

EFEK IRADIASI PADA KHITIN TERHADAP HASIL KARBOKSIMETIL-KHITOSAN

Gatot Trimulyadi Rekso
Puslitbang Teknologi Isotop dan Radiasi, BATAN, Jakarta

ABSTRAK

EFEK IRADIASI PADA KHITIN TERHADAP HASIL KARBOKSIMETIL-KHITOSAN.

Telah dilakukan penelitian efek iradiasi pada khitin terhadap karboksimetil-khitosan yang dihasilkan. Iradiasi pada khitin dilakukan dengan variasi dosis 0, 25, 50 dan 75 kGy, selanjutnya dilakukan proses deasetilasi untuk mendapatkan khitosan. Khitosan yang diperoleh kemudian direaksikan dengan asam khloroasetat untuk mendapatkan karboksimetil-khitosan, yang merupakan turunan khitosan larut dalam air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa iradiasi berpengaruh terhadap karboksimetil-khitosan yang dihasilkan antara lain perolehan, kelarutan dalam air dan pH. Perolehan dan kelarutan karboksimetil-khitosan meningkat dengan meningkatnya dosis iradiasi. Hasil yang terbaik adalah pada dosis 50 kGy di atas dosis tersebut pertambahan perolehan dan kelarutan relatif kecil.

ABSTRACT

THE EFFECT OF IRRADIATION ON CHITIN TO THE PRODUCT OF CARBOXYMETHYL-CHITOSAN. The study on the effect of irradiation on the product of carboxymethyl-chitosan was investigated. The variations of irradiation doses on chitin were 0, 25, 50 and 75 kGy. Then deacetylation process was done to get the chitosan. After that the chitosan product was reacted with chloroacetic acid to produce carboxymethyl-chitosan, which is one of chitosan derivative that soluble in water. The results show that the irradiation doses influence the product of carboxymethyl-chitosan such as yield, solubility and pH. By increasing the irradiation dose more product of carboxymethyl-chitosan will be obtained and the solubility also increases. The optimal irradiation dose is 50 kGy, above that dose the changes are relatively small.

PENDAHULUAN

Khitin merupakan biopolimer terbanyak kedua setelah selulosa dan banyak ditemukan pada limbah udang, kepiting, insekta serta beberapa jamur. Pemanfaatan dan kegunaan khitin sering dibatasi oleh sifatnya yang sukar larut dalam air, larutan basa encer dan pekat, larutan asam encer dan pelarut-pelarut organik (1,2). Sifat lain dari khitin yang sulit larut dalam pelarut senyawa organik menyebabkan dalam pemanfaatannya, biopolimer ini lebih banyak digunakan dalam bentuk turunannya yaitu khitosan (1). Khitosan adalah produk deasetilasi khitin dengan menggunakan basa kuat pada temperatur 80°C.

Salah satu kekurangan khitosan adalah sifatnya yang tidak larut dalam air, sehingga perlu dibuat turunan khitosan yang larut dalam air. Karboksimetil khitosan adalah senyawa turunan khitosan yang larut dalam air dan memiliki potensi untuk diaplikasikan pada pembuatan obat-obatan, kosmetik, film dan lain-lain. Karboksimetil khitosan juga memiliki sifat tidak toksik, *biodegradable* dan *biocompatible*. Karboksimetil khitosan diperoleh melalui perubahan ke sifat

alkali, khitosan dikembangkan dalam larutan natrium hidroksida dan isopropanol, kemudian direaksikan dengan asam khloroasetat atau garam khloroasetat (3).

Khitin dan khitosan adalah biopolimer rantai lurus yang panjang, yang terdiri dari 2000-5000 unit monomer penyusun yang saling terikat secara 1,4- β -glikosidik. Khitin dan khitosan mempunyai struktur yang mirip dengan selulosa (4). Iradiasi terhadap khitin akan terjadi pemutusan rantai pada 1,4- β -glikosidik (5), identik dengan iradiasi pemutusan rantai pada selulosa. Berdasarkan penelitian terdahulu, iradiasi pada khitin akan memperpendek rantai khitin dan menurunkan berat molekulnya (6,7). Dengan bobot molekul yang rendah diharapkan pengaruh efek sterik dari struktur molekulnya akan berkurang sehingga perolehan karboksimetil khitosan menjadi lebih besar dan kelarutannya akan bertambah.

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui sejauh mana pengaruh iradiasi pada khitin terhadap perolehan dan kelarutan karboksimetil khitosan yang dihasilkan dibandingkan dengan khitin yang tidak diradiasi. Adapun manfaat dari peneli-

tian ini adalah diperoleh turunan khitosan yang larut dalam air. Serta mengetahui besarnya dosis iradiasi yang dapat mempengaruhi sifat fisika kimia dari karboksimetil khitosan yang dihasilkan sehingga lebih mudah dimanfaatkan pada berbagai keperluan.

BAHAN DAN METODA

Persiapan sampel. Bahan penelitian yang digunakan adalah limbah kulit udang putih (*Penaeus Merquensis*) yang diperoleh dari desa Gebang - Cirebon. Cangkang dengan bobot lebih kurang 0,5 kg yang telah kering dibersihkan dari kotoran-kotoran yang masih melekat, sehingga diperoleh cangkang yang bersih selanjutnya dikeringkan dalam oven vakum pada temperatur 50^o C. Kemudian dilakukan isolasi untuk memperoleh khitin melalui tahap deproteinasi dan demineralisasi seperti percobaan yang telah dilakukan terdahulu (6,7,8).

Khitin yang diperoleh dimasukkan dalam kantong plastik masing masing seberat 50 g kemudian diiradiasi menggunakan sinar gamma dari kobalt-60 dengan variasi dosis 0, 25, 50 dan 75 kGy. Setelah khitin di iradiasi, dilakukan proses deasetilasi dengan proses refluks menggunakan larutan Natrium Hidroksida 50 % (w/w) selama 3 jam pada temperatur reaksi 100^oC (2,4). Hasil yang diperoleh kemudian dicuci dan di bilas dengan aquadest sampai pH mendekati netral. Pada penelitian ini dilakukan pengulangan dua kali dan hasilnya di rata-ratakan.

Pembuatan karboksimetil khitosan. Khitosan yang dihasilkan ditambahkan iso-propanol sambil diaduk kemudian tambahkan Natrium Hidroksida 30% dan biarkan pada suhu kamar selama 3 jam. Kemudian reaksikan dengan asam khloroasetat pada temperatur 60^o C selama 2 jam, kemudian saring dan bilas dengan metanol dan selanjutnya dicuci menggunakan etanol dan keringkan dalam oven vakum dengan temperatur 50^oC. Percobaan ini dilakukan dengan pengulangan sebanyak dua kali dan hasil yang diperoleh di rata-ratakan.

Perolehan karboksimetil khitosan. Perolehan karboksimetil khitosan dihitung dengan membandingkan berat kering awal khitosan dengan berat kering setelah reaksi dengan asam khloroasetat.

Rumus yang digunakan untuk memperoleh nilai perolehan sebagai berikut :

$$\text{Perolehan} = \frac{\text{Bobot kering setelah reaksi}}{\text{Bobot kering khitosan}} \times 100 \%$$

Penetapan bobot molekul. Penentuan bobot molekul menggunakan metoda viskosimeter *Oswald*, dimana khitosan dengan kadar masing-masing 0,1; 0,2; 0,3 dan 0,4 % dilarutkan dalam pelarut asam asetat 0,1 M yang mengandung NaCl 0,2 M. Dari kurva viskositas intrinsik dan konsentrasi dihitung bobot molekul dengan persamaan *Mark Houwink* sebagai berikut (3).

$$\eta = k M^a \text{ dimana tetapan } k = 1,8 \cdot 10^3 \text{ dan } a = 0,930$$

$$\eta = \text{viskositas intrinsik}$$

Percobaan dilakukan dengan dua kali pengulangan.

Penentuan derajat deasetilasi. Penentuan nilai derajat deasetilasi dengan metode "base line" dari spektrum infra merahnya yang diukur dengan peralatan FTIR. Perhitungan yang digunakan mempergunakan rumus :

$$\% \text{ N-Deasetilasi} = \left\{ 1 - \left(\frac{A_{1650}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,33} \right) \right\} \times 100 \%$$

Dimana :

A = Log Po/P, dimana P = Jarak antara garis dasar dan puncak sedangkan Po = jarak antara garis dasar dengan garis singgung. A₁₆₅₀ nilai pada serapan 1650 cm⁻¹ dan A₃₄₅₀ nilai pada serapan 3450 cm⁻¹. Nilai 1,33 = tetapan perbandingan A₁₆₅₀ dengan A₃₄₅₀ pada N- Deasetilasi sempurna 100 %.

Sifat kelarutan. Pengamatan sifat kelarutan dilakukan terhadap pelarut air (aquadest). Pengukuran dilakukan dengan metoda gravimetri dengan cara melarutkan karboksimetil khitosan dalam pelarut air sampai jenuh, kemudian pipet 1 ml larutan dan uapkan sampai bobot tetap pada temperatur 110^o C.

pH. Dibuat larutan dispersi antara 1 g karboksimetil khitosan dalam 99 ml air, aduk selama 15 menit. Kemudian ukur pH dengan menggunakan pH meter.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh iradiasi pada khitin terhadap derajat deasetilasi khitosan yang dihasilkan. Derajat deasetilasi didefinisikan sebagai banyaknya gugus asetil yang berubah menjadi amina dan merupakan salah satu parameter mutu khitosan. Makin besar nilai derajat deasetilasi berarti makin banyak khitin yang berubah menjadi khitosan (4).

Tabel 1 menunjukkan pengaruh dosis iradiasi pada khitin terhadap derajat deasetilasi dan bobot molekul khitosan yang dihasilkan.

Tabel 1. Pengaruh dosis iradiasi terhadap derajat deasetilasi dan bobot molekul

Dosis (kGy)	Derajat deasetilasi (%)	Bobot molekul
0	67.8	1,5129 10 ³
25	72,5	1,4224 10 ³
50	84.6	1,1078 10 ³
75	85.2	0.9845 10 ³

Pada Tabel dapat dilihat dengan meningkatnya dosis iradiasi pada khitin nilai derajat deasetilasi khitosan yang dihasilkan lebih tinggi. Hal ini menandakan bahwa iradiasi pada khitin sebelum proses deasetilasi dapat menghasilkan khitosan yang lebih baik. Menurut standar kualitas khitosan yang ditetapkan oleh Protan Laboratorium, nilai derajat deasetilasi untuk khitosan minimal 70 % (1,2). Pada penelitian ini iradiasi dengan dosis 25 kGy sudah dapat memenuhi standar karena memiliki nilai derajat deasetilasi 72,5 %. Sedangkan yang tidak diiradiasi nilai derajat deasetilasinya belum memenuhi standar.

Meningkatnya derajat deasetilasi dengan meningkatnya dosis iradiasi dikarenakan khitin termasuk polimer yang terdegradasi oleh radiasi sehingga dengan diiradiasi rantai khitin akan menjadi lebih pendek. Hal ini bisa dilihat pada Tabel 1 dengan meningkatnya dosis iradiasi bobot molekul khitosan yang dihasilkan makin rendah. Dengan rantai yang lebih pendek dapat mengurangi efek sterik dari struktur molekul. Sehingga reaksi dengan Natrium Hidroksida pekat pada proses deasetilasi semakin sempurna guna merubah gugus asetil menjadi amina. Semakin banyak gugus asetil yang berubah menjadi gugus amina maka nilai derajat deasetilasinya semakin besar.

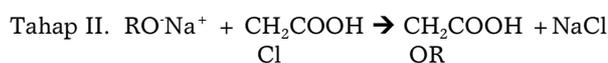
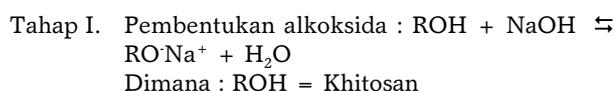
Perolehan Karboksimetil khitosan. Khitosan yang diperoleh dari deasetilasi khitin selanjutnya diproses menjadi karboksimetil khitosan dengan proses *Slurry*, yaitu pengubahan sifat khitosan menjadi basa, dimana khitosan dikembangkan dengan pelarut isopropanol dan ditambahkan larutan Natrium Hidroksida 30 % kemudian direaksikan dengan asam khloroasetat.

Hasil perolehan Karboksimetil khitosan ditunjukkan pada Tabel 2.

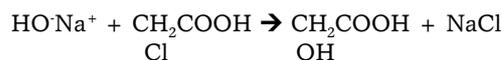
Tabel 2. Perolehan Karboksimetil khitosan

Dosis (kGy)	Perolehan (%)
0	132,4
25	144,2
50	162,5
75	164,3

Berdasarkan tabel di atas dapat dilihat perolehan karboksimetil khitosan meningkat dengan meningkatnya dosis iradiasi. Kalau dilihat reaksi pembentukan karboksimetil khitosan sebagai berikut :



Reaksi samping :



Berdasarkan reaksi di atas akan terjadi reaksi kompetisi antara alkoksi dari khitosan dengan asam khloroasetat membentuk karboksimetil khitosan dan sisa NaOH dengan asam khloroasetat membentuk garam yang merupakan reaksi samping yang tidak diharapkan. Dengan semakin pendek rantai khitosan maka reaksi antara khitosan dan asam khloroasetat lebih mudah terjadi dibandingkan dengan rantai yang lebih panjang, dimana reaksi samping yang akan lebih dominan terjadi. Makin besar dosis iradiasi rantai molekul khitosan semakin pendek. Pendeknya rantai khitosan akan memudahkan bereaksinya khitosan dengan asam khloroasetat menjadi karboksimetil khitosan.

Kelarutan dan keasaman karboksimetil khitosan. Kelarutan menunjukkan jumlah bagian zat yang dapat dilarutkan dalam tiap bagian pelarut. Data kelarutan karboksimetil khitosan dilakukan untuk memberikan informasi dalam penggunaan dan pengolahan karboksimetil khitosan.

Karboksimetil khitosan merupakan turunan dari khitosan yang dapat larut dalam pelarut air sehingga dalam pengujian ini digunakan pelarut air. Data kelarutan karboksimetil khitosan dalam air dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Kelarutan karboksimetil khitosan dalam air

Dosis (kGy)	Kelarutan (%)	PH
0	5,3	7,6
25	6,7	7,9
50	11,4	8,0
75	11,8	8,2

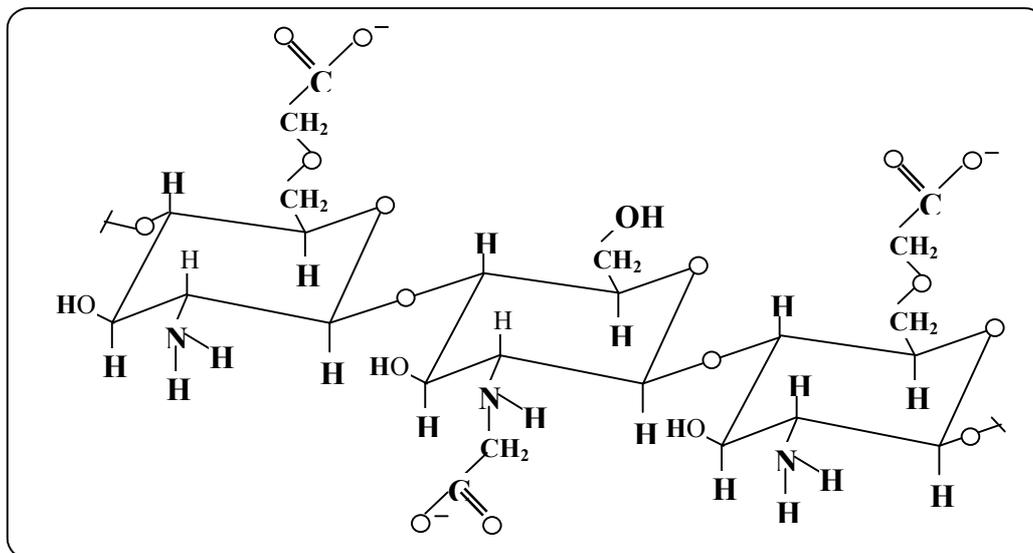
Data hasil penelitian ini menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kelarutan terhadap karboksimetil khitosan yang diperoleh dari khitin yang diiradiasi dibandingkan khitin tanpa iradiasi. Dengan bertambahnya dosis iradiasi, kelarutan dari karboksimetil khitosan yang dihasilkan juga meningkat. Kelarutan karboksimetil khitosan berhubungan dengan bobot molekul khitosan yang dihasilkan, dan jumlah karboksimetil khitosan yang terbentuk. Makin besar karboksimetil khitosan yang terbentuk dalam matrik maka kelarutannya dalam air makin baik.

Untuk mengetahui sejauh mana iradiasi yang diberikan dapat mempengaruhi sifat kebasaaan dari karboksimetil khitosan maka dilakukan pengujian derajat kebasaaannya. Berdasarkan hasil sebelumnya, dimana semakin besar dosis iradiasi pada khitin maka semakin besar nilai derajat deasetilasi khitosan yang ditandai dengan semakin banyak jumlah NH_2 yang terbentuk dan NH_2 termasuk basa yang tergolong memiliki sifat kebasaaan yang kuat. Dengan bertambahnya jumlah NH_2 , berarti sifat larutan menjadi lebih ber-sifat basa.

Khitosan bereaksi dengan asam khloroasetat membentuk karboksimetil khitosan, gugus $-OH$ pada khitosan tersubstitusi oleh asam khloroasetat sedangkan NH_2 merupakan basa yang kuat, sedangkan CH_3COO^- merupakan asam lemah, sehingga substitusi CH_3COO^- pada rantai khitosan tidak banyak mempengaruhi sifat kebasaaan dari karboksimetilkhitosan yang dihasilkan. Derajat keasaman (pH) dari karboksimetil khitosan dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 4. Pita serapan inframerah khitosan dan karboksimetil khitosan.

No	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Gugus fungsi	Khitosan	Karboksi metilkhitosan
1	3300	OH (hidroksi)	kuat	kuat
2	1650	NH_2 (amina)	kuat	-
3	1580	C=O (karbonil)	kuat	kuat
4	1400	COOH (karboksil)	kuat	kuat



Gambar 1, Senyawa karboksimetil khitosan

Analisa gugus fungsi khitosan dan karboksimetil khitosan. Pengamatan terhadap gugus fungsi antara khitosan dan karboksimetil khitosan menggunakan spektrum Infra Merah dari Fourier Transform Infrared (FTIR). Perbedaan spektrum infra merah khitosan dan karboksimetil khitosan dapat dilihat pada Lampiran 1.

Spektrum khas untuk khitosan antara lain serapan pada panjang gelombang sekitar 3300 cm^{-1} dan sekitar 1650 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus fungsi -OH dan -NH₂. Untuk sepektrum karboksimetil khitosan dapat dilihat bahwa serapan pada panjang gelombang 3300 cm^{-1} dan sekitar 1650 cm^{-1} intensitasnya menurun dan muncul puncak baru yang kuat pada serapan sekitar 1400 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karboksi (-COOH). Hal ini menunjukkan kemungkinan gugus karboksi yang ada bereaksi pada gugus -OH dan -NH₂ sesuai dengan struktur senyawa karboksimetil khitosan yang ditunjukkan pada Gambar 1.

Tabel 4 menunjukkan perbedaan pita serapan infra merah khitosan dan karboksimetil khitosan.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan :

- Khitosan yang berasal dari khitin yang di iradiasi nilai derajat deasetilasi lebih tinggi dan bobot molekulnya lebih rendah.
- Perolehan dan kelarutan karboksimetil khitosan yang diperoleh dari khitosan yang berasal dari khitin yang diiradiasi hasilnya lebih tinggi.
- Makin besar dosis iradiasi perolehan dan kelarutan dari karboksimetil khitosan meningkat.
- Dosis terbaik untuk khitin untuk proses pembuatan karboksimetil khitosan adalah 50 kGy di atas dosis tersebut kenaikan perubahan perolehan dan kelarutan relatif kecil.

UCAPAN TERIMA KASIH

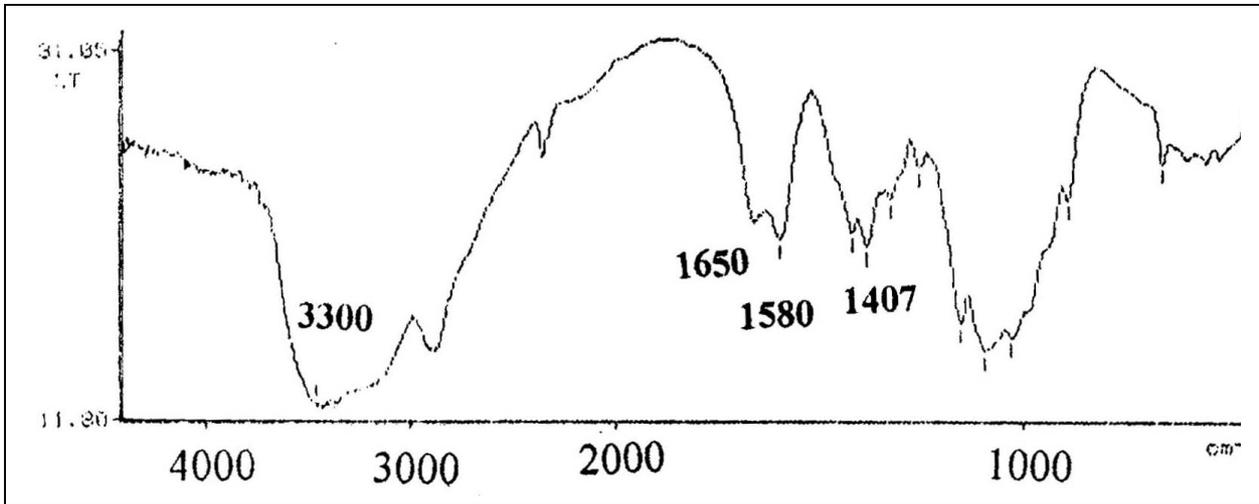
Ucapan terima kasih disampaikan kepada Sdri. Dian Iramani atas bantuannya dalam percobaan ini dalam pembuatan khitin dan penentuan bobot molekul.

DAFTAR PUSTAKA

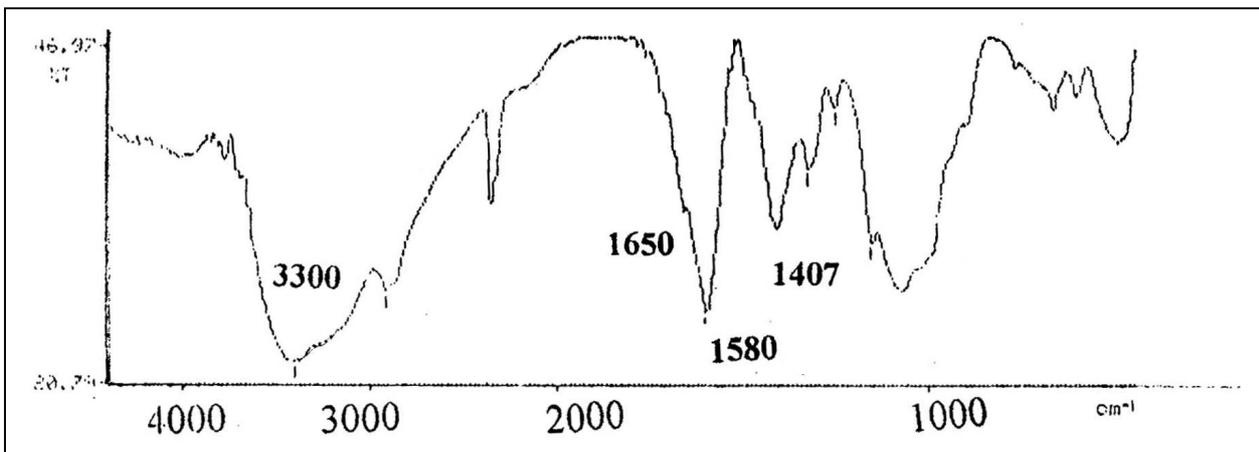
- GOOSEN, M.F.A., *Application of Chitin and Chi-tosan*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1997.
- KURITA, K.; KOYAMA, Y. and TANIGUCHI, A. *Journal of Applied Polymer Science*. 1986, 31, 1169 - 1176.
- SABHARWAL S., Radiation effect on polymers, Risalah Proceeding Meeting Radiation Processing of Polysaccharides, Vietnam Atomic Energy Commission, Vietnam, 2000.
- HONG, K.N.O., MAYERS, S.P. and LEE, K.S., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1989, 37, (3), 575 - 579.
- ULANSKI, and RORIAK, J., Preliminary studies on Radiation-Induced Change in Chitosan, Radiat. Phys. Chem, Vol 39, No 1, Pergamon Press, Great Britain, 1992
- GATOT TRIMULYADI REKSO; ANIK SUNARNI; KADARIAH; ISNI MARLIYANTI; and RAHAYUNINGSIH CHOSDU, *Preliminary Studies of Chitin Sterilised by Irradiation*, Proceedings book of 4th Scientific Conference of The Asian Societies of Cosmetic Scientists, Bali, Indonesia, 7-9, April, 1999.
- GATOT TRIMULYADI REKSO; dan N.M. SURDIA, *Pengaruh Dosis Total Iradiasi Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat Pada Khitin*, Prosiding Temu Ilmiah Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Seminar Nasional VIII Kimia dalam Industri dan Lingkungan, Hotel Santika Yogyakarta, 16-17 November, 1999.
- GATOT TRIMULYADI REKSO; dan N.M. SURDIA; *Pengaruh Pelarut Pada Kopolimerisasi Cangkok Asam Akrilat Pada Khitin Dengan Teknik Iradiasi*, Seminar Kimia Bersama ITB-UKM IV, Yogyakarta, 9-10 Februari, 1999.

Lampiran 1. Gambar spektrum FTIR khitosan dan karboksimetil khitosan dari khitin yang di iradiasi pada dosis 50 kGy

Khitosan



Karboksimetil khitosan



DISKUSI

SYAFALNI

Senyawa organik bila dimasukan karboksilat tentu akan larut dalam air. Apa manfaat pembentukan karboksimetil-khitosan ?

GATOT T. REKSO

- Untuk memperluas aplikasi khitosan.
- Karena khitosan tidak larut dalam air.
- Karboksimetil-khitosan larut dalam air, sehingga aplikasinya dapat digunakan di bidang kesehatan, makanan dan kosmetik.

ERIZAL

Apakah iradiasi berpengaruh pada degradasi khitin. Bagaimana mendeteksi hasil degradasi dari khitin ini ?

GATOT T. REKSO

- Ya, khitin termasuk polimer yang mudah terdegradasi, strukturnya mirip seperti selulosa, jadi perumusan kontra di 1,4 B glirosidik.

- Dengan mengukur nilai derajat polimerisasinya pada penentuan BM dengan GPC.

WINARTI ANDAYANI

Bagaimana cara menentukan bobot molekul dan mengukur kadar karboksimetil-khitosan?

GATOT T. REKSO

Penentuan dengan BM dan GPC, karena tidak ada kolomnya maka dengan metode viskosimeter. Penentuan bobot khitosan dengan cara viskosimeter awal dengan pelarut asam asetat 0,1 M yang mengandung NaCl 0,2 M, kemudian dibuat kurva viskositas intrinsik dan konsentrasi dapat dihitung dengan persamaan Marck Houwine :

$$\eta = k Ma$$

$$k = 1,810^3$$

$$a = 0,930$$