

Sintesis Dan Karakterisasi Hidrogel Kitin Dari Limbah Udang Dengan Pencangkakan Monomer Asam Akrilat Dan Agen Pengikat Silang Metilen Bis-Akrilamida

Umi Fadilah*, Achmad Sjaifullah, dan Agung Budi Santoso

Jurusan Kimia; Fakultas MIPA; Universitas Jember

*Email: ufadilah75@yahoo.com

ABSTRAK

Kitin adalah biopolimer yang tersusun atas unit monomer N-asetil-D-glukosamin yang terhubung melalui ikatan β (1,4) glikosida. Pada penelitian ini, kitin yang telah diisolasi dari limbah udang secara enzimatik, digunakan untuk sintesis hidrogel. Kitin diisolasi secara enzimatik dengan penambahan HCl 1M dan pengkondisian pH 1-2 selama 10 hari. Isolasi secara kimia juga dilakukan sebagai pembandingan hasil isolasi enzimatik. Kitin yang diperoleh dianalisa kadar air, kadar abu, kadar N total, dan spektrogram IRnya. Kitin hasil isolasi enzimatik dan kimiawi secara berturut-turut memiliki kadar air (2,575% dan 1,466%); kadar abu (0,75% dan 1,14%); dan kadar N total (5,81% dan 5,69 %). Konsentrasi AA dan MBA divariasikan untuk menghasilkan hidrogel dengan karakter terbaik. Hidrogel yang terbentuk dianalisis spektra IR (ATR), daya serap air (*swelling*), dan penambahan monomernya (% *add-on*). Hidrogel dengan karakteristik terbaik, terbentuk pada komposisi kitin : AA (1:8) dan MBA 0,5%, dengan daya serap air 200,7g/g dan %*add-on* 1401,8%.

Kata Kunci : Kitin, Hidrogel, Karakterisasi

PENDAHULUAN

Kitin adalah senyawa yang bersifat *biodegradable* dan tidak beracun^[7]. Kitin dalam limbah udang masih terikat dengan mineral, protein, serta pigmen.

Teknik umum untuk memisahkan kitin dari campurannya adalah dengan deproteinasi menggunakan basa (NaOH), demineralisasi menggunakan asam (HCl) dan depigmentasi menggunakan NaOCl. Penggunaan pelarut kimia yang banyak akan menghasilkan limbah buangan yang bisa mencemari lingkungan. Untuk meminimalisir pencemaran akibat isolasi secara kimia, maka dilakukan isolasi secara enzimatik. Proses deproteinasi secara enzimatik pernah dilakukan oleh Juniarso (2008) menggunakan enzim protease dari luar (isi perut ikan lemuru).

Pada penelitian ini, enzim protease yang digunakan berasal dari limbah udang itu sendiri. Selanjutnya, kitin hasil isolasi dimodifikasi menjadi hidrogel. Kitin dapat larut secara maksimal dalam campuran NaOH/Urea (8wt%/4wt%)^[3]. Dengan demikian, kitin yang telah larut dapat dimodifikasi menjadi hidrogel.

Monomer yang umum digunakan dalam sintesis hidrogel yaitu akrilamida dan asam akrilat (AA). Agen pengikat silang yang digunakan adalah Metilen bis-akrilamida (MBA).

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini akan mengkaji tentang sintesis dan karakterisasi hidrogel kitin hasil isolasi enzimatik dari limbah udang yang dimodifikasi dengan teknik polimerisasi cangkok asam akrilat (AA) dan ikat silang metilen-bis-akrilamida (MBA). Analisis kadar air, kadar abu, %N total, dan spektra IR kitin dilakukan untuk mengetahui

perbandingan hasil isolasi enzimatik maupun kimia. Karakterisasi hidrogel menggunakan daya serap (*swelling*), berat total monomer yang terikat (% *add on*) dan spektra IR hidrogel kitin.

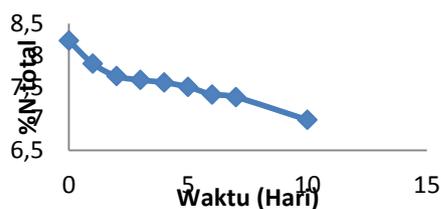
METODE PENELITIAN

Isolasi kitin dilakukan secara enzimatik dan kimiawi. Isolasi secara enzimatik dilakukan dengan merendam limbah cangkang udang dalam larutan HCl 1 M selama 10 hari dan pengontrolan pH 1-2. Isolasi kitin secara kimiawi dilakukan berdasarkan metode Tolaimatea, *et al* (2003) dengan tahapan deproteinasi, demineralisasi, dan depigmentasi. Karakterisasi kitin meliputi kadar nitrogen, kadar air, kadar abu, dan analisis spektra IR. Kitin hasil isolasi secara enzimatik digunakan untuk sintesis hidrogel melalui teknik polimerisasi radikal bebas. Kitin dilarutkan dalam NaOH 8%/urea 4%. Larutan kitin ditambahkan inisiator kalium persulfat (1% dari total monomer, asam akrilat dengan variasi konsentrasi kitin : AA (1:2, 1:4, 1:6, dan 1:8 b/b) dan variasi MBA 0,5%; 1%; 1,5% dari berat total monomer. Karakterisasi Hidrogel Kitin meliputi %*add-on*, *Swelling*, dan spektra IR.

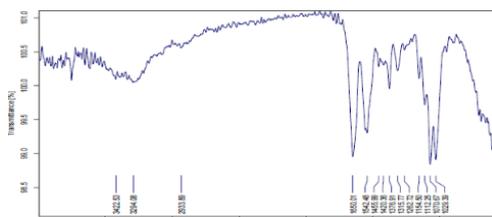
HASIL DAN PEMBAHASAN

Deproteinasi secara Enzimatik dan Kimiawi

Pengukuran kadar N total dilakukan dengan metode Kjeldahl. Pada isolasi enzimatik, pepsin akan menghidrolisis protein yang terikat pada kitin sehingga terlepas dan menjadi protein terlarut. Dapat dilihat pada grafik, bahwa pada hari ke 0, % N limbah sebesar 8,23% dan menurun hingga 6,98% pada hari ke 10.



Gambar 1. Grafik Penurunan Kadar Nitrogen Total Limbah Udang 10 Hari Perendaman pada kondisi pH 1-2



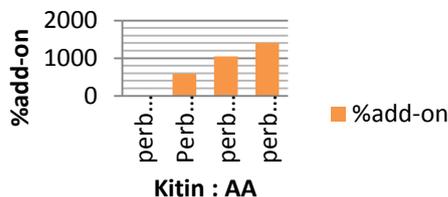
Gambar 2. Spektra Kitin Hasil Isolasi Secara Enzimatis dan Kimiawi

Penurunan % N total hari pertama ke hari kedua terlihat lebih tajam dibanding hari ketiga dan seterusnya. Hal ini dikarenakan pada hari ketiga dan selanjutnya, terjadi denaturasi enzim karena peningkatan pH dalam rendaman akibat pelepasan mineral dan protein dari kitin.

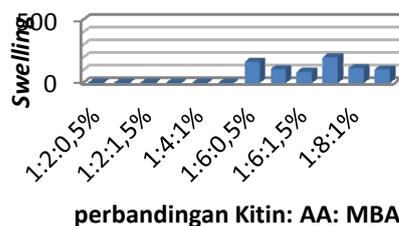
Hasil isolasi secara kimiawi juga menunjukkan adanya pengurangan N total pada kitin karena terjadi hidrolisis protein oleh larutan NaOH 3,5%. Rendemen hasil deproteinasi sebesar 43,2%. Protein yang hilang sebesar 56,7%. Berdasarkan pengukuran Kjeldahl, protein yang hilang sebesar 15,9%. Nilai ini diperoleh dari selisih kadar N total kitin hari ke 0 dengan N total kitin setelah depigmentasi, dikalikan dengan faktor konversi protein sebesar 6,25. Protein yang hilang pada proses deproteinasi jauh lebih besar dibanding dengan pengukuran Kjeldahl. Hal ini disebabkan karena pencucian berulang kali pada penetralan sampel setelah deproteinasi sehingga peluang terbuangnya zat lain selain protein relatif besar.

Demineralisasi dilakukan untuk menghilangkan mineral yang terikat pada kitin. Mineral utama yang terdapat dalam limbah udang adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Reaksi yang terjadi antara CaCO_3 dengan HCl akan membentuk CaCl_2 (aq) dan CO_2 . $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ akan membentuk $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ yang larut. Keberhasilan

demineralisasi secara enzimatik maupun kimiawi dapat dibandingkan dari nilai kadar abu kitin. Sedangkan mineral yang hilang dari proses demineralisasi secara kimia dapat diketahui rendemennya yakni 26,20%.



Gambar 3. %add-on Hidrogel



Gambar 4. Daya serap air

Depigmentasi bertujuan untuk menghilangkan zat warna pada kitin yang merupakan suatu karotenoid yang memberi warna pink atau merah pada hewan laut. Kitin rata-rata yang diperoleh setelah depigmentasi secara kimia sebesar 15,34%. Kitin yang diperoleh pada penelitian ini sesuai dengan literatur yang ada yaitu sebesar 15-20%^[6].

Karakterisasi Kitin

Kadar abu kitin hasil isolasi enzimatik sebesar 0,75% lebih kecil dibandingkan dengan kadar abu kitin hasil isolasi kimiawi sebesar 1,14%. Hal ini disebabkan karena lamanya waktu interaksi antara HCl dan sampel yang digunakan. Meskipun kitin dari kedua metode memiliki nilai kadar abu yang berbeda, tapi kitin yang diperoleh masih sesuai dengan literatur yang ada. Menurut Liu, *et al* (2012), kitin komersial memiliki kadar abu 1,6%. Kadar nitrogen total kitin dari kedua metode masih berada dalam kisaran literatur yaitu berkisar antara 5-8%^[1].

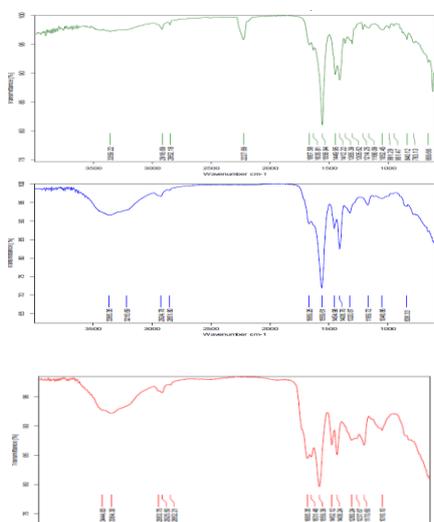
Tabel 1. pita serapan spektra IR kitin

Serapan Acuan (cm ⁻¹)	Serapan kitin kimiawi (cm ⁻¹)	Serapan kitin Enzimatis (cm ⁻¹)	Jenis Vibrasi
3448,5	3444,2	3422,5	Stretching-OH
3271	3265,5	3294	Stretching N-H
1658,7	1652,1	1650	C=O, amida

1558.4	1556.7	1542,4	N-H
1311.5	1315	1315,7	C-N
1157,2 ; 1072,3	1154,7; 1072,6	1154,5; 1070,6	C-O

Tabel 2. pita serapan spektra IR hidrogel

Kitin Acuan	Hidrogel 1:4:0,5% (cm ⁻¹)	Hidrogel 1:6:0,5% (cm ⁻¹)	Hidrogel 1:8:0,5% (cm ⁻¹)	Jenis Vibrasi
3448,5	3359,2	3365,3	3364,3	Streching-OH
2885.3	2852,1	2851,8	2852,2	Streching C-H
1658.7	1667,5	1669,2	1665,3	C=O
1558.4	1558,9	1559,6	1559,3	N-H
1311.5	1305,6	1320,0	1280,2	C-N
1157,2; 1026	1166,0; 1052,4	1169,7; 1048,8	1170,6; 1016,1	C-O



Gambar 5. Spektra Hidrogel Kitin-PAA -MBA 1:4, 1:6, 1:8.

Spektra IR kitin secara enzimatik dan kimiawi dibandingkan dengan literturnya. Kitin hasil isolasi enzimatik maupun kimiawi memiliki serapan pada bilangan gelombang yang mirip dan masih menunjukkan puncak khas dari polimer kitin yang sesuai dengan literatur. Hal ini menunjukkan bahwa isolasi kitin secara enzimatik dengan menggunakan enzim dari limbah udang itu sendiri dapat digunakan sebagai alternatif isolasi kitin dari limbah udang.

Sintesis Hidrogel

Penambahan monomer (% add-on)

%add-on yang diperoleh dalam pembuatan hidrogel dapat dilihat pada Gambar 3. Variasi berat kitin :AA (1:8) memiliki %add-on yang paling besar yaitu 1401. Hal ini sesuai dengan literatur yang menyatakan bahwa %add-on meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah monomer^[10].

Swelling

Hasil uji daya serap hidrogel terhadap air, dapat dilihat pada Gambar 4. Daya serap air paling tinggi dimiliki

oleh hidrogel yang berasal dari variasi perbandingan Kitin : asam akrilat terbesar (1:8) dan MBA 0,5%. Peningkatan swelling dikaitkan dengan adanya gugus yang lebih hidrofilik (-COOH) dari asam akrilat yang tercampok pada kitin. Hal ini sesuai dengan literatur yaitu penyerapan air paling tinggi terjadi pada hidrogel dengan asam akrilat paling tinggi dan MBA yang paling kecil. Kemampuan polimer untuk mengembang (*swelling*) turun apabila rantai sambung-silangnya meningkat^[11]

Spektra IR Hidrogel

Spektra IR hidrogel Kitin: AA 1:4, 1:6, dan 1:8 secara berturut-turut menunjukkan adanya serapan baru pada bilangan gelombang di sekitar 1665 cm⁻¹. Berikut merupakan Spektra IR hidrogel kitin dengan variasi berat monomer AA dengan MBA 0,5%. Serapan dari OH asam yang melebar dapat diamati di daerah 2300-3700 cm⁻¹. Serapan ini terlihat jelas pada hidrogel kitin-PAA-MBA 1:8:0,5%. Hidrogel dengan perbandingan berat kitin:AA (1:8) memiliki puncak serapan yang lebih tajam dibandingkan dengan gambar 1:4 dan 1:6. Data spektra IR hidrogel di atas dapat dilihat pada Tabel 2.

KESIMPULAN

Kitin hasil isolasi enzimatik dan kimiawi memiliki kadar air (2,575% dan 1,466%); kadar abu (0,75% dan 1,14%); dan kadar N total (5,81% dan 5,69 %). Kadar air, kadar abu, dan kadar N total pada kitin dari kedua metode pada penelitian ini masih sesuai dengan literatur yang ada. Sehingga, isolasi kitin secara enzimatik dengan enzim dari limbah udang itu sendiri dapat digunakan sebagai metode alternatif dalam isolasi kitin. Hidrogel yang disintesis dari kitin hasil isolasi enzimatik memiliki karakteristik terbaik pada komposisi kitin : asam akrilat (AA) (1:8) dan metilen bis-akrilamida (MBA) 0,5% dengan daya serap air sebesar 200,7g/g dan %add-on 1401,8%.

DAFTAR PUSTAKA

- Dutta, P.K. Dutta, J. And Tripathi, V.S., 2004. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, **63**: 20-31.
- Dwiasi, D.W. & Kurniasih .M., 2007. Preparasi dan karakterisasi kitin dari kulit udang putih (*Lithopenaeus vannamei*). *Molekul*, **2** (2): 79-87.
- Hu, Xianwen, D, Yumin, Tang, Y., Wang, Q., Feng, T., Yang, J., and Kennedy, J. F. 2007. Solubility and Property of Chitin in NaOH/urea Aqueous Solution. *Carbohydrate Polymers*. **70**: 451-458.
- Juniarso, E.T. 2008. Skripsi: "Pemanfaatan ekstrak kasar protease dari isi perut ikan lemuru (*Sardinella sp.*) untuk deproteinasi limbah udang secara enzimatik dalam proses produksi kitosan". Jember: Universitas Jember.
- Liu, S., Sun, J., Yu, L., Zhang, C., Bi, J., Zhu, F., Qu, M., Jiang, C., and Yang, Q. 2012. Extraction and Characterization of Chitin from the Beetle *Holotrichia parallela* Motschulsky. *Molecules*, **17**: 4604-461.
- Marganof, 2003. Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (timbal, kadmium dan tembaga) di Perairan. [Serial Online]. [<https://www.scribd.com/doc/45073572/marganof>]. *Jurnal Program Pasca Sarjana (S3)*, **12**(2):172 - 184.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., dan Sharma, C.P. 2009. Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation. *Progress in Polymer Science*, **34**: 641-678.
- Sorour, M., El-Sayed, M., El Moonem, N.A., Talaat, H.A., Shalaan, H., and El Marsafy, S. 2013. Characterization of hydrogel synthesized from natural polysaccharides blend grafted acrylamide using microwave (MW) and ultraviolet (UV) techniques. *Starc*, **65**: 172-178.
- Tanodekaew, Prasitsilp, Swasdison, Thavornyutkarn, Pothsree, and Pateepasen. 2003. Preparation of acrylic grafted chitin for wound dressing application. *J. Biomaterials*, (25) : 1453-1460.
- Tolaimate, A. Desbieres, J. Rhazi, M. And Alagui, A. 2003. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Journal of Polymer*, **44**: 7939-7952.
- Zhang, Y. 2009. Thesis: "Preparation of Copolymer of Acrylic Acid and Acrylamide for Copper (II) Capture from Aqueous Solutions", Canada: University of Waterloo, Ontario.