

KINETIKA REAKSI DEASETALISASI SINTESA KITOSAN DENGAN PENDEKATAN *SHRINKING CORE MODEL* (SCM)

Annisa Rahmat¹, Ahmad Fadli², Amun Amri²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
E-mail: annisawana1306@gmail.com

ABSTRACT

Chitosan is poly (2-amino-2-deoxy-β- (1-4) -D-glucopyranose) with molecular (C₈H₁₁NO₄)_n which produced from chitin of ebi waste through deacetylation process. Chitosan can be synthesized from ebi waste using chemical methods through deproteinasi, demineralization and deacetylation. Research procedure was beginning with the size reduction of ebi waste into powder size. Then the powder was treated with NaOH 3.5% (deproteinasi), the ratio of deproteinasi 1:10 (w / v) for 2 hours and the stirring speed of 150 rpm. Deproteinasi product was treated with HCl 1 N (demineralization), the ratio of demineralization 1:15 (w / v) for 1 h and the stirring speed of 150 rpm. Demineralised product was reacted using 50% NaOH (deacetylation), the ratio of deacetylation 1:25 (w / v) at a speed of 100-150 stirring, and 200 rpm with a temperature of 120 ° C for 2 hours. Samples were taken every 10 minutes rise as much as 10 mL, washed until pH neutral and dried. Deacetylation degree of chitosan analyzed using acid-base titration method. By the range between in the stirring speed of 100-200 rpm it proved that the faster some mixing the bigger it is of deacetylation of chitosan is between 74,54%-83,14%. Reaction kinetics model suitable to describe the events that occur in the synthesis of chitosan was a model that was a layer 2 results (chitosan) to control.

Keywords: deacetylation, reaction kinetics, chitosan, waste ebi, shrinking core model.

1. PENDAHULUAN

Banyaknya udang ebi yang diproduksi menyebabkan bertambahnya limbah cangkang udang ebi yang dapat mencemari lingkungan. Limbah udang yang potensial ini merupakan bahan yang mudah rusak karena degradasi enzim mikroorganisme. Hal ini menimbulkan masalah pencemaran lingkungan bagi industri pengolahan yang membahayakan kesehatan manusia. Limbah ini juga sangat menyita ruang akibat bau yang ditimbulkannya sehingga memerlukan tempat tertutup yang luas untuk menampungnya. Salah satu upaya yang

dilakukan adalah sintesis kitosan yang terdapat pada cangkang udang ebi tersebut.

Kitosan telah digunakan secara luas dalam bidang medis terutama sebagai biopolimer yang biasanya digabungkan dengan material pengganti tulang dan gigi karena bersifat *biocompatible*, *biodegradable*, *bioresorbable* dan non-toksik (Nather dkk, 2005). Kitosan juga bersifat *bioactive* yang dapat meningkatkan penyembuhan luka dan mempunyai sifat antimikroba yang membuatnya dapat digunakan sebagai pelapis bioaktif dalam meningkatkan *osseointegrasi* dari implan tulang. Kitosan biasanya digabungkan dengan senyawa kalsium fosfat seperti

hidroksiapatit untuk dibentuk menjadi pelet berpori yang menyediakan jaringan untuk migrasi sel sehingga memungkinkan terjadinya pertumbuhan jaringan (Zhao dkk, 2002).

Kitosan yang tersusun dari 2-amino-2-deoksi- β -D-glukosa dapat diperoleh dengan cara mengolah kitin. Pengubahan molekul kitin menjadi kitosan diperoleh dengan cara mengubah gugus asetamida ($-\text{NHCOCH}_3$) pada kitin menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan. Proses penghilangan gugus asetil pada kitin untuk mengubah kitin menjadi kitosan dapat dilakukan dengan menggunakan larutan basa pekat (Yoshida dkk, 2009). Ukuran yang menyatakan besarnya penghilangan gugus asetil pada gugus asetamida dinyatakan dengan parameter derajat deasetilasi (DD).

Salah satu bahan baku pembuatan kitosan dapat diperoleh dari limbah cangkang udang yang diperoleh dari industri pengolahan udang ebi yang ada di Kabupaten Indragiri Hilir dengan jumlah limbah sekitar 1-3 ton/bulan. Limbah cangkang yang dihasilkan dari proses pengolahan udang tersebut berkisar antara 30-75% dari berat total udang (Darmawan dkk, 2007). Cangkang udang diketahui mengandung kitin sebesar 18,7% (Mawarda dkk, 2011).

Proses dalam pembuatan kitosan terbagi menjadi 2 metode yaitu dengan menggunakan metode enzimatik (Yang *et al*, 2000) dan metode kimiawi (Purwatiningsih, 1992). Adapun proses utama dalam pembuatan kitosan, meliputi penghilangan protein (deproteinasi), penghilangan kandungan mineral (deminalisasi) dan proses pemutusan gugus asetil (deasetilasi) (Tolaimatea *et al*, 2003).

Dalam proses deasetilasi kitosan akan melibatkan reaksi heterogen. Reaksi

heterogen merupakan reaksi yang terjadi antara dua fasa berbeda. Reaksi tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya konsentrasi reaktan, waktu reaksi, temperatur proses dan kecepatan pengadukan. Kitosan yang dihasilkan digunakan untuk meninjau model kinetika reaksi.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

2.1.1 Bahan

Bahan baku dalam penelitian ini diantaranya adalah limbah ebi yang diperoleh dari hasil pengolahan industri udang ebi di Desa Kuala Enok Kecamatan Indragiri Hilir, Riau. Bahan pendukung berupa NaOH (*Merck*, Jerman), HCl (*Merck*, Jerman), akuades (*Brataco Chemical*, Indonesia), Indikator Metil Orange (*Merck*, Jerman).

2.1.2 Alat

Peralatan utama yang digunakan berupa timbangan analitik, ayakan (20, 40, 50 dan 80 *mesh*), *magnetic stirrer* (*Dragon lab*, China), gelas ukur 100 mL, labu ukur 100 mL dan 1000 mL, reaktor 1000 mL, kondensor dan kertas indikator pH. Sedangkan alat pendukung diantaranya adalah termometer raksa, oven, cawan porselin, batang pengaduk, corong, kertas saring *whatman*, pipet tetes, *aluminium foil*, statif dan klem serta *buret* 100 mL.

Variabel Penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini Cangkang Udang Ebi, NaOH 3,5 % (w/v) untuk proses deproteinasi, HCl 1 N untuk proses demineralisasi dan HCL 1,5 N untuk proses uji DDNaOH 50 % (w/v) untuk proses deasetilasi, suhu 100°C.

Variabel berubah pada penelitian ini adalah Variasi kecepatan pengadukan 100,150, dan 200 rpm .

2.2 Prosedur Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan melalui beberapa tahapan yaitu persiapan bahan baku, persiapan larutan: HCl 1N dan 1,5 N, NaOH 3,5% dan 50%. dan alat, proses deasetilasi, sintesa kitosan meliputi Isolasi kitin (proses deproteinasi dan proses demineralisasi) dan tarnsfomasi kitin (proses deasetilasi). dan penentuan model kinetika reaksi yang berpengaruh dalam proses sintesis kitosan..

2.2.1 Tahap Persiapan

Persiapan bahan baku diawali dengan membersihkan kulit udang dengan cara dicuci dua kali dengan akuades hingga kotorannya hilang. setelah itu dioven untuk menghilangkan kadar airnya dengan suhu 100 °C hingga nilainya konstan. Cangkang udang yang sudah kering diblender hingga halus kemudian diayak dengan ukuran partikel 100 *mesh*.

2.2.2 Tahap Penelitian

a) Proses Deproteinasi

Penghilangan protein dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang dengan NaOH 3,5 % dengan rasio berat kulit udang dengan volume larutan 1:10 (b/v) pada suhu 65°C selama 2 jam dengan pengadukan 150 rpm lalu kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* untuk diambil residunya dan dicuci menggunakan akuades sampai pH netral. Endapan hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 4 jam.

b) Proses Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan dengan mereaksikan serbuk cangkang udang hasil proses deproteinasi dengan HCl

1 N dengan rasio berat kulit udang dengan volume larutan 1:15 (b/v) pada suhu 30°C selama 1 jam dengan pengadukan 150 rpm lalu kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* untuk diambil residunya dan dicuci menggunakan akuades sampai pH netral .Endapan hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 4 jam.

c) Proses Deasetilasi

Pada proses deasetilasi sebanyak 20 gram kitin direaksikan dengan 400 mL NaOH 50% dengan rasio massa kitin dan larutan NaOH 1:20 (b/v) pada kecepatan pengadukan 100,150,dan 200 rpm. Campuran direaksikan selama 2 jam dengan suhu konstan 120°C. Selama waktu deasetilasi 0–120 menit, sampel diambil menggunakan suntik sebanyak 10 mL agar didapat padatan kitosan dan larutan garamnya. Padatan kitosan dipisahkan dengan larutan garamnya kemudian dicuci dengan akuades hingga pH netral. Padatan yang telah netral disaring dan dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 100°C selama 30 menit.

d) Penentuan Derajat Deasetilasi

Sebanyak 0,125 gr kitosan kering dilarutkan kedalam 25 mL larutan HCl 0,1 M dan sebanyak 2 tetes indikator metil *orange* ditambahkan kedalam larutan tersebut. Sampel kemudian ditirasi dengan menggunakan NaOH 0,1 M sampai terjadi perubahan warna menjadi kuning.

e) Pengujian Model

Derajat deasetilasi (DD) yang didapat dari eksperimen akan diplotkan terhadap grafik antara fraksi padat (1-Xb) vs waktu reaksi (t/τ), kemudian akan dicocokkan terhadap grafik dari referensi yang ada

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Hasil Sintesis Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan dari kitin yang dapat dihasilkan dari proses deasetilasi. dengan cara menghilangkan gugus asetil ($\text{CH}_3\text{-CO}$) dengan atom hidrogen (H) menjadi gugus amina (NH_2) (Rathke dan Hudson, 1994 diacu dalam Smith, 2005). Pada penelitian ini kitosan yang dihasilkan berasal dari kitin yang telah diisolasi dari limbah ebi. Kitosan yang dihasilkan memiliki kandungan derajat deasetilasi sebesar 83,14 % pada kecepatan pengadukan 200 rpm. Kemudian pada kecepatan pengadukan 150 rpm nilai derajat deasetilasi sebesar 81,23 %. Dan pada kecepatan pengadukan 100 rpm nilai derajat deasetilasi sebesar 74,54%.

Kandungan kitin diisolasi menggunakan metode kimiawi melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi. Pada proses deproteinasi menghasilkan padatan kitin-mineral yang telah terbebas dari protein didalamnya. Ini ditandai dengan hasil deproteinasi yang berwarna merah muda pucat dikarenakan protein yang hilang.



Gambar 1. Hasil proses Deasetilasi

Hasil yang diperoleh setelah proses deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Dari proses deproteinasi menghasilkan padatan kitin-mineral (bebas protein) ditandai dengan adanya warna merah muda

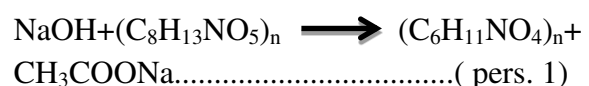
pucat, hal ini dikarenakan padatan kehilangan protein. Dari hasil demineralisasi ditandai dengan perubahan warna kuning lebih pekat daripada deproteinasi karena mengandung pigmen kerotenoid (Fernandeskim, 2004). Pigmen kerotenoid tidak berkurang hanya mengalami sedikit perubahan, karena pigmen kurang stabil dalam pH rendah maupun larutan asam (Sikorsi, 2006). Dan pada proses deasetilasi dimana yang dihasilkan merupakan kitosan, kitosan yang berwarna lebih kuning pucat dibandingkan hasil dari demineralisasi, dikarenakan adanya pigmen keratenoid yang berubah warna kembali (Robert, 1992).

3.2 Penentuan Model

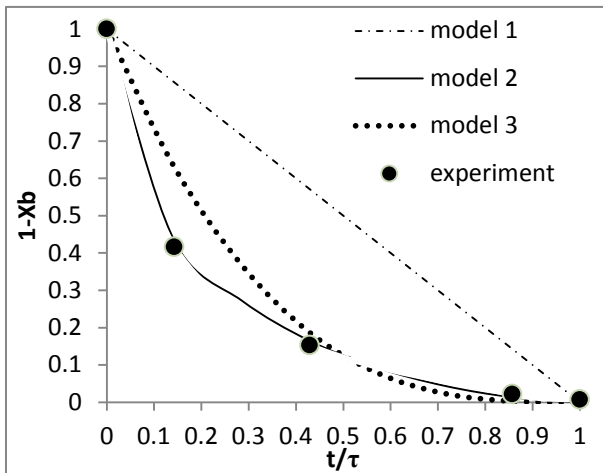
Reaksi deasetilasi merupakan reaksi heterogen yang terdiri dari reaktan berupa padatan kitin dan larutan NaOH. Penentuan model kinetika reaksi heterogen dapat menggunakan pendekatan *Shrinking Core Model* (SCM) (Levespiel, 1972).

Dalam penentuan model, fraksi kitosan (Xb) dan waktu reaksi akan diplot dalam sebuah grafik. Grafik yang dihasilkan akan digunakan sebagai indikator penentuan model.

Adapun reaksi pada pembuatan kitosan dapat dilihat dari persamaan dibawah ini :



Dalam menggambarkan pemodelan reaksi, tinjauan dilakukan terhadap seberapa banyak kitosan yang dihasilkan (fraksi massa kitosan) dan waktu *sampling*.



Gambar 2. Hubungan antara Konversi Kitosan ($1-X_b$) terhadap Waktu Reaksi (t/τ) Pada kecepatan pengadukan 100 rpm

Gambar 2 menunjukkan bahwa model kinetika yang paling baik dalam menggambarkan peristiwa yang terjadi pada saat proses deasetilasi kitin menjadi kitosan adalah model 2 yaitu proses difusi melalui lapisan hasil (kitosan) karena memiliki persentase kesalahan yang terkecil.

4. KESIMPULAN

Kecepatan pengadukan berpengaruh terhadap derajat deasetilasi yang diperoleh, semakin cepat pengadukan maka semakin besar derajat deasetilasi yang diperoleh. Derajat deasetilasi yang diperoleh pada suhu 120°C dengan kecepatan pengadukan 100 rpm, 150 rpm, dan 200 rpm adalah 74,54%, 81,23% dan 83,14%. Model kinetika yang cocok untuk menggambarkan peristiwa pada sintesis kitosan dari limbah ebi adalah model 2, yaitu difusi melalui lapisan hasil (kitosan) dengan nilai persentase eror antara 20,83- 16,95%.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

DAFTAR PUSTAKA

- Levenspiel, O. 1972. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd edition. Singapore : John Willey and Sons Inc.
- Mawarda, P., Triana, R dan Nasrudin . 2011. *Fungsionalisasi Limbah Cangkang Udang untuk Meningkatkan Kandungan Kalsium Susu Kedelai sebagai Penambah Gizi Masyarakat*. Skripsi. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Meyers, S dan Bligh, D. 1981. *Characterization of Astaxanthin Pigments from Heat-Processed Crawfish Waste*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 29 : 505-508.
- Nasution, P., Sumiati, S dan Wardana, I. 2014. *Studi Penurunan Tss, Turbidity dan Cod dengan Menggunakan Kitosan dari Limbah Cangkang Keong Sawah (Pila Ampullacea sp) sebagai Biokoagulan dalam Pengolahan Limbah Cair Pt. Sido Muncul, Tbk Semarang*. Skripsi. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Nather, A dan Zameer, A. 2005. *Bone Grafts and Bone Substitutes - Basic Science and Clinical Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd
- Purwatiningsih. 1992. *Isolasi Kitin dan Komposisi Senyawa Kimia Limbah Udang Windu (Panaeus Monodon sp)*. Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Robert, G. 1992. *Chitin Chemistry*. United Kingdom : The Macmillan Press.
- Sikorski, E. 2007. *Chemical and Functional Properties of Food Components*. 3rd edition. United States of America : CRC Press.

- Yang, J., Tzeng Y, dan Wang, S. 2000. Production and Purification of Protease from a *Bacillus Subtilis* that Can Deproteinize Crustacean Waste. *Enzyme Microbiology and Technology*. 26 : 406-423.
- Zhao F., Yin, Y., Lu, W., Leong, J., Zhang, W., Zhang, J., Zhang M dan Kangde, K. 2002. Preparation and Histological Evaluation of Biomimetic Three-Dimensional Hydroxyapatite/Chitosan-Gelation Network Composite Scaffolds. *Biomaterials*. 23 : 3227-3234.