

Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Kopolimer dari Akrilamida dan Metilen Bisakrilamida Pada Kitin Cangkang Udang

Dian Fatmawati, Achmad Sjaifullah*, Agung Budi Santoso

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember
E-mail: Sjaiful.fmipa@unej.ac.id

ABSTRACT

Limbah udang mengandung protein, mineral, kitin, lemak, dan pigmen sehingga mudah busuk dan mencemari lingkungan. Kitin merupakan biopolimer yang tersusun dari monomer N-asetil-D-Glukosamin yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku sintesis hidrogel. Metode standart isolasi kitin yaitu secara kimiawi. Isolasi kitin secara enzimatik menggunakan enzim protease yang terdapat pada sistem pencernaan udang. Kitin enzimatik dikarakterisasi dan dibandingkan dengan kitin kimiawi. Kadar air, nitrogen total, abu kitin enzimatik sebesar 4,29; 5,77; dan 1,01%, sedangkan kitin kimiawi sebesar 2,97; 5,81; dan 0,87%. Spektra IR keduanya menunjukkan serapan-serapan khas kitin. Kitin enzimatik digunakan sebagai polimer utama sintesis hidrogel kopolimerisasi cangkang akrilamida (Aam) dan ikat silang metilen bisakrilamida (MBA) dengan variasi kitin: Aam 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 dengan MBA 0,1;0,15; dan 0,2 g. Hidrogel kitin-Aam-MBA dikarakterisasi %*add-on*, %*swelling*, dan FTIR. Hasil menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi monomer, maka semakin tinggi %*add-on*, dan semakin tinggi konsentrasi MBA, maka semakin rendah %*swelling*. Pada FTIR hidrogel terdapat *stretching* C=O amida dengan frekuensi yang rendah pada bilangan gelombang 1666,32 cm⁻¹ menunjukkan amida dari akrilamida. *Bending* amida sekunder muncul pada panjang gelombang 1563,48 cm⁻¹ yang menunjukkan MBA yang mengikat silang rantai kitin-Aam

Kata Kunci: Hidrogel, Kitin, Akrilamida, Ikat silang

PENDAHULUAN

Salah satu sumber daya lokal yang ditekuni menjadi industri budidaya perikanan adalah udang. Peningkatan konsumsi udang akan meningkatkan budidaya dan jumlah limbah cangkang udang yang tidak dapat dikonsumsi. Cangkang udang mengandung protein sekitar 25-40%, kalsium karbonat 45-50%, kitin 15-20%, dan kandungan lemak serta pigmen yang terikat dengan cangkang (Focher *et al.*, 1992). Kandungan protein, mineral, dan lemak yang tinggi menyebabkan pembusukan pada cangkang udang sesaat setelah dipisahkan dari dagingnya, dan dapat menjadi masalah lingkungan. Maka dilakukan ekstraksi kitin dalam cangkang udang untuk aplikasi komersil lainnya sehingga dapat menambah daya jual.

Kitin adalah senyawa biopolimer berantai panjang dan tidak bercabang. Monomer kitin yaitu N-asetil-D-Glukosamin (Muzzarelli, 1985). Kitin diperoleh dari kulit udang melalui proses ekstraksi yang terdiri dari deproteinasi dan demineralisasi (Steven *et al.*, 1998). Namun pada metode kimia terjadi korosif yang tinggi, depolimerisasi yang disebabkan oleh reagen kimia, peningkatan suhu yang menyebabkan terhidrolisisnya rantai β -glukosida, dan menimbulkan kerusakan lingkungan akibat limbah yang dihasilkan bersifat alkali dan asam (Toan *et al.*, 2006). Untuk mengatasi kelemahan ini, maka dilakukan ekstraksi secara biologis atau enzimatik yang lebih ramah lingkungan.

Kitin banyak dimanfaatkan sebagai hidrogel. Sintesis hidrogel dengan reaksi polimerisasi dan

modifikasinya. *Grafting* monomer yang mengandung gugus hidrofilik ke rantai polimer kitin menjadi metode yang menjanjikan untuk meningkatkan kemampuan penyerapan air (*swelling*) (Tanodekaew *et al.*, 2003). Modifikasi struktur hidrogel yang lain yaitu dengan metode ikat silang (*crosslink*) untuk memperkuat strukturnya.

Berdasarkan uraian di atas, maka dilakukan pemanfaatan limbah cangkang udang yaitu dengan mengekstraksi kandungan kitinnya. Ekstraksi kitin dilakukan secara enzimatik. Kitin dimodifikasi menjadi hidrogel dengan variasi konsentrasi monomer sehingga diketahui pengaruhnya pada karakteristik hidrogel.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu limbah cangkang udang putih dari pabrik pembekuan udang di Banyuwangi, akrilamida, Metilen bisakrilamida (MBA), K₂S₂O₈, asam sulfat, NaOH, urea, etanol, aseton, HCl 37% (pa), NaOCl 12%, CuSO₄, K₂SO₄, Na₂CO₃, dan H₃BO₃.

Prosedur Kerja

Isolasi Kitin dilakukan secara enzimatik dengan merendam limbah udang (limbah cangkang dan kepala) dalam HCl 1M hingga kadar nitrogen total dalam residu limbah konstan. Campuran dijaga pada kisaran pH 1-2 selama perendaman. Kitin yang dihasilkan dibandingkan dengan kitin isolasi secara kimiawi. Isolasi kimiawi dilakukan dengan 3 tahap yaitu deproteinasi,

demineralisasi, dan depigmentasi. Deproteinasi dilakukan dengan mengaduk limbah kering dalam NaOH 3% 1:10 pada suhu 90°C selama 2 jam, dan demineralisasi dilakukan dengan mengaduk hasil deproteinasi dalam HCl 1,5M 1:10 pada suhu 50°C selama 1 jam (Shahidi, 1991). Kitin dikarakterisasi rendemen, %N total dengan metode kjehldahl, %Abu, dan FTIR.

Kitin hasil isolasi secara enzimatik digunakan untuk sintesis hidrogel melalui teknik polimerisasi radikal bebas. Kitin dilarutkan dalam NaOH 8%/urea 4% sesuai dengan metode Hu *et al.*, (1996). Larutan kitin ditambahkan inisiator kalium persulfat (1% dari total monomer perbandingan terbesar), akrilamida dengan variasi konsentrasi kitin : Aam (1:2, 1:3, 1:4, dan 1:5 b/b), dan Metilen bisakrilamida dengan variasi 0,1; 0,15; dan 0,2 g. Hidrogel dikarakterisasi %*add-on*, *swelling*, dan spektra IR.mol, sodium hidroksida, asam sitrat, sodium hydrogen fosfat, indicator fenolftalien, etanol 96%, .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada perendaman limbah dalam HCl, terjadi proses deproteinasi dan demineralisasi sekaligus. Deproteinasi dilakukan oleh enzim protease yang terdapat pada sistem pencernaan udang. Enzim protease seperti pepsin dan renin dapat aktif pada kondisi asam yaitu pH 1-2. Enzim ini menghidrolisis protein selama perendaman. Proses demineralisasi dilakukan oleh HCl. Mineral akan terhidrolisis oleh asam kuat. Protein dan mineral dalam limbah akan larut dalam HCl. Sampel tidak berbau dan tidak terjadi pembusukan selama perendaman karena bakteri dan enzim yang tidak dapat hidup disuasana asam akan inaktif atau mati. Larutan perendaman sampel berwarna coklat dan lebih kental yang menunjukkan adanya protein dan mineral yang larut.

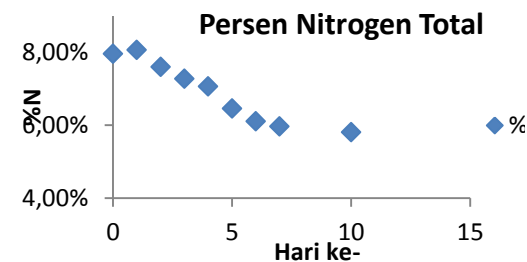
Rendemen kitin dalam limbah udang basah menurut penelitian Mirzani & Aminlari (2007) sebesar 6%. Rata-rata rendemen massa kitin enzimatik 9,72% yang masih lebih tinggi dibandingkan literatur, hal ini karena kitin masih mengandung mineral dan pengotor. Selain itu kadar air dari sampel limbah lebih tinggi dibandingkan literatur, yang menunjukkan bahwa massa limbah awal masih mengandung banyak air dan mempengaruhi rendemen massa kitin.

Kadar nitrogen total isolasi enzimatik selama 10 hari perendaman dihitung untuk mengetahui pengurangan kadar protein dalam sampel. Hasil penentuan persen nitrogen total setiap hari selama 10 hari dari sampel enzimatik dapat dilihat pada gambar 1.

Terjadi penurunan kadar nitrogen yang signifikan pada hari ke-1 hingga hari ke-6, hal ini menunjukkan kerja enzim protease dalam menghidrolisis protein optimal pada hari tersebut. Dan terjadi penurunan kadar nitrogen yang tidak signifikan dari hari ke-6 hingga hari ke-10 karena terjadi penurunan aktifitas dari enzim. Kadar nitrogen sampel

pada hari ke-10 merupakan kadar nitrogen total dari kitin yaitu sebesar 5,77%. Pada penelitian yang dilakukan Mirzani & Aminlari (2007) kadar nitrogen pada kitin juga sekitar 5,87%. Tabel 1 menunjukkan kadar nitrogen total dari limbah udang, kitin enzimatik, dan kitin kimiawi.

Sampel H-0 dan sampel setelah isolasi diuji kadar abu-nya untuk mengetahui hasil demineralisasi.

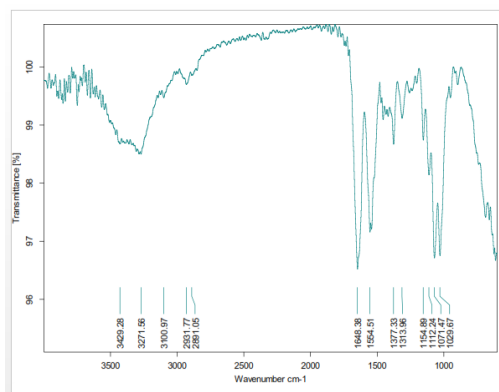


Gambar 1. Persen Nitrogen Total pada Sampel Enzimatis Per Hari

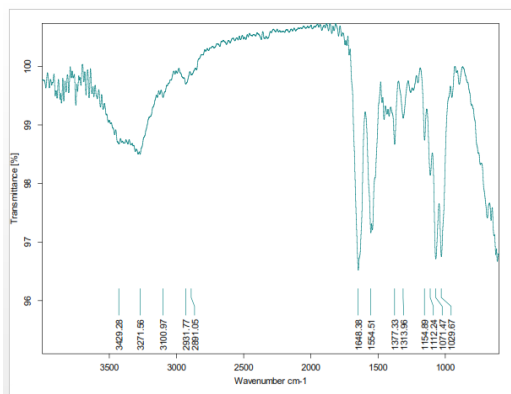
Tabel 1 %N dari Sampel Awal (H-0) dan Kitin

	H-0	Kitin enzimatik	Kitin kimiawi
%N Total	7,96	5,77	5,81

Rata-rata kadar abu H-0 dan kitin hasil isolasi secara kimiawi berturut-turut sebesar 18,94% dan 0,87%. Kadar abu menurun setelah demineralisasi, hal ini menunjukkan bahwa demineralisasi yang dilakukan telah berhasil. Menurut Sini *et al.*, (2007), kadar abu kitin sebesar 0,854±0,04%. Jika dibandingkan, kitin kimiawi yang diperoleh mendekati dengan nilai pada literatur. Kadar abu kitin enzimatik, setelah perendaman dengan HCl berkurang sebanyak hampir 18% dari sampel awal. Rata-rata kandungan mineral kitin hasil isolasi enzimatik yaitu 1,01%. Kadar abu kitin enzimatik lebih tinggi karena proses deminerasinya tanpa penambahan suhu dan ukuran sampel yang didemineralisasi lebih besar, sehingga pemutusan mineral pada cangkang udang kurang efektif.



(a)



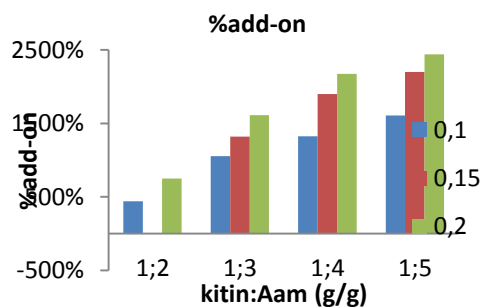
Gambar 2. (a) Spektra IR Kitin Kimiawi ; (b) Spektra IR Kitin Enzimatis

Gambar 2 menunjukkan spektra kitin. Kedua spektra FTIR diatas memiliki kemiripan dan menunjukkan pita serapan khas dari kitin. Sehingga isolasi kitin secara enzimatis dapat dianggap efektif sebagai alternatif isolasi kitin pada limbah udang. Terjadi perbedaan persen transmittan dari kitin kimiawi dan enzimatis pada bilangan gelombang 1623cm^{-1} dan 1648cm^{-1} , hal ini karena konsentrasi gugus C=O asetamida pada kitin enzimatis lebih tinggi dibandingkan kitin kimiawi. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh isolasi kitin secara enzimatis lebih murni dan bersih dari campuran.

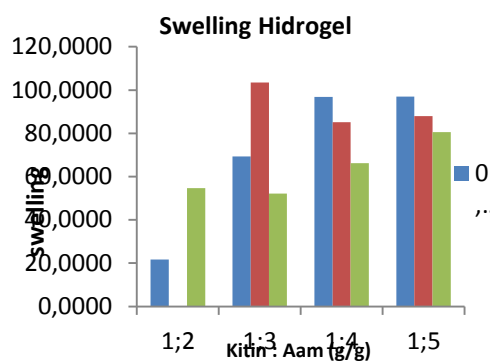
Sintesis Hidrogel

Gambar 3 menunjukkan besarnya %add-on hidrogel Kitin-Aam-MBA. Dan gambar 4 menunjukkan swelling hidrogel.

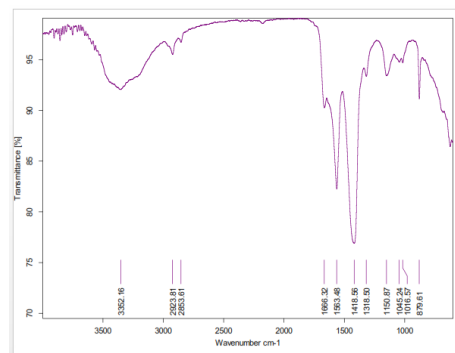
Gambar 3 menunjukkan penambahan monomer pada rantai kitin mengalami kenaikan seiring bertambahnya jumlah Aam dan MBA. Hidrogel dicuci dengan aseton dan air untuk melarutkan homopolimer yang terbentuk selama proses polimerisasi. Pengurangan massa sebelum dan sesudah pencucian sangat sedikit, ini menunjukkan bahwa homopolimer yang terjadi sangat sedikit dan banyaknya monomer yang tercangkok dan terikat silang. Selain homopolimer yang larut, terdapat lapisan tipis sekitar irisan hidrogel yang ikut larut dalam air. Hal ini disebabkan terlalu banyak gugus hidrofil pada polimer yang mengikat air, sehingga lapisan tipis ini lepas dari rantai polimer dan larut dalam air. Pada hidrogel 1:2:0,15 hidrogel yang terbentuk hanya larutan kental, dan larut ketika dicuci sehingga tidak dapat dihitung %add-on.



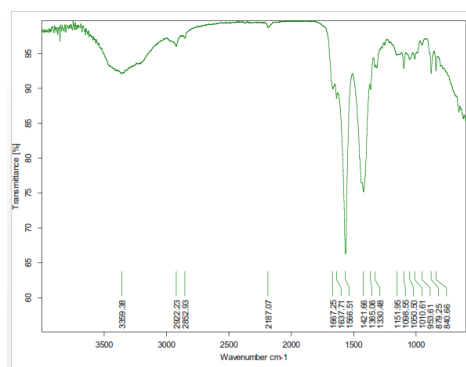
Gambar 3. %add-on



Gambar 4. Swelling



(a)



(b)

Gambar 5. Spektra FTIR Hidrogel (a) 1:5:0,1 & (b) 1:5:0,15

Gambar 4 menunjukkan bahwa pada hidrogel dengan perbandingan kitin : Aam sebesar 1:4 dan 1:5 dan MBA 0,1; 0,15; 0,2 gram memiliki *trend* semakin banyak MBA, maka kapasitas absorpsi hidrogel semakin rendah. Hal ini menunjukkan semakin banyak rantai kitin-Aam yang terikat silang, maka daya serap airnya menurun. MBA mengikat silang rantai polimer cangkok sehingga jarak antar rantai semakin dekat menyebabkan air yang terjebak diantara rantai semakin sedikit. Hidrogel dengan perbandingan kitin 1:3:0,15 g memiliki absorpsi tertinggi.

Muncul sinyal serapan O-H dan N-H pada bilangan gelombang 3352 cm^{-1} setelah polimerisasi (gambar 5). Intensitas pada peak OH menurun dari $3448,72\text{ cm}^{-1}$ menjadi 3352 cm^{-1} karena overlapping dengan stretching N-H dari akrilamida. Hal ini menunjukkan OH kitin berkurang setelah polimerisasi. *Stretching* C=O amida dengan frekuensi yang rendah pada bilangan gelombang $1666,32\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan amida dari akrilamida. *Bending* amida sekunder muncul pada panjang gelombang $1563,48\text{ cm}^{-1}$, sinyal ini menunjukkan adanya mba yang mengikat silang rantai kitin-aam. Dengan analisis gugus fungsi pada hidrogel dapat diketahui bahwa terjadi polimerisasi cangkok dan ikat silang pada kitin.

KESIMPULAN

Rendemen massa kitin enzimatis sebesar 9,72%, sedangkan menurut literatur rendemen dari berat basah limbah sebesar 6%. Perbedaan ini disebabkan oleh banyaknya air limbah udang yang terambil saat isolasi. Karakteristik kitin enzimatis yaitu kadar N total dan kadar abu berturut-turut 5,77% dan 1,01% sedangkan kitin kimiawi sebesar 5,81% dan 0,87%. Karakteristik kitin enzimatis mendekati kitin kimiawi. Selain itu Spektrum IR kitin enzimatis dan kimiawi menunjukkan kemiripan. Hidrogel dengan swelling paling tinggi pada perbandingan kitin:Aam dan MBA 1:3 0,5 gram yaitu sebesar 103,5370 dan %*Add-on* menunjukkan semakin besar jumlah monomer yang tambahkan semakin tinggi %*Add-on*. Hidrogel dengan penambahan MBA 1,5 gram sangat keras dan mudah pecah.

DAFTAR PUSTAKA

- Focher, B., Naggi, A., Tarri, G., Cosami, and Terbojevich, A. 1992. Structural Differences Between Chitin Polimorphs And Their Precipitates Solution Evidance From CP-MAS 13, FT-IR, and FT-Rahman Spectroscopy. *Charbohidrat Polimer* 17 (2).
- Hu, X., Du, Y., Tang, Y., Wang, Q., Feng, T., Yang, J., Kennedy, J. F. 2007. Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution. *Elsivier. Carbohydrate Polymers* 70 : 451–458.
- Mirzani, A.M., and Aminlari, B.M. 2007. *A New Process for Deproteinization of Chitin from Shrimp Head Waste*. Congress of Chemical Engineering : Copen hagen.
- Muzzarelli, R. A. A. 1985. Chitin in the Polysaccharides. *Academic press Inc. Orlando, San Diego Vol 3* (147).
- Shahidi, F., and Synowiecki, J. 1991. Isolation and Characterization of Nutrient and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoecetes opilio*) and Shrimp (*Pandalus borealis*) Processing Discards. *J. Agrid. Food Chem* 39 : 1527 – 1532.
- Sini, T.K., Santosh, S., dan Mathew, P.T. 2007. Study on The Production of Chitin and Chitosan from Shrimp Shell by Using Bacillus Subtilis Fermentation. *Carbohydrate Research* 342 : 2423-2429.
- Stevens, M. P. *Kimia Polimer*. Terjemahan oleh Iis Sopyan. 2007. Jakarta: Pradnya Paramita.
- Tanodekaew, S., Prasitsilp, M., Swasdison, S., Thavornnyutikarn, B., Pothsree, T., Pateepasen, R. 2004. Preparation of Acrylic Grafted Chitin for Wound Dressing Application. *Biomaterials*. 25 (2004) : 1453-1460.
- Toan, N. V., Ng-How, C., Aye, K.Y., and Trans, T. S. 2006. Production of High-Quality Chitin and Chitosan from Precondition Shrimp Shells. *J. Chemical technology and Biotechnologi* (81).