

PEMBUATAN KITOSAN TERMODIFIKASI MELALUI REAKSI MAILLARD

Sri Fahmiati¹, Evi Triwulandari¹, Eko Fahrul Umam², Muhammad Ghozali¹, Yulianti Sampora¹, Yenni Apriliani Devi¹, dan Dewi Sondari¹

¹Pusat Penelitian Kimia LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong,
Tangerang Selatan, Banten, 15314

²Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah, Jakarta

Email: muhammad.ghozali@lipi.go.id

Received : 3 Januari 2019; revised : 11 Januari 2019; accepted : 12 Agustus 2019

ABSTRAK

PEMBUATAN KITOSAN TERMODIFIKASI MELALUI REAKSI MAILLARD. Modifikasi kitosan dengan glukosa telah dilakukan untuk memperoleh kitosan larut air. Pada penelitian ini modifikasi kitosan dilakukan melalui reaksi pencoklatan non enzimatis yaitu reaksi maillard dengan variasi metode refluks dan metode autoklaf. Kitosan dan glukosa direaksikan bersamaan dengan pemanasan hingga terjadi pencoklatan yang menandakan berjalannya reaksi maillard. Karakterisasi terhadap produk kitosan termodifikasi glukosa dilakukan dengan analisa *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, derajat deasetilasi, dan tingkat kelarutan. Berdasar hasil analisa *FTIR* diperoleh pada kitosan termodifikasi dengan metode autoklaf didapat puncak serapan di daerah bilangan gelombang 1560 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya amida sekunder. Pada kitosan termodifikasi melalui metode refluks ditemukan puncak baru pada 1595 cm⁻¹ yang menunjukkan terbentuknya basa *Schiff* (C=N) yang menunjukkan bahwa kitosan telah mengalami modifikasi pada gugus amina dan berikatan dengan glukosa. Berdasar hasil pengukuran derajat deasetilasi diketahui bahwa pada produk kitosan termodifikasi dengan metode refluks dan autoklaf terjadi penurunan derajat deasetilasi. Hal ini disebabkan oleh adanya kecenderungan terjadinya reaksi hidrolisis dari reaksi Maillard. Pada hasil uji kelarutan terhadap air diketahui bahwa kitosan yang telah termodifikasi meningkatkan kelarutan dalam air, kitosan termodifikasi dengan metode autoklaf meningkat menjadi 0,014 g/L dan kitosan termodifikasi dengan metode refluks menjadi 0,343 g/L.

Kata kunci : Kitosan termodifikasi, Glukosa, Maillard

ABSTRACT

THE MAKING OF MODIFIED CHITOSAN USING MAILLARD REACTION. Chitosan was modified with glucose to produce water soluble chitosan. In this research, chitosan was modified through Maillard reaction with reflux and autoclave, respectively. The products were characterized by FTIR, deacetylation degree and dissolution degree in water. Secondary amide peak at 1560 cm⁻¹ was identified in autoclave method, whereas a new peak at 1595 cm⁻¹ showed Schiff base (C=N) was formed due to the binding between amine group and glucose. The deacetylation degree was decreased for both method which showed the possibility of hydrolysis reaction from Maillard reaction. The dissolution in water for modified chitosan using autoclave and reflux methods were 0,014 g/L and 0,343 g/L, respectively.

Key words : Modified chitosan, Glucose, Maillard,

PENDAHULUAN

Kitosan adalah polisakarida kationik yang terdiri atas gugus β -1,4-glukosamin yang saling berikatan. Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin yang merupakan komponen penyusun eksoskeleton dari *crustacean*, jamur, dan serangga. Kitosan memiliki sifat tidak beracun, bio kompatibel, dan biasanya digunakan sebagai

anti mikroba (Qin et al. 2006; Vanden Braber et al. 2017; Kosaraju, Weerakkody, and Augustin 2010) antioksidan (Kosaraju, Weerakkody, and Augustin 2010; Phisut and Jiraporn 2013; Mahae, Chalut, and Muhamud 2011) dan sebagai bahan enkapsulasi dalam aplikasi makanan dan farmasi (Estevinho et al. 2013;

Alborzi 2012). Namun kitosan memiliki hambatan dalam aplikasinya seperti sifat sukar larut pada pH netral dan tinggi (Chung, Kuo, and Chen 2005). Kelarutan merupakan sebuah karakteristik yang krusial bagi kitosan dalam aplikasinya bidang medis dan makanan. Kehadiran gugus fungsional yang reaktif dari kitosan bisa dimodifikasi secara kimia. Gugus amino dari kitosan bisa bereaksi melalui proses alkilasi, kuaternisasi, dan grafting. Gugus hidroksil bereaksi melalui proses seperti o-asetilasi, ikatan H dengan atom polar, *cross-linking*, *grafting*, dan lain sebagainya (El Knidri et al. 2018). Potensi aplikasi kitosan termodifikasi ini telah banyak dilakukan di berbagai bidang seperti lingkungan, kedokteran, pangan, dan industri kimia, penghantaran obat, serta *tissue engineering* (El Knidri et al. 2018).

Salah satu bentuk modifikasi kitosan adalah melalui reaksi Maillard. Reaksi Maillard adalah reaksi kimia yang menghubungkan gugus karbonil pada karbohidrat tereduksi dengan gugus amino dari protein. Penambahan beberapa monosakrida ke dalam kitosan merupakan pendekatan yang sangat penting untuk meningkatkan kelarutan kitosan (Chung et al. 2005). Reaksi Maillard antara protein dan gula tereduksi telah berhasil mengimprovisasi kelarutan mereka di air dan sifat emulsifikasinya (Chung et al. 2005).

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi Maillard, seperti temperatur, pH, waktu reaksi, dan tekanan tinggi (Romero and Ho 2007). Chung et al. (2005) menginvestigasi pengaruh waktu reaksi, suhu reaksi, dan tipe gula tereduksi pada reaksi Maillard kitosan-gula tereduksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu reaksi (>5 hari) menghasilkan penurunan rendemen produk dan energi aktivasi reaksi seiring meningkatnya temperatur. Vanden Braber et al. (2017) memodifikasi metode Chung dengan suhu reaksi 65°C selama 48 jam dan mendapatkan solubilitas kitosan termodifikasi 6 kali lebih tinggi dari kitosan biasa. Sementara itu Gullón et al. (2016) memodifikasi metode Chung et al. (2005) dengan suhu reaksi 40°C, 60°C, atau 80°C selama masing-masing 72 jam, 52 jam dan 24 jam. Hasil yang didapatkan yakni suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 32 jam sebagai kondisi optimum. Pada penelitian ini proses modifikasi kitosan dilakukan dengan memodifikasi metode Chung et al. (2005) untuk mengetahui pengaruh variasi metode reaksi (refluk dan autoklaf) terhadap karakter kitosan termodifikasi yang ditinjau dari perubahan struktur molekul, derajat deasetilasi, dan tingkat kelarutan.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain kitosan *low molecular weight* (Sigma Aldrich), D-Glukosa (Merck), asam asetat glasial (Merck), dan NaOH *pellets* (Merck).

Metode

Modifikasi Kitosan Dengan Metoda Refluks

Kitosan 1% (b/v) dilarutkan dalam 1% (v/v) asam asetat. Glukosa 1% (b/v) ditambahkan kedalam larutan kitosan, dilakukan pengadukan hingga larut. Campuran dipanaskan menggunakan refluks pada suhu 65°C selama 1 hari sampai 7 hari hingga terbentuk perubahan warna. Setelah reaksi, campuran dinetralkan dengan penambahan NaOH 2 M hingga pH 6, diikuti dengan dengan sentrifugasi (8000 rpm selama 15 menit). Supernatan didialisis dengan membran menggunakan air destilasi selama 4 hari sampai 6 hari. Hasil dialisis kemudian dioven hingga kering.

Modifikasi Kitosan Dengan Metoda Autoklaf

Kitosan 1% (b/v) dilarutkan dalam 1% (v/v) asam asetat. Glukosa 1% (b/v) ditambahkan kedalam larutan kitosan, dilakukan pengadukan hingga larut. Campuran diautoklaf selama 1 jam pada suhu 121°C hingga terbentuk perubahan warna. Setelah reaksi, campuran dinetralkan dengan penambahan NaOH 2 M hingga pH 6, diikuti dengan dengan sentrifugasi (8000 rpm selama 15 menit). Supernatan didialisis dengan membran menggunakan air destilasi selama 4 hari sampai 6 hari. Hasil dialisis kemudian di oven hingga kering.

Karakterisasi Kitosan termodifikasi

Uji FTIR

Kitosan, glukosa, dan kitosan termodifikasi dianalisa menggunakan spektrofotometer *FTIR* untuk mengetahui gugus fungsi struktur kimia bahan baku dan produk yang dihasilkan.

Penentuan Derajat Deasetilasi

Penentuan derajat deasetilasi dilakukan dengan menggunakan *FTIR* yang mengacu pada absorbansi pada daerah bilangan gelombang 1655 cm^{-1} untuk amida dan pada 3450 cm^{-1} untuk gugus -OH pada kitosan. Absorbansi kitosan digunakan untuk menghitung derajat deasetilasi dengan menggunakan persamaan berikut (Kim et al. 1997) :

$$DD (\%) = [1 - (A_{1655}/A_{3450}) / 1.33 \times 100]$$

Dimana faktor 1,33 mewakili rasio A_{1655}/A_{3450} untuk kitosan N-asetilasi.

Pengukuran Tingkat Kelarutan

Kitosan hasil modifikasi dilarutkan dengan air destilasi dalam 1% (b/v), diaduk selama 24 jam kemudian disaring melalui kertas saring untuk selanjutnya dikeringkan. Kelarutan dihitung berdasarkan perubahan berat kertas saring, yaitu berat total produk dikurangi berat kertas saring dan dihitung sebagai gram/L.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji FTIR

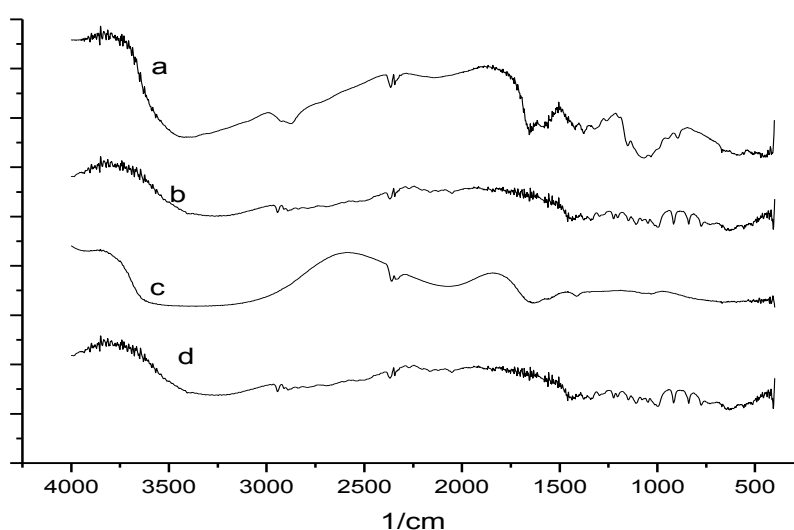
Analisa *FTIR* dilakukan untuk menentukan gugus-gugus fungsional kitosan dan kitosan termodifikasi. Gambar 1 menunjukkan spektra *FTIR* dari kitosan, glukosa, dan kitosan termodifikasi. Berdasar gambar tersebut dapat diketahui bahwa pada kitosan ditemukan puncak absorpsi yang kuat di wilayah 3415 cm^{-1} hingga 3385 cm^{-1} yang menunjukkan peregangan gugus N-H dan O-H. Pada kitosan termodifikasi glukosa dengan metode refluk, gugus N-H dan OH tersebut ditemukan pada puncak yang meluas pada 3473 cm^{-1} sampai 2953 cm^{-1} tumpang tindih dengan serapan dari puncak -CH. Melebarnya serapan di daerah N-H dan OH menunjukkan adanya tambahan gugus OH dari glukosa. Melebarnya serapan OH dan -NH juga ditunjukkan oleh spektra kitosan termodifikasi dengan metode autoklaf yaitu ditemukan pada 3427 cm^{-1} dan 3365 cm^{-1} . Pada kitosan puncak amida primer ditemukan pada 1654 cm^{-1} , seperti yang dilaporkan oleh Kosaraju et al. (2010) yang menunjukkan puncak amida primer pada 1654 cm^{-1} . Pada kitosan termodifikasi autoklaf didapat puncak 1560 cm^{-1} yang menunjukkan adanya amida sekunder.

Pada kitosan termodifikasi melalui metode refluks ditemukan puncak baru pada 1595 cm^{-1} yang menunjukkan terbentuknya *Schiff base* ($\text{C}=\text{N double bond}$) melalui pengurangan terminasi antara glukosa dan gugus amino kitosan (Gullón et al. 2016). Hasil yang sama juga dilaporkan oleh Kim et al. (1997) dalam Kosaraju et al. (2010), yang menyatakan puncak 1500 cm^{-1} sebagai gugus amina terprotonasi. Berdasar hasil ini dapat diketahui bahwa kitosan telah mengalami modifikasi pada gugus amina yang telah berikatan dengan glukosa.

Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi adalah parameter yang mengindikasikan persentase molar dari satuan monomer yang memiliki gugus amina dan bervariasi dari 0 (kitin) sampai 100 (kitin terdeasetilasi sempurna) (dos Santos et al. 2009). Derajat deasetilasi kitosan merupakan parameter penting yang menentukan sifat fisiokimia dan biologis kitosan seperti kristalinitas, hidrofilisitas, dan degradasi (Yuan et al. 2011).

Pada Tabel 1. dapat dilihat bahwa kitosan yang telah termodifikasi akan menurunkan derajat deasetilasi. Hal ini sejalan dengan hasil (Vanden Braber et al. 2017) dimana kitosan termodifikasi mengalami penurunan derajat deasetilasi sebanyak 10%. Hal ini disebabkan oleh adanya kecenderungan terjadinya reaksi hidrolisis dari reaksi Maillard (Vanden Braber et al. 2017). Dalam penelitian ini, penurunan derajat deasetilasi kitosan termodifikasi autoklaf dan refluk masing-masing sebesar 3,57 % dan 9,2%.



Gambar 1. Grafik *FTIR* (a) Kitosan (b) Glukosa (c) Kitosan termodifikasi metode autoklaf (d) Kitosan termodifikasi metode refluk

Tabel 1. Hasil Derajat Deasetilasi Produk Kitosan Termodifikasi Glukosa Dengan Metode Autoklaf dan Refluk

Sampel	Derajat Deasetilasi
Kitosan	31,51
Kitosan termodifikasi glukosa metode autoklaf	27,94
Kitosan termodifikasi glukosa metode refluk	22,31

Tabel 2. Hasil Uji Kelarutan Produk Kitosan Termodifikasi Glukosa Dengan Metode Autoklaf dan Refluk

Sampel	Kelarutan dalam air (g/L)
Kitosan	0,000
Kitosan termodifikasi glukosa metode autoklaf	0,014
Kitosan termodifikasi glukosa metode refluk	0,343

Kelarutan

Peningkatan kelarutan dilakukan melalui memodifikasi struktur kitosan dengan menghilangkan dua atom hidrogen pada gugus amino kitosan kemudian dikaitkan dengan gugus karbonil dari senyawa monosakarida seperti glukosa. Peningkatan kelarutan kitosan akan memperluas aplikasi kitosan pada produk yang tidak stabil terhadap asam.

Pada Tabel 2 dapat dilihat kitosan yang telah termodifikasi lebih larut air seperti hasil penelitian ini yang menunjukkan kitosan termodifikasi autoklaf meningkat dari 0 g/L menjadi 0,014 g/L dan kitosan termodifikasi refluk menjadi 0,343 g/L. Peningkatan kelarutan kitosan terjadi akibat turunnya interaksi hidrofobik intermolekul kitosan, seperti ikatan van der Waals yang akan membuat kelarutannya meningkat dalam air (Vanden Braber et al. 2017). Rendahnya kelarutan kitosan dalam air disebabkan strukturnya yang *rigid* dimana gugus amino primer memainkan peranan penting dalam pembentukan konformasi yang khas melalui ikatan hidrogen baik intra maupun intermolekul kitosan (Tang et al 2007).

Suhu dan waktu reaksi merupakan faktor penting yang mempengaruhi hasil kelarutan kitosan termodifikasi. Menurut Chung et al, suhu optimal modifikasi kitosan-sakarida tercapai pada suhu 65°C selama 6 hari. Hal ini sejalan dengan hasil yang dilaporkan oleh Gull'on et al, dimana suhu optimum didapat pada suhu 60°C dalam reaksi yang lama, sedang pada suhu tinggi terjadi proses degradasi produk dan terjadi reaksi karamelisasi yang akan menurunkan

kelarutan kitosan modifikasi. Besarnya selisih kelarutan kitosan termodifikasi autoklaf dengan kitosan termodifikasi refluk mungkin diakibatkan oleh suhu autoklaf yang lebih tinggi (121°C) dan waktu reaksi yang relatif lama.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini diketahui bahwa kitosan dapat dimodifikasi dengan penambahan glukosa melalui reaksi maillard. Pada spektrum FTIR terjadi penurunan derajat asetilasi dan tingkat kelarutan. Peningkatan kelarutan kitosan termodifikasi lebih baik dibandingkan kitosan yakni sebesar 0,014 g/L untuk kitosan termodifikasi autoklaf dan 0,343 g/L untuk kitosan termodifikasi refluk.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia yang telah mendanai penelitian ini melalui Program INSINAS Tahun Anggaran 2019 no. kontrak 010/P/RPL-LIPI/INSINAS-1/II/2019 dan 2018 dengan no. kontrak 015/P/RPL-LIPI/INSINAS-1/III/2018.

DAFTAR PUSTAKA

- Alborzi, S. 2012. "Encapsulation of Folic Acid in Sodium Alginate-Pectin-Poly (Ethylene Oxide) Electrospun Fibers to Increase Its Stability," 154.
- Braber, Noelia L. Vanden, Ladislao I. Díaz Vergara, Faustino E. Morán Vieyra, Claudio D. Borsarelli, Mariana M. Yossen, Jorge R. Vega, Silvia G. Correa, and Mariana A. Montenegro. 2017. *Physicochemical Characterization of Water-Soluble Chitosan Derivatives with Singlet Oxygen Quenching and Antibacterial Capabilities. International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 102. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.028.
- Chung, Ying Chien, Cheng Lang Kuo, and Chiing Chang Chen. 2005. "Preparation and Important Functional Properties of Water-Soluble Chitosan Produced through Maillard Reaction." *Bioresource Technology*. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.001.
- Estevinho, Berta Maria Abreu Nogueiro, Fernando Alberto Nogueira Rocha, Lúcia Maria Da Silveira Santos, and Maria Arminda Costa Alves. 2013. "Using Water-Soluble Chitosan for Flavour Microencapsulation in Food Industry." *Journal of Microencapsulation* 30 (6): 571–

79. doi:10.3109/02652048.2013.764939.
- Gullón, Beatriz, María I. Montenegro, Ana I. Ruiz-Matute, Alejandra Cardelle-Cobas, Nieves Corzo, and Manuela E. Pintado. 2016. "Synthesis, Optimization and Structural Characterization of a Chitosan-Glucose Derivative Obtained by the Maillard Reaction." *Carbohydrate Polymers* 137. Elsevier Ltd.: 382–89. doi:10.1016/j.carbpol.2015.10.075.
- Kim, Chun Ho, Jang Won Choi, Heung Jae Chun, and Kyu Suk Choi. 1997. "Carr 1985.Pdf" 393: 387–93. doi:10.1007/s002890050064.
- Knidri, Hakima El, Raja Belaabed, Abdellah Addaou, Ali Laajeb, and Ahmed Lahsini. 2018. "Extraction, Chemical Modification and Characterization of Chitin and Chitosan." *International Journal of Biological Macromolecules* 120. Elsevier B.V.: 1181–89. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139.
- Kosaraju, Shantha Lakshmi, Rangika Weerakkody, and Mary Ann Augustin. 2010. "Chitosan-Glucose Conjugates: Influence of Extent of Maillard Reaction on Antioxidant Properties." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (23): 12449–55. doi:10.1021/jf103484z.
- Mahae, N., C. Chalut, and P. Muhamud. 2011. "Antioxidant and Antimicrobial Properties of Chitosan-Sugar Complex." *International Food Research Journal* 18 (4): 1543–51.
- Phisut, N., and B. Jiraporn. 2013. "Characteristics and Antioxidant Activity of Maillard Reaction Products Derived from Chitosan-Sugar Solution." *International Food Research Journal* 20 (3): 1077–85. doi:10.1007/s10068-010-0131-x.
- Qin, Caiqin, Huirong Li, Qi Xiao, Yi Liu, Juncheng Zhu, and Yumin Du. 2006. "Water-Solubility of Chitosan and Its Antimicrobial Activity." *Carbohydrate Polymers* 63 (3): 367–74. doi:10.1016/j.carbpol.2005.09.023.
- Romero, Marissa Villafuerte, and Chi Tang Ho. 2007. "Maillard Reaction in Flavor Generation." *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality*, no. Nursten 1981: 259–74. doi:10.1002/9780470277829.ch20.
- Santos, Z. M. dos, A. L.P.F. Caroni, M. R. Pereira, D. R. da Silva, and J. L.C. Fonseca. 2009. "Determination of Deacetylation Degree of Chitosan: A Comparison between Conductometric Titration and CHN Elemental Analysis." *Carbohydrate Research* 344 (18). Elsevier Ltd: 2591–95. doi:10.1016/j.carres.2009.08.030.
- Tang, Zhen Xing, Jun Qing Qian, and Lu E. Shi. 2007. "Preparation of Chitosan Nanoparticles as Carrier for Immobilized Enzyme." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 136 (1): 77–96. doi:10.1007/BF02685940.
- Yuan, Youling, Betsy M. Chesnutt, Warren O. Haggard, and Joel D. Bumgardner. 2011. "Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in Vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures." *Materials* 4 (8): 1399–1416. doi:10.3390/ma4081399.