

Karakterisasi Kitosan dari Cangkang Rajungan dan Tulang Cumi dengan Spektrofotometer FT-IR Serta Penentuan Derajat Deasetilasi Dengan Metode Baseline

**Risfidian Mohadi, Christina Kurniawan, Nova Yuliasari,
Nurlisa Hidayati**

*Departement of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Sriwijaya University
Jl. Raya Palembang Prabumulih Km.32 Ogan Ilir 30662, Sumatera Selatan, Indonesia
E-mail:risfidian.mohadi@unsri.ac.id*

ABSTRACT

Chitosan was isolated from crab shell as chitosan- α and squid pens as chitosan- β . The characterization by FTIR show the functional groups of chitosan at wavenumbers 1600 cm^{-1} for NH_2 and 3400 cm^{-1} for $-\text{OH}$. The deasetilation degree of chitosan were 76,6% from crab shell and 70,42% for chitosan from squid pens, respectively.

Keyword: chitosan, nanocomposite, methylene blue, TiO_2 .

ABSTRAK

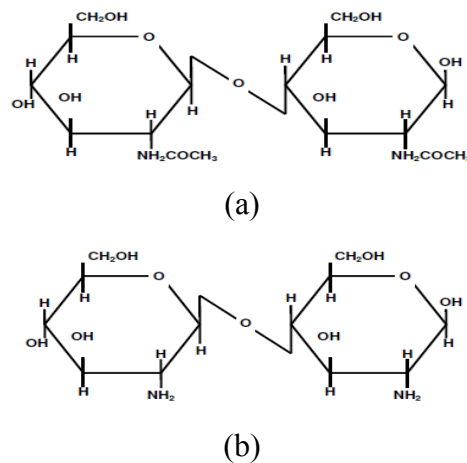
Chitosan diisolasi dari cangkang kepiting sebagai kitosan- α dan dari tulang rawan cumi-cumi sebagai kitosan- β . Karakterisasi dengan FTIR menunjukkan gugus fungsi kitosan pada wavenumbers 1600 cm^{-1} untuk NH_2 dan 3400 cm^{-1} untuk $-\text{OH}$. Tingkat deasetilasi kitosan adalah 76,6% dari cangkang kepiting dan 70,42% untuk kitosan dari tulang cumi-cumi.

Kata kunci: kitosan, nanokomposit, metilen biru, TiO_2 .

1. Pendahuluan

Kitosan merupakan biopolimer alam dengan sumber melimpah yang dapat dimanfaatkan di bidang industri modern, diantaranya sebagai pengkhelat logam, pengawet alami, antioksidan, penyerap zat warna, serta dapat digunakan untuk pemisahan protein (Wiyarsi,

2008). Kitosan yang termasuk senyawa turunan dari kitin dihasilkan dari proses deasetilasi dengan menggunakan NaOH konsentrasi tinggi, dimana sebagian besar kitin dan turunannya dihasilkan oleh hewan *crustacea*. Struktur kitin dan kitosan memiliki perbedaan yang terletak pada perbandingan gugus amina ($-\text{NH}_2$) dengan gugus asetil ($-\text{CH}_3\text{CO}$) yang disebut derajat deasetilasi (Agustri, 2012). Struktur kitin dan kitosan ditunjukkan pada Gambar 1.



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

Muzzarelli dan Jeuniaux (1976) telah melaporkan bahwa kitin yang dihasilkan dari cangkang hewan *crustacea*, misalnya udang atau rajungan memiliki struktur α -kitin, sedangkan untuk struktur β -kitin dan γ -kitin masing-masing dihasilkan oleh tulang cumi dan *fungi*. Chandumpai *et al.* (2004) didalam penelitiannya telah membandingkan kandungan kitosan yang dihasilkan dari cangkang udang dengan tulang cumi, dimana persentase kitosan yang dihasilkan dari serbuk tulang cumi sekitar 25-30% dari berat keringnya, sedangkan untuk kitosan yang dihasilkan dari serbuk cangkang udang yakni sekitar 15-20% dari berat keringnya. Hasil dari penelitian Rahayu dan Purnavita (2007) didapat bahwa kitosan yang dihasilkan dari serbuk cangkang rajungan sekitar 20-30% dari berat keringnya.

2. Material dan Metode

2.1. Alat dan bahan

Alat yang digunakan didalam penelitian, yaitu seperangkat peralatan gelas, ayakan 80 *mesh*, mortar, oven, *furnace*, neraca analitik, grinder, spatula, spektrofotometer FT-IR Shimadzu 8201PC. Bahan yang digunakan didalam penelitian, yaitu cangkang rajungan, tulang cumi, natrium hidroksida, asam klorida, dan akuades.

2.2. Prosedur Kerja

2.2 Sampel Cangkang Rajungan dan Tulang Cumi

Cangkang rajungan dan tulang cumi diambil dari pasar Cinde yang ada di Palembang. Cangkang rajungan dan tulang cumi yang telah diperoleh, kemudian dicuci bersih dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama empat hari. Cangkang rajungan yang telah kering kemudian dihancurkan dengan mortar sampai halus, sedangkan tulang cumi yang telah kering digiling dengan grinder sampai halus. Cangkang rajungan dan tulang cumi yang telah halus kemudian diayak hingga lolos ukuran 80 *mesh*. Cangkang rajungan dan tulang cumi yang telah menjadi serbuk siap untuk dipreparasi lebih lanjut.

2.3.2. Preparasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (Chandumpai *et al.*, 2004)

Cangkang rajungan yang telah lolos ayakan 80 *mesh* sebanyak 100 gram dimasukkan ke dalam beker *glass* 500 mL, kemudian dilakukan proses penghilangan mineral (demineralisasi) dengan menambahkan larutan HCl 1 M ke dalam cangkang rajungan dengan rasio 1:10 (b/v) antara cangkang rajungan dan HCl. Campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu kamar selama 3 jam. Campuran kemudian disaring dengan kertas saring Whatman, dan residu yang terdapat pada kertas saring dilakukan pengujian dengan larutan AgNO₃ untuk menghilangkan ion klorida. Selanjutnya, residu yang pHnya telah netral tersebut dikeringkan didalam oven dengan temperatur 70°C hingga kering dengan berat konstan. Setelah residu kering, dilanjutkan ke proses penghilangan protein (deproteinasi), dimana residu dimasukkan kedalam beker *glass* 500 mL dan ditambah dengan larutan NaOH 1 M dengan rasio 1:10 (b/v) antara cangkang rajungan dan NaOH. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 60°C di atas *hotplate* sambil diaduk selama 1 jam. Kemudian campuran disaring dengan kertas saring Whatman dan residu yang terdapat pada kertas saring dicuci dengan akuades hingga pH netral, lalu dikeringkan didalam oven dengan temperatur 70°C hingga kering dengan berat konstan.

Kitosan diproduksi dengan cara deasetilasi, dimana residu hasil deproteinasi yang telah kering dimasukkan ke dalam beker *glass* dan ditambah larutan NaOH 50% dengan rasio 1:10 (b/v) antara cangkang rajungan dan NaOH. Campuran dipanaskan pada suhu 90°C di atas *hotplate* selama 2 jam. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman dan residu yang merupakan kitosan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Kitosan kemudian dikeringkan didalam oven pada temperatur 70°C hingga kering dengan berat konstan. Kitosan yang telah diperoleh selanjutnya akan dibandingkan dengan cangkang rajungan sebelum perlakuan dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR untuk melihat gugus fungsi

yang terdapat pada kitosan, serta menentukan derajat deasetilasi dari kitosan berdasarkan metode *base line*.

2.3.3. Preparasi Kitosan dari Tulang Cumi (Chandumpai *et al.*, 2004)

Studi penelitian di laboratorium mengindikasikan bahwa tulang cumi dari beberapa spesies hanya mengandung kadar mineral dalam jumlah kecil sekitar 0,03%, sehingga proses demineralisasi dapat dihilangkan dari tahapan mendapatkan kitosan. Preparasi kitin dimulai dari tahap deproteinasi, dimana tulang cumi yang telah lolos ayakan 80 *mesh* sebanyak 100 gram dimasukkan kedalam beker *glass* 500 mL kemudian ditambahkan NaOH 1 M dengan rasio 1:10 (b/v) antara cangkang rajungan dan NaOH. Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 60°C di atas *hotplate* sambil diaduk selama 1 jam. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman dan residu yang terdapat pada kertas saring dicuci dengan akuades hingga pH netral, lalu dikeringkan didalam oven dengan temperatur 70°C hingga kering dengan berat konstan.

Kitosan diproduksi dengan cara deasetilasi kitin, dimana residu hasil deproteinasi yang telah kering dimasukkan ke dalam beker *glass* dan ditambah larutan NaOH 50% dengan rasio 1:10 (b/v) antara cangkang rajungan dan NaOH. Campuran dipanaskan pada suhu 90°C di atas *hotplate* selama 2 jam. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman dan residu yang merupakan kitosan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Kitosan kemudian dikeringkan didalam oven pada temperatur 70°C hingga kering dengan berat konstan. Kitosan yang telah diperoleh selanjutnya akan dibandingkan dengan tulang cumi sebelum perlakuan dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR untuk melihat gugus fungsi yang terdapat pada kitosan, serta menentukan derajat deasetilasi dari kitosan berdasarkan metode *base line*.

2.3. Penentuan Derajat Deasetilasi Kitosan dengan Metode Baseline (Mohadi *et al.*, 2009)

Analisis spektrum FT-IR untuk kitin dan kitosan dilakukan pada daerah gugus fungsi dan daerah sidik jari dengan frekuensi 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} . Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode *base line* berdasarkan spektrum FT-IR, dengan rumus:

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

Dimana, A_{1655} menunjukkan serapan pada pita amida, A_{3450} menunjukkan serapan pada pita hidroksil, dan faktor 1,33 menunjukkan nilai rasio A_{1655} / A_{3450} untuk sepenuhnya derajat deasetilasi kitosan.

Dari nilai absorbansi metilen biru yang terukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis, dapat dihitung konsentrasi metilen biru yang terfotodegradasi atau teradsorpsi oleh nanokomposit kitosan-TiO₂. Data konsentrasi metilen biru yang didapat kemudian dibuat grafik. Persentase fotodegradasi dan adsorpsi metilen biru dapat dihitung berdasarkan rumus:

Konsentrasi metilen biru yang teradsorpsi dan terfotodegradasi (C_1) = $C_{UV} - C_d$

Konsentrasi metilen biru yang teradsorpsi (C_2) = $C_{\text{tanpa UV}} - C_a$

Konsentrasi metilen biru yang terfotodegradasi (C_3) = $C_1 - C_2$

Persentase fotodegradasi metilen biru (%D) = $\frac{C_3}{C_{UV}} \times 100\%$

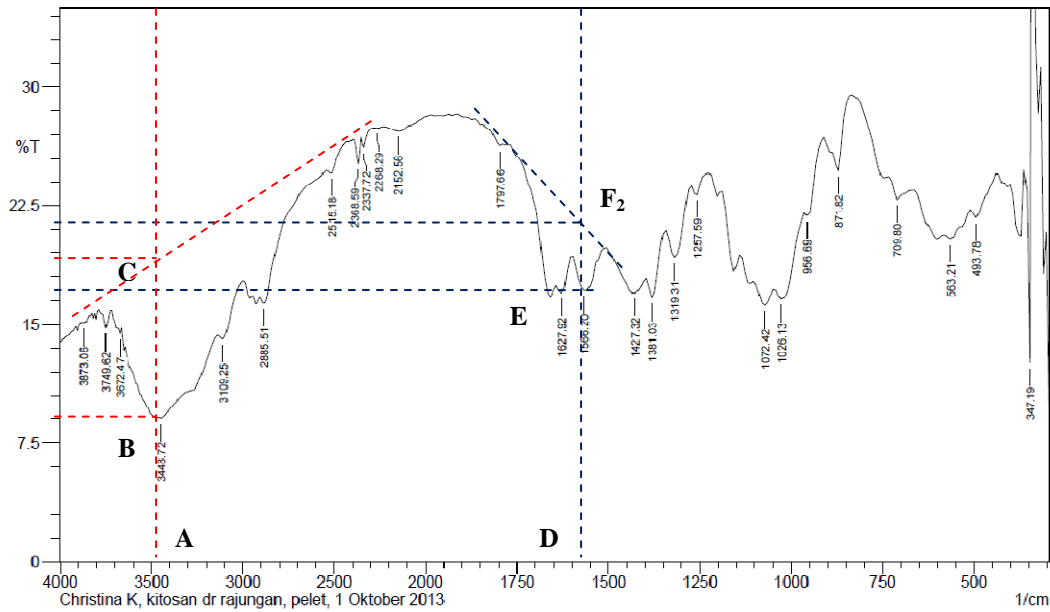
Persentase adsorpsi metilen biru (%A) = $\frac{C_2}{C_{\text{tanpa UV}}} \times 100\%$

Dimana, C_1 adalah konsentrasi metilen biru yang teradsorpsi dan terfotodegradasi (mg/L), C_2 adalah konsentrasi metilen biru yang teradsorpsi (mg/L), C_3 adalah konsentrasi metilen biru yang terfotodegradasi (mg/L), C_{UV} adalah konsentrasi awal larutan metilen biru dengan disinari UV selama 60 menit (mg/L), $C_{\text{tanpa UV}}$ adalah konsentrasi awal larutan metilen biru tanpa disinari UV selama 60 menit (mg/L), C_d adalah konsentrasi sisa metilen biru setelah disinari UV pada waktu kontak 60 menit (mg/L), C_a adalah konsentrasi sisa metilen biru tanpa disinari UV setelah waktu kontak 60 menit (mg/L), %D adalah persentase metilen biru yang terfotodegradasi (%), dan %A adalah persentase metilen biru yang teradsorpsi (%).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Preparasi Kitin dan Kitosan dari Cangkang Rajungan dan Tulang Cumi

Serbuk cangkang rajungan dan tulang cumi yang telah dipreparasi harus mengalami proses deproteinasi, yang merupakan tahapan awal untuk mendapatkan kitosan. Rendemen yang dihasilkan pada tahap deproteinasi mencapai 60,15% untuk cangkang rajungan, sedangkan untuk tulang cumi didapatkan rendemen sekitar 65,04%. Pada proses demineralisasi, terjadi proses penghilangan mineral utama yang terdapat pada cangkang rajungan seperti kalsium karbonat (CaCO₃) yang menghasilkan rendemen sebesar 40,02%. Tahapan terakhir untuk mendapatkan kitosan disebut dengan proses deasetilasi. Pada proses tersebut, rendemen kitosan yang didapat dari cangkang rajungan sebesar 70,71%, sedangkan pada tulang cumi didapatkan rendemen sekitar 85,73%.



Gambar 2. Perhitungan derajat deasetilasi dari spektrum FT-IR untuk kitosan dari cangkang rajungan

Penentuan Derajat Deasetilasi (DD):

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

Dimana,

$$A_{1655} = \log \left(\frac{DF_2}{DE} \right)$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{AC}{AB} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left(\frac{21,3}{16,9} \right) = 0,1$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{19}{9} \right) = 0,32$$

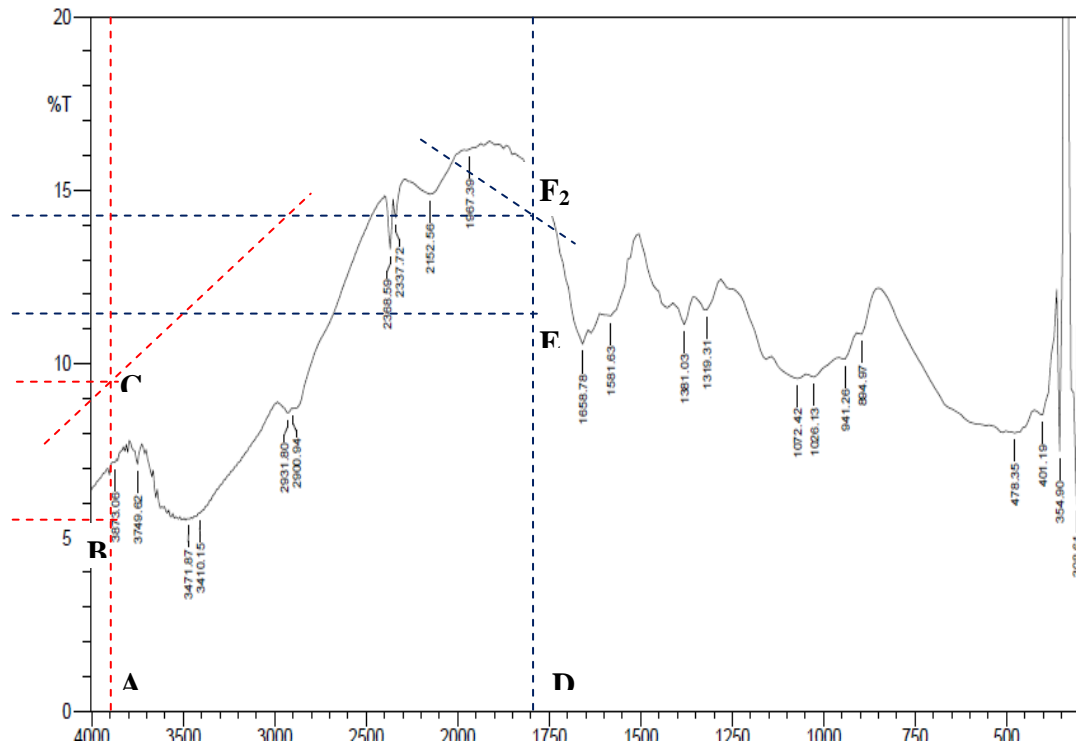
sehingga derajat deasetilasi (DD):

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{0,1}{0,32} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

$$DD = 100 - [23,4]$$

$$DD = 76,6$$



Gambar 3. Perhitungan derajat deasetilasi dari spektrum FT-IR untuk kitosan dari tulang cumi

Penentuan Derajat Deasetilasi (DD):

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

Dimana,

$$A_{1655} = \log \left(\frac{DF_2}{DE} \right)$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{AC}{AB} \right)$$

$$A_{1655} = \log \left(\frac{14,2}{11,5} \right) = 0,0916$$

$$A_{3450} = \log \left(\frac{9,4}{5,5} \right) = 0,2328$$

sehingga derajat deasetilasi (DD):

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

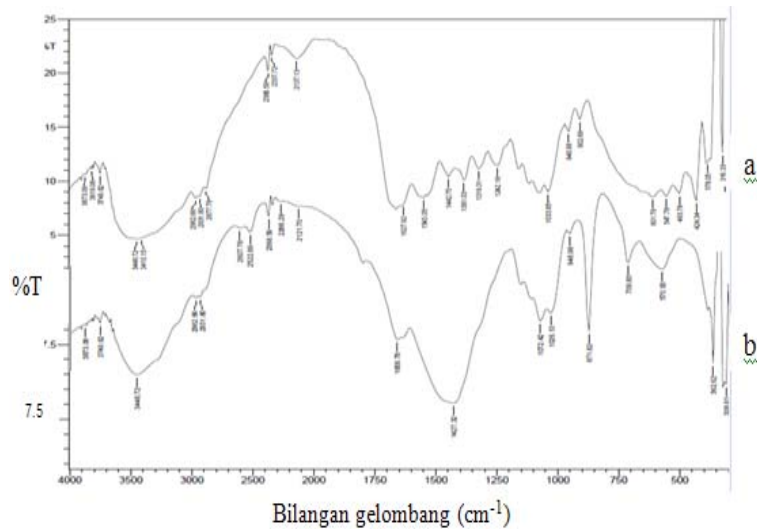
$$DD = 100 - \left[\left(\frac{0,0916}{0,2328} \right) \times \frac{100}{1,33} \right]$$

$$DD = 100 - [29,58]$$

$$DD = 70,42$$

3.2. Karakterisasi Cangkang Rajungan dan Tulang Cumi dengan Spektrofotometer FT-IR

Gambar 2 menunjukkan spektrum FT-IR dari cangkang rajungan dan tulang cumi pada daerah $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

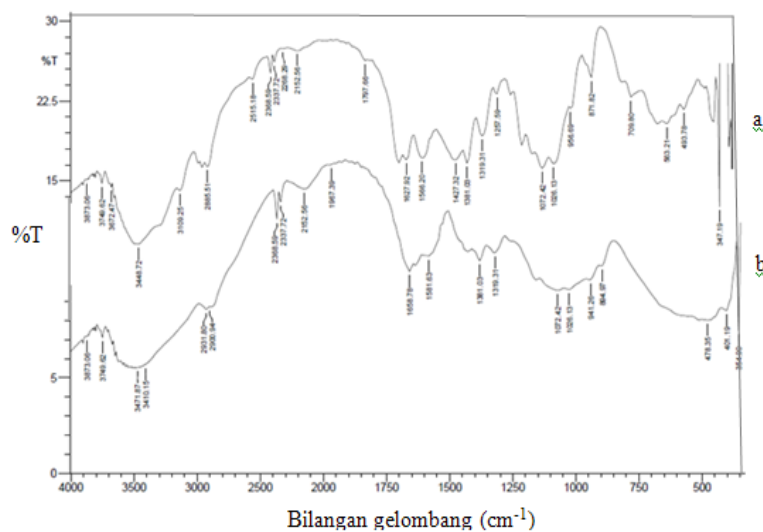


Gambar 4. Spektrum FT-IR (a) tulang cumi dan (b) cangkang rajungan sebelum perlakuan

Berdasarkan hasil analisis gugus fungsi dengan FT-IR, diketahui bahwa cangkang rajungan dan tulang cumi sebelum perlakuan masih mempunyai gugus asetil yang ditandai dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1070 cm^{-1} yang menandakan adanya vibrasi ulur gugus -CO dan bilangan gelombang 2900 cm^{-1} yang menandakan adanya vibrasi ulur gugus -CH_3 .

3.3. Karakterisasi Kitosan dari Cangkang Rajungan dan Tulang Cumi dengan Spektrofotometer FT-IR

Gambar 5 memperlihatkan spektrum FT-IR kitosan dari cangkang rajungan dan tulang cumi pada daerah $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$.



Gambar 5. Spektrum FT-IR kitosan (a) cangkang rajungan dan (b) tulang cumi

Pada Gambar 5a terlihat adanya serapan khas untuk kitosan yang terdapat pada bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dari gugus -OH yang tumpang tindih dengan rentangan -NH . Sedangkan untuk spektrum FT-IR pada Gambar 5b, vibrasi ulur gugus -OH terlihat pada daerah $3410,15\text{ cm}^{-1}$. Perbedaan yang terjadi setelah tahap deasetilasi adalah tidak munculnya gugus C=O pada daerah $1680\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan hilang atau telah berkurangnya gugus C=O pada kitosan, serta munculnya serapan pada $871,82\text{ cm}^{-1}$ untuk spektrum FT-IR dari kitosan cangkang rajungan dan $894,97\text{ cm}^{-1}$ untuk spektrum FT-IR dari kitosan tulang cumi yang menandakan adanya vibrasi dari gugus -NH_2 . Hasil perhitungan derajat deasetilasi berdasarkan metode base line pada FT-IR, didapati nilai derajat deasetilasi untuk kitosan dari cangkang rajungan sebesar $76,6\%$ dan untuk kitosan dari tulang cumi sebesar $70,42\%$.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Kitosan- α yang telah diisolasi dari cangkang rajungan menghasilkan rendemen sebesar $70,71\%$, sedangkan kitosan- β yang telah diisolasi dari tulang cumi menghasilkan rendemen sebesar $85,73\%$.
2. Derajat deasetilasi dari kitosan- α untuk cangkang rajungan yaitu $76,6\%$, sedangkan derajat deasetilasi dari kitosan- β untuk tulang cumi yaitu $70,42\%$.

5. Acknowledgements

Terima kasih kepada DIKTI atas pembiayaan penelitian melalui dana Desentralisasi, Univeritas Sriwijaya melalui kontrak No. 129/UN9.3.1/LT/2014. Terima kasih juga kepada seluruh Mahasiswa/I yang terlibat serta Jurusan Kimia FMIPA Unsri untuk fasilitas laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustri, A. A. (2012). *Preparasi dan Karakterisasi Bioplastik dari Air Cucian Beras dengan Penambahan Kitosan*. Skripsi Sarjana Sains, FKIP Kimia Universitas Negeri Yogyakarta: Yogyakarta.
- Chandumpai, A.; Narongsak S.; Damrongsak F.; Prasart S. (2004). Preparation and Physico-chemical Characterization of Chitin and Chitosan from The Pens of The Squid Species, *Loligo lessoniana* and *Loligo formosana*. *Carbohydrate Polymers* 58: 467-474.
- Mohadi, R.; Nurlisa H.; dan Miranda R. (2009). Synthesis and Characterization of Composite Fe-chitosan and Its Application for Wastewater Treatment. *Proceeding of 1st*

International Conference on Advances in Wastewater Treatment and Reuse, Tehran, Iran.

Muzzarelli, R. A. A. dan Jeuniaux, C. (1976). *In R. A. A. Muzzarelli (Ed.), Chitin*. New York: Pergamon Press.

Rahayu, L. H. dan Purnavita, S. (2007). Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Jurnal Reaktor*, Vol. 11, No. 1, Hal. 45-49.

Wiyarsi, A. dan Erfan P. (2008). Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari Cangkang Udang Terhadap Efisiensi Penjerapan Logam Berat. *Jurnal UNY*, Hal. 1-27.