

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN-MAGNESIUM (II) COMPLEX IONS FROM SHRIMP SHELLS

IDALIA BILAUT*, IMANUEL GAURU, HERMANIA Em WOGO, TITUS LAPAILAKA.

Jurusan Kimia FST Undana, Jl. Adi Sucipto Penfui Kupang Indonesia

Article Received: 16 May 2019

Article Accepted: 21 June 2019

Abstract

Research has been carried out on the synthesis and characterization of Mg - Chitosan complex ions from shrimp shells using crosslink method. Chitosan isolation was made in four stages, namely deproteination, demineralization, depigmentation and deacetylation. The maximum degree of deacetylation (DD) of chitosan is 89%. Based on XRD and FTIR data, chitosan obtained is in the form of amorphous and there are typical wave number of chitosan, namely 3444.91 cm^{-1} and 1658.4 cm^{-1} associated to O-H, N-H dan C=O.

Keywords: *Shrimp, Synthesis, Chitosan, Ca (II) - Chitosan, cross link*

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis dan karakterisasi ion kompleks Mg-Kitosan dari cangkang udang menggunakan metode *crosslink*. Proses isolasi kitosan dibuat dengan empat tahap yaitu deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi. Berdasarkan hasil perhitungan derajat deasetilasi (DD) maximum kitosan sebesar 89%. Berdasarkan data XRD dan FTIR kitosan yang diperoleh kitosan berbentuk amorf dan terdapat karakteristik kitosan pada bilangan gelombang yaitu 3444.91 cm^{-1} dan 1658,4 cm^{-1} ikatan O-H,N-H₂ dan C=O.

Kata kunci: *Udang, Sintesis, Kitosan, Mg-Kitosan, Cross link*

Pendahuluan

Indonesia merupakan negara dengan laut yang sangat luas atau biasa disebut sebagai negara maritim. Hal ini tentunya berdampak pada hasil laut yang diperoleh, salah satunya adalah udang. Produksi udang yang melimpah tentunya menjadi salah satu komoditi ekspor. Di Nusa Tenggara Timur (NTT), udang merupakan komoditi andalan untuk dijual ke luar pulau maupun ke luar negeri. Produksi udang dari tambak supraindensif yang berpusat di kawasan Tablolong, Kabupaten Kupang berkisar antara 25-30 ton pertahun. Pada tahun 2017 produksi ini akan ditingkatkan menjadi 60-90 ton per tahun¹. Udang digunakan sebagai bahan makanan yang mengandung protein tinggi yaitu berkisar 85-95% dan bagian yang paling sering

*Corresponding Author: Jl. Adisucipto-Penfui Kupang 85110 telp.(+62380)8037977,
e-mail: idalia.bilaut10@gmail.com

dikonsumsi adalah daging udangnya. Sedangkan cangkang, kepala, kulit dan ekor udang dibuang. Hal ini mengakibatkan banyaknya limbah berupa cangkang udang berkisar antara 35-50% limbah dari total berat udang. Limbah yang cukup banyak ini tentunya akan menyebabkan pencemaran lingkungan jika tidak diolah dengan tepat. Padahal pada limbah cangkang udang banyak mengandung senyawa kitin yang bisa digunakan sebagai bahan dasar pembuatan adsorben. Hasil penelitian No menyatakan bahwa kitin yang terkandung dalam limbah cangkang udang sebesar 24,3 % dari ebrat keringnya².



Gambar 1. Limbah Cangkang Udang

Salah satu senyawa turunan dari kitin yang banyak dikembangkan adalah kitosan. Kitosan merupakan polimer rantai panjang Glukosamin, 2-amino-deoksiglukosa yaitu suatu polisakarida alami yang memiliki banyak kegunaan seperti bahan pengkhat, pengemulsi dan adsorben. Melimpahnya sumber kitosan tersebut dapat dijadikan alternatif untuk bahan dasar katalis yang ramah lingkungan dan tidak toksik sehingga dapat memenuhi kebutuhan katalis di dalam negeri tanpa impor dan mengurangi pencemaran lingkungan. Pada umumnya kitin diperoleh dari kerangka hewan invertebrata yang termasuk kelompok *Arthropoda sp*, *Molusca sp*, *Coelenterata sp*, *Annelida sp*, *Nematoda sp* dan beberapa dari kelompok jamur. Selain berasal dari kerangka hewan invertebrata, kitin banyak ditemukan pada bagian insang ikan, trakea, dinding usus dan kulit cumi-cumi. Sumber utama kitin ialah cangkang *Crustaceae sp*, yaitu udang, lobster, kepiting dan hewan bercangkang lainnya, terutama yang berasal dari laut³. Selain selulosa, kitin adalah polisakarida yang melimpah di alam. Keberadaan gugus amida dalam kitin dan gugus amina pada kitosan menjadikan kitosan dan kitin dapat digunakan sebagai adsorben yang dapat mengikat logam berat seperti Cd, Cu, Pb. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kitosan dapat mengikat logam berat dengan sangat baik. Kitosan yang dihasilkan dari cangkang udang sendiri juga dapat diinteraksikan dengan logam-logam transisi maupun dengan logam non transisi seperti Mg, Ca dan logam alkali lainnya. Proses interaksi logam non transisi dilakukan melalui proses *crosslink* yang berfungsi sebagai pengikat silang

rantai polimer yang satu dengan yang lain. Berdasarkan penelitian yang dilakukan sebelumnya oleh Mahaninia dkk. proses *crosslink* yang dilakukan menggunakan 2 larutan epiklorohidrin dan glutaraldehid⁴. Dari kedua larutan ini, glutaraldehid memberikan kemampuan untuk menyerap anion empat kali lebih besar dibandingkan epiklorohidrin. Pada penelitian tersebut konsentrasi glutaraldehid yang digunakan adalah 5% dan waktu reaksinya 48 jam. Glutaraldehid merupakan pereaksi yang cukup beracun, sehingga perlu dilakukan penelitian dengan konsentrasi yang rendah dan waktu bereaksi yang singkat, untuk mengurangi dampak negatif dari glutaraldehid. Isolasi kitin dan sintesis kitosan dari cangkang udang melalui proses deproteinase, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi. Kitosan yang diperoleh diinteraksikan dengan logam transisi untuk mendapatkan senyawa kompleks logam-kitosan.

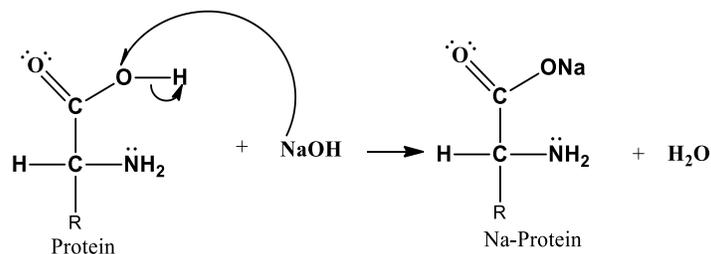
Hasil dan Pembahasan

Isolasi Kitosan

Serbuk udang yang lolos ayakan 100 *mesh* dibuat tahap-tahap isolasi. Tujuan pengayakan agar mendapat partikel yang lebih kecil sehingga luas permukaannya semakin besar dan semakin cepat kelarutannya.

Tahap Deproteinasi

Merupakan tahap penghilangan protein dengan penambahan basa NaOH. Basa NaOH ini akan berikatan dengan protein dan membentuk senyawa natrium proteinat yang larut dalam air. Tujuan dari refluks untuk mempercepat reaksi pada ikatan. Kemudian residu dicuci untuk menghilangkan ion yang tidak ikut beraksi. Tujuan dari pengeringan agar sampel bebas dari molekul air.



Gambar 2. Mekanisme Reaksi deproteinasi

Tahap Mineralisasi

Merupakan tahap penghilangan mineral dengan penambahan larutan HCl. HCl akan melarutkan mineral dalam cangkang udang yaitu CaCO_3 dan CaSO_4 . Penghilangan mineral ditandai dengan terbentuk gas CO_2 dan H_2O . Kalsium mineral ini akan larut dalam air.



Gambar 3. Proses demineralisasi (a) reaksi pencampuran (b) hasil.

Tahap Depigmentasi

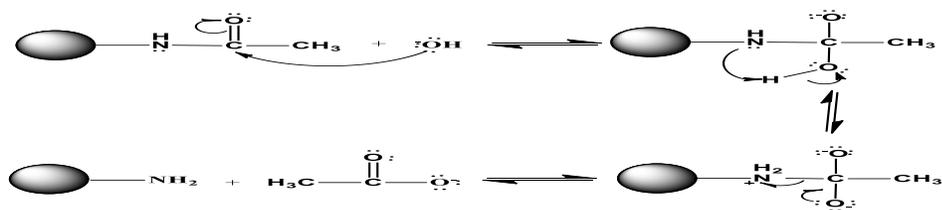
Merupakan tahap penghilangan pigmen dengan penambahan larutan aseton. Pada tahap ini ditandai dengan warna larutan yang kuning pada filtrat dan warna putih pada residu.



Gambar 4. Proses depigmentasi (a) filtrat (b) hasil

Tahap Deasetilasi

Merupakan tahap pengubahan gugus asetimida menjadi gugus amina. Tujuan dibuat variasi adalah mengetahui DD maksimum kitosan. Dari hasil perhitungan diperoleh DD maksimum sebesar 89 %. Dimana semakin besar konsentrasi, waktu dan suhu maka semakin besar nilai DD kitosan. Nilai ini menunjukkan bahwa kitosan hasil isolasi telah memenuhi standar dengan nilai $\text{DD} > 70\%$ seperti yang dilaporkan oleh Baxter⁵.

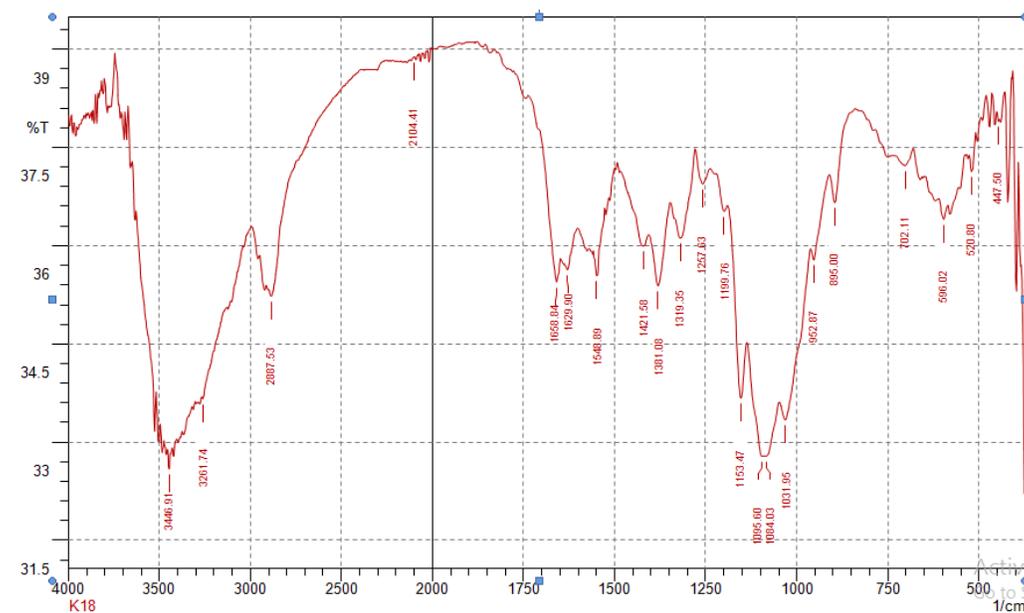


Gambar 5. Mekanisme reaksi kitin menjadi kitosan

Tabel 1. Tabel nilai DD

Konsentrasi/	40%			50%			60%		
Waktu/	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Suhu									
90°	77,75	69,25	69,25	70,75	70,00	76,00	77,25	75,25	70,00
100°	76,75	70,75	83,50	76,00	82,00	85,00	84,25	88,00	89,00
110°	85,00	83,50	83,00	88,00	89,00	89,00	87,00	78,00	88,00

Analisis FTIR



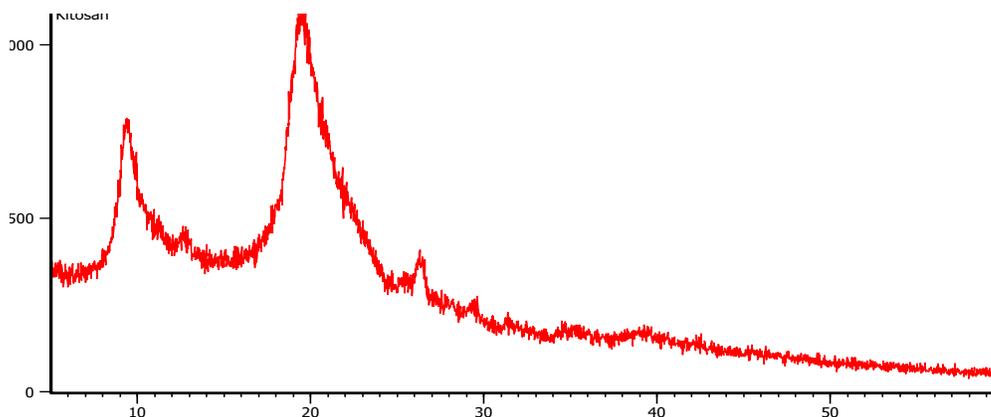
Gambar 6. Spektre IR Kitosan

Terdapat pita spektra IR kitosan yang khas pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang merupakan peregangan O-H dan N-H. serapan pada Bilangan gelombang 2900 cm^{-1} merupakan ikatan lemah C-H. Puncak sekitar 1400 cm^{-1} merupakan deformasi C-H atau peregangan C-N. Menurut Silverstein, salah satu serapan karakteristik untuk senyawa kitosan adalah adanya serapan perengangan lemah pada daerah 1650 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus C=O pada ikatan (-NHCOCH₃). Sebuah ikatan yang kuat dengan beberapa puncak kecil antara 1100 dan 1000 cm^{-1} merupakan ikatan C–O–C.

Tabel 2. Karakterisasi senyawa kitosan⁶

No.	Gugus fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
		Kitosan standar	Kitosan
1	OH tumbang tindih NH ₂	3441,01	3446,91
2	NH Alifatik	3259,70	3261,74
3	Simetrik CH ₃ dan Asimetrik CH ₂	2992,94	2887,52
4	C=O dalam NHCOCH ₃ (ikatan amida)	1662,64	1658,84
5	C=O protonasi (ikatan amida II)	1554,63	1548,89
6	CH ₂ pembengkokan dan CH ₃ deformasi	1404,18	1421,58
7	COC peregangan	1033,86	1031,95
8	Cincin peregangan (B-1,4-glikosidik)	867,97	895,00

Analisis XRD



Gambar 7. SpektraXRD Kitosan

Puncak tertinggi pertama $2\theta = 9,2580^\circ$ dengan nilai $d = 9,55277\text{ \AA}$ dan puncak tajam yang kedua pada sudut $2\theta = 19,2843^\circ$ dengan nilai $d = 4,60277\text{ \AA}$. Berdasarkan hasil yang diperoleh maka dapat disimpulkan bahwa bentuk kitosan adalah polimorf terdehidrasi. Dimana seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Okuyama bahwa ada 3 jenis bentuk kitosan yaitu kitosan

terdehidrasi, anhidrat dan bentuk amorf⁷. Jika berbentuk terdehidrasi, maka sudut $2\theta = 10,4^\circ$ dan puncak disekitar sudut $2\theta = 20^\circ$ Struktur molekul dari bentuk kitosan polimorf terhidrasi.

Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah kitosan dapat diisolasi. NaOH yang teradisi kedalam kitin akan memutuskan ikatan amida pada kitin dan membentuk amina pada kitosan. Konsentrasi NaOH yang semakin besar akan menghasilkan nilai yang DD yang tinggi. Sintesis Ion Mg-Kitosan dapat lakukan dengan metode *cross link* dan terbentuk senyawa kompleks didukung oleh data yang diperoleh dari FTIR, TGA dan XRD.

Daftar Pustaka

1. Anomim, 2015, [Http://kimia.edu/utama/bahanajar/kuliah_web/2009/060914/jenis-jenis%20pestisida.html](http://kimia.edu/utama/bahanajar/kuliah_web/2009/060914/jenis-jenis%20pestisida.html), Diakses tanggal 3 November 2017
2. No, H.K., Lee, S.H., Park, N.Y., Meyers, S.P., 2003, *Comparison of psychochemical, binding and antibacterial properties of chitosans prepared without and with deproteinization process*, *J Agric Food Chem*, Vol.51, 7659-7663.
3. Hawab, H. M., 2005, *Kitosan dapat Mengikat Molekul Kolesterol*, *J Nusa Kimia*2(1).
4. Mahaninia, MH., Lee D. Wilson., 2016, *Modular Cross-Linked Chitosan Beads with Calcium Doping for Enhanced Adsorptive Uptake of Organophosphate Anions*.
5. Baxter, A., Dillon, M., Taylor, KD., Roberts, GAF.1992. *Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan*. *Int J Biol Macromol* 14 : 166– 169.
6. Dompeipen, E, J., Kaimudin, M.,Dewa, R, P., 2016, *Isolasi Kitin dan Kitosan dari Limbah Kulit Udang*, Balai Riset dan Standarisasi Industri Ambon.
7. Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T., Yui, T., Ogawa, K., 1997, *Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan*, *Macromolecules* 1997, 30, 5849-5855.

Metodologi Penelitian

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk cangkang udang, aquades, NaOH 4, 5, 40, 50 dan 60%, HCl 1 M, MgSO₄ 0,5 M, CH₃COOH 1%, aseton, glutaraldehid

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayakan 100 mesh, seperangkat alas gelas, pengaduk, labu alas bulat, oven, gelas beker, FT-IR, TGA dan XRD

Prosedur Penelitian

Preparasi Sampel

Udang Windu yang diambil dari Noelbaki, Kecamatan Kupang Tengah, Kabupaten Kupang sebanyak 7 Kg lalu dipisahkan cangkang dan isinya, kemudian dicuci dengan air sampai bersih dari sisa-sisa darah dan dikeringkan dibawah sinar matahari selama 2 hari. Cangkang udang yang telah kering kemudian dihaluskan dengan menggunakan blender lalu diayak hingga lolos ukuran 100 *mesh*. Dilakukan tahap deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi kemudian sampel di karakterisasi dengan FTIR dan XRD. Kitosan hasil isolasi dilakukan dikomplekskan dengan ion Ca(II) menggunakan metode *cross link* dengan larutan glutaraldehyd dan dikarakterisasi dengan FTIR, XRD dan TGA.

Proses Deproteinasi

Serbuk udang kering yang sudah diayak sebanyak 25 g dan 250 mL larutan NaOH 4% (b/v) dimasukkan ke dalam labu alas bulat 500 mL dan direfluks sambil diaduk pada suhu 80 °C selama 1 jam. Padatan yang diperoleh kemudian dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering (\pm 48 jam).

Proses Demineralisasi

Serbuk udang hasil deproteinasi 10 g dan 150 mL larutan HCl 1 M dimasukkan ke dalam gelas beker 500 mL dan diaduk pada suhu kamar selama 3 jam. Serbuk yang diperoleh kemudian dicuci sampai netral dengan akuades bebas mineral dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering (\pm 8 jam).

Proses Depigmentasi

Sebanyak 10 g serbuk udang hasil demineralisasi dan 100 mL larutan NaOCl 4% (v/v) yang kemudian disebut kitin dimasukkan ke dalam gelas beker 500 mL dan diaduk selama 1 jam pada suhu kamar. Serbuk yang dihasilkan kemudian dicuci sampai netral dengan akuades dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering (\pm 8 jam).

Proses Deasetilasi

Sebanyak 10 g kitin dan 150 mL larutan NaOH dengan variasi konsentrasi 40, 50 dan 60% (b/v) dimasukkan ke dalam labu alas bulat 500 mL dan direfluks pada suhu 90, 100, 110 °C selama 1, 2, 3 jam serta re-deasetilasi 2 dan 3 kali. Serbuk yang diperoleh kemudian dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering (\pm 8 jam). Spektra FTIR memberikan informasi tentang harga Derajat Deasetilase kitosan dan harga DD optimum memberikan informasi tentang konsentrasi NaOH optimum. Untuk menentukan DD digunakan metode garis oleh Moore dan Robert, seperti ditunjukkan dalam persamaan (1). Selanjutnya kitosan hasil optimasi konsentrasi NaOH ini disebut kitosan A, kitosan hasil optimasi suhu ini disebut kitosan B, kitosan hasil optimasi waktu ini disebut kitosan C, kitosan hasil re-deasetilasi ini disebut kitosan D.

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

A = $\log(P_0/P)$ = absorbansi

A_{1588} = Absorbansi pada panjang gelombang 1588 cm^{-1} untuk serapan gugus Amida/asetamida (CH_3CONH)

sA_{3410} = Absorbansi panjang gelombang 3410 cm^{-1} untuk serapan gugus hidroksil (OH^+)

Sintesis katalis kompleks logam Mg-kitosan

Kitosan (1 g) dan logam Mg dengan perbandingan 1:2 mol dilarutkan dalam larutan asam asetat 1%. Kemudian larutan direfluks selama 6 jam dengan suhu 85°C dan pH = 4. Setelah itu campuran diendapkan dengan etanol dan disentrifugasi. Supernatan yang diperoleh diendapkan lagi. Semua endapan yang diperoleh kemudian dicuci dengan larutan 75% etanol dan dikeringkan pada suhu 40°C. Dilakukan karakterisasi.

Sintesis Mg-Kitosan dengan menggunakan metode *crosslink*

Metode *crosslink* yang digunakan dalam tahap ini bertujuan agar memperkuat ikatan ion logam saat mengikat ligan-ligannya. Metode ini dibuat dengan cara mereaksikan 5 gram serbuk kitosan yang didapat dengan asam asetat 1% selanjutnya diaduk selama 4 jam lalu dicuci dan selanjutnya disaring. Serbuk yang didapat kemudian dilarutkan lagi dengan glutaraldehid 5% selanjutnya diaduk selama 24 jam, lalu disaring dan serbuk yang didapat ditambahkan dengan MgSO_4 serta diaduk selama 8 jam.

Karakterisasi

Kitosan hasil isolasi dianalisis menggunakan FTIR dan XRD dan Sintesis Ca(II)-Kitosan diukur dengan menggunakan FTIR, XRD dan TGA.