus ikatan amida cukup sulit sehingga diperlukan larutan basa dengan konsentrasi yang lebih tinggi dan suhu proses yang lebih tinggi pula. Proses deasetilasi tersebut menggunakan larutan basa NaOH 50 % sebanyak 5 – 10 kali terhadap berat sampel (kulit udang) dipanaskan pada suhu 120 °C selama 1–4 jam. Hasil analisa kitosan yang diperoleh secara ringkas terlihat pada Tabel 1.

A. Pembuatan Kitosan¹

Ditimbang sejumlah kulit udang yang telah dihaluskan lalu dilakukan proses demineralisasi dengan penambahan larutan asam klorida 1 – 2 N (1 : 10), diaduk di atas hot plate pada suhu sekitar 75°C selama 1 jam. Kemudian disaring, residu dicuci dengan air dan akuades hingga netral, dan untuk menghilangkan protein maka ditambahkan larutan basa NaOH dengan konsentrasi 3 – 4 N sebanyak 6 kali bahan baku (1 : 6) dan dipanaskan pada suhu sekitar 75 °C selama 1 jam. Filtrat dibuang dengan cara menyaring, kitin yang dihasilkan dicuci dengan air / akuades hingga netral. Untuk menghasilkan kitosan, maka proses deasetilasi dikerjakan dengan menambahkan larutan NaOH 50% sebanyak 5 – 10 kali bahan baku kulit udang (1 : 5 - 10), diaduk menggunakan magnetik stirrer, dipanaskan pada suhu 120 °C selama 1 - 4 jam. Setelah itu disaring, dicuci dengan akuades sampai pH netral, dan dikeringkan dalam oven selama 6 jam pada suhu 50 °C.

B. Pembuatan Glukosamin.¹⁰

Kepada kulit udang sebanyak 100 gram ditambahkan larutan HCl 50% secara perlahan-lahan sambil diaduk, tambahkan terus sampai gas CO₂ tidak terbentuk lagi, dan diaduk terus selama 4 – 6 jam. Setelah itu disaring, cuci dengan air sampai netral, dan dikeringkan dalam oven pada

suhu 50 – 60 °C. Hasil tersebut merupakan kitin yang masih bercampur protein, dihidrolisis lebih lanjut dengan menambahkan HCl pekat berlebih, dan dipanaskan pada 120 °C selama 3 – 4 jam. Setelah itu tambahkan air 5 bagian dari berat kitin dan ditambahkan karbon aktif seperlunya dan sambil diaduk dipanaskan selama 1 jam pada suhu 60°C. Bila setelah penyaringan masih berwarna, penambahan karbon aktif bisa dilakukan kembali. Filtrat dipekatkan hingga volume menjadi sekitar 15 ml, dan kristal yang terbentuk dicuci dengan alkohol 95 %, lalu dikeringkan dan dihasilkan α - dan β -glukosamin.

Dengan proses yang sama, dapat dihasilkan glukosamin dari kitosan yang dibuat melalui proses demineralisasi dengan larutan HCl dan deproteinasi dengan larutan NaOH seperti pada prosedur 2A.

C. Analisa

Kitosan yang dihasilkan dianalisa terhadap beberapa parameter seperti kadar air, kadar abu dan derajat deasetilasi (DD). Sedangkan glukosamin yang diperoleh dapat diidentifikasi dengan FTIR, FT-NMR dan dibandingkan dengan standar. Untuk menentukan DD digunakan metoda garis oleh Moore dan Robert, seperti pada persamaan dibawah ini dan Gambar 2. Sampel dibuat pelet dalam bubuk KBr, kemudian ditentukan spektrumnya.

$$DD = \frac{1 - A_{3410}}{A_{1588}} \times \frac{1}{1,33}$$

dimana nilai $A = \log (P_o / P) =$ Absorbansi

HASIL DAN PEMBAHASAN

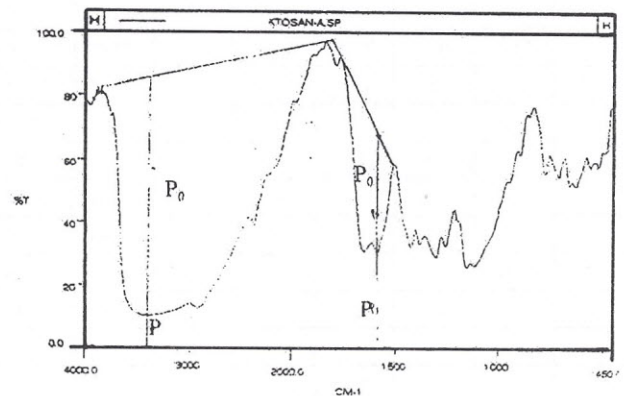
Kulit udang yang berasal dari Muara angke ini jenisnya tidak diketahui namun udang tersebut cukup besar sehingga kemungkinan merupakan udang windu. Jenis udang akan mempengaruhi hasil rendemen kitosan yang diperoleh. Menurut sumber pustaka, kadar kitin memang bervariasi, tergantung jenis udang yang digunakan. Pada penelitian pendahuluan ini dilakukan pembuatan kitosan dan glukosamin, melalui proses dekalsinasi (demineralisasi) dan deproteinasi menggunakan larutan asam dan basa.

Hasil analisa penentuan kadar air dan abu keseluruhan hasil kitosan pada kondisi 1 - 21 sudah memenuhi standar perdagangan yaitu untuk kadar air <10% dan kadar abu <2% dengan rendemen rata-rata di atas 10%. Dengan demikian menunjukkan bahwa penggunaan larutan asam HCl dan basa NaOH telah cukup berfungsi dalam menghilangkan kandungan mineral dan protein dalam kulit udang tersebut. Kadar abu yang kecil tersebut menunjukkan bahwa kandungan mineral telah dapat dipisahkan, hampir tidak tertinggal pada kitosan. Parameter lain yang penting adalah derajat deasetilasi (DD), dimana untuk kitosan teknis nilai DD nya adalah minimal 70%, sedangkan jenis farmasitikal adalah > 95% (ditentukan dengan metoda titrasi koloidal). Dalam penelitian ini untuk menentukan nilai DD digunakan metoda garis spektrum FTIR sehingga

ada kemungkinan adanya perbedaan dalam ketelitian atau ketepatannya.

Dalam menentukan nilai DD digunakan metoda garis pada spektrum FTIR (Gambar 3) dengan menentukan nilai absorbansi pada panjang gelombang sekitar 3400 cm^{-1} (A_{340}) untuk daerah serapan gugus hidroksi/amina (-OH, -NH₂) dan nilai absorbansi pada panjang gelombang sekitar 1700 cm^{-1} untuk serapan dari gugus asetonida (CH₃CONH-).

$$\begin{aligned} \text{Nilai DD} &= (1 - A_{3410}) / (A_{1588} \times 1/1,33) \\ &= (1 - \log P_o/P)_{3410} / (\log (P_o/P)_{1588} \\ &= (1 - \log 8,6/1) / (\log 6,8/3,15) \times 1/1,33 \\ &= 1 - (0,344 / 0,934) \times 0,752 \times 100 \% \\ &= 73,09\% \end{aligned}$$



Gambar 3. Spektrum FTIR untuk Kitosan (Kondisi 1)

Untuk dapat meningkatkan hasil yang lebih baik, ke jenis farmasitikal, maka dicoba dengan melakukan pemanasan selama 4 jam pada suhu 120°C pada waktu proses deasetilasi. Namun demikian hasilnya pun belum memperlihatkan peningkatan nilai DD seperti tercantum pada kondisi 19 yaitu sekitar 71,18 %.

Kondisi optimum/Nilai DD yang tinggi justru diperoleh percobaan nomor 1 yaitu menggunakan larutan encer HCl 1N, larutan basa NaOH 3N dan larutan NaOH 50% (1 : 5) yaitu 73,09 % dengan rendemen kitosan sebesar 12,61 %. Dengan nilai DD sekitar 73,09% maka kitosan yang dihasilkan tersebut termasuk dalam spesifikasi teknis.

Untuk dapat meningkatkan hasil yang lebih baik, ke jenis kitosan untuk farmasitikal, maka dicoba dengan melakukan proses deasetilasi dengan waktu yang lebih lama (4 jam) pada suhu 120°C. Namun demikian hasilnya pun belum dapat meningkatkan atau menaikkan nilai DD yaitu sekitar 71,18% (percobaan 19).

Berdasarkan kondisi optimum yang diperoleh dalam skala laboratorium tersebut di atas (Tabel 1, kondisi 1), maka dicoba ke skala 7,5 kg kulit udang, dengan menggunakan reaktor stainless steel. Kitosan yang diperoleh ternyata lebih baik, kualitas maupun kuantitasnya yaitu dengan rendemen 22,80% (flake) dan 23,60 5 (bubuk) dan masing-masing mempunyai nilai DD 80,49 dan 74,51%.

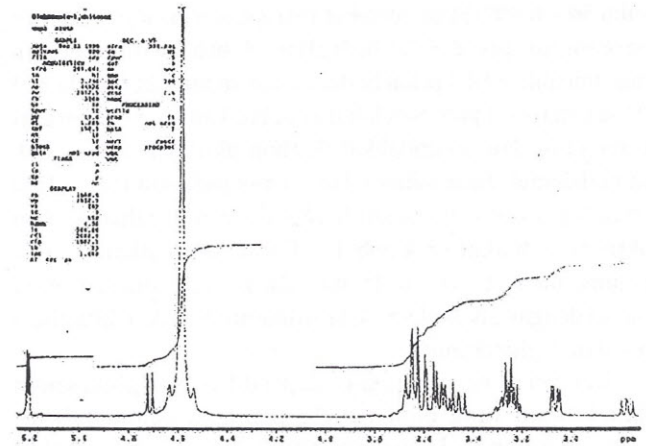
Tabel 1. Hasil Analisa Kitosan

No.	Lrt. HCl (1 : 10)	Lrt. NaOH (1 : 6)	Lrt. NaOH 50 %	Kadar abu (%)	Kadar air (%)	Kitosan (%)	DD ^a (%)
1	1N	3N	1 : 5	0,359	3	12,61	73,09
2	1,5N	3N	1:5	0,101	0,7	12,58	68,50
3	2N	3N	1:5	0,203	3,7	9,90	61,00
4	1N	3,5N	1:10	0,397	0,4	14,00	68,00
5	1,5N	3,5N	1:10	0,677	0,1	11,25	64,38
6	2N	3,5N	1:10	0,217	1,19	12,91	60,96
7	1N	4N	1:5	0,192	2,29	14,34	61,54
8	1,5N	4N	1:5	0,676	0,2	14,40	61,50
9	2N	4N	1:5	0,021	0,4	11,85	62,40
10	1N	3N	1:10	0,072	2,5	18,54	61,18
11	1,5N	3N	1:10	0,118	1,1	17,17	61,40
12	2N	3N	1:10	0,173	0,2	17,85	58,47
13	1N	3,5N	1:5	0,468	1,9	11,93	67,00
14	1,5N	3,5N	1:5	0,079	0,7	7,50	73,70
15	2N	3,5N	1:5	0,074	1,8	16,44	61,24
16	1N	4N	1:10	0,043	1,2	17,44	59,66
17	1,5N	4N	1:10	0,032	1,4	16,32	66,20
18	2N	4N	1:10	0,053	0,2	14,10	48,40
19	1N	3N	1:5	0,359	3	12,61	71,18 ^b
20	1N	3N	1:5	0,359	3	22,80	80,49 ^c
21	1N	3N	1:5	0,359	3	23,60	74,51 ^d

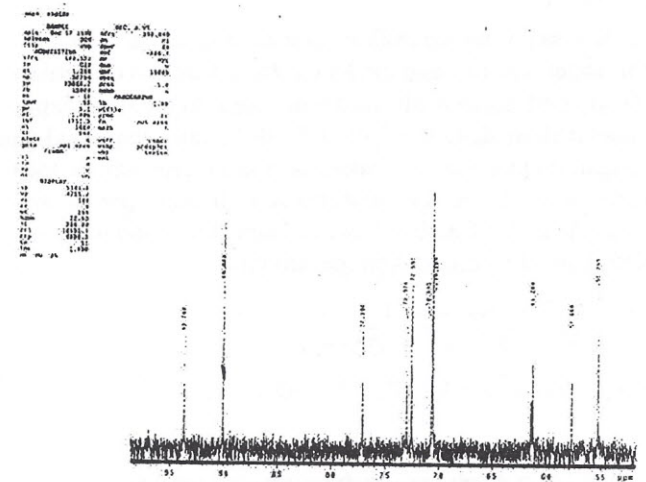
- a. DD (derajat deasetilasi) ditentukan dengan metoda FTIR.
- b. Waktu proses deasetilasi 4 jam.
- c. Proses dengan skala 7,5 kg kulit udang (flake).
- d. Proses dengan skala 7,5 kg kulit udang (bubuk)

Glukosamin dapat dihasilkan dari kitosan, dengan hidrolisa dengan menggunakan asam klorida berlebih pada suhu sekitar 100°C selama 4 jam. Dalam pembuatan glukosamin dapat dihasilkan dari kitosan, dengan menghidrolisis menggunakan asam klorida berlebih pada suhu sekitar 100°C selama 4 jam. Hidrolisis kitosan tersebut menghasilkan glukosamin sekitar 17,46%. Pengukuran spektrum NMR (Gambar 4) menunjukkan bahwa glukosamin yang dihasilkan merupakan campuran α dan β -glukosamin, terlihat adanya 2 anomerik proton yaitu pada δ 5,21 (α) dan 4,72 (β). Adanya 2 anomerik proton tersebut juga didukung dengan adanya anomerik karbon (Gambar 5) yaitu pada δ 93,71 dan 90,10.

Metoda lain untuk menghasilkan glukosamin yaitu dari kitin namun proses pembuatan kitin tersebut agak berbeda dari yang di atas. Kulit udang yang telah dihaluskan ditambahkan larutan HCl 6N sampai tidak terbentuk gas CO₂, kemudian dipanaskan selama beberapa jam. Penggunaan larutan asam tersebut berfungsi untuk menghidrolisis protein maupun melarutkan CaCO₃ dan tidak digunakan larutan basa. Kitin yang dihasilkan ini digunakan untuk pembuatan glukosamin, yang remdemennya sekitar 16,76%.



Gambar 4. Spektrum 1H NMR untuk glukosamin dari kitosan (D₂O)



Gambar 5. Spektrum 13C NMR untuk Glukosamin standart (atas) dan Glukosamin dari Kitosan (bawah)

Pada penelitian pendahuluan dalam pembuatan glukosamin tersebut perlu dilakukan tindak lanjut khususnya untuk menentukan jumlah optimal asam yang diperlukan, yang tentunya waktu proses juga perlu divariasikan..

KESIMPULAN

Dalam pembuatan kitin melalui proses dekalnsiasi atau deproteinasi selama 1 jam pada suhu sekitar 75 °C berjalan

dengan baik, dimana kadar air, mineral (abu) sudah memenuhi standar kitosan teknis yang ada dipasaran.²

Proses deasetilasi terhadap kitin dalam larutan basa tersebut sangat sulit karena meskipun sudah digunakan larutan basa NaOH 50 % berlebih, suhu cukup tinggi dan waktu proses cukup lama, namun masih belum dapat memberikan nilai derajat deasetilasi diatas 90%.

Glukosamin dapat dihasilkan melalui proses hidrolisis dengan larutan HCl pekat berlebih, namun masih perlu dicari kondisi optimum terutama mengenai jumlah HCl yang digunakan dan tentunya terkait dengan waktu yang diperlukan untuk proses hidrolisis tersebut. Berdasarkan data spektrum NMR dapat diketahui bahwa glukosamin tersebut merupakan campuran α dan β -glukosamin.

DAFTAR PUSTAKA

1. Efrina Desyanti dan Rafiah. *Laporan Penelitian*. Thesis. Pembuatan Kitosan dari Kulit Udang. Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia, Serpong, (1999).
2. Internet, *Home page Dalwoo-chitoSan*, Functional food, chitosan@shinbiro.com
3. Glucosamine sulfate treatment, internet : <http://www.arthritis.org>
4. Oral glucosamine therapeutic efficacy in the management of arthritis reate "Good" or "Sufficient" in 95% of 2,208 patients evaluated. *Pharmatherapeutica*. 3, 157, (1982).
5. Glucaosmine is able to reduce pain, accelerate recovery and partially restore articular function. *Clinical Therapeutical*. vol. 3, No. 5, (1981).
6. Biro Pusat Statistik, Statistik Indonesia, Jakarta, (1993).
7. Process for the Manufacturing of Chitosan. *US Patent*. 4195175, page 1-5, (1980).
8. Horowitz, S. T., S. Roseman, and H. J. Blumenthal. The Preparation of Glucoseamine Oligosacharides. I. Separation. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5046, (1957).
9. Hackman, R. H. Australian Journal of Biological Science. Studies of Chitin. I. Enzymic Degradation of Chitin and Chitin Esters. 7, 168-178, (1954).
10. Purchase, E. R. and C. E. Braun. d-Glucosamine Hydrochloride. *Organic Syntheses Collective*, 3, 430, (1955).