

PEMANFAATAN KITIN DARI CANGKANG RAJUNGAN SEBAGAI BAHAN PEMBUATAN KITOSAN SULFONAT UNTUK MEMBRAN

UTILIZATION CHITIN IN SHELL OF CRAB IS USED FOR PRODUCING CHITOSAN SULFONATE FOR MEMBRANE

Riniati

(Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung)

ABSTRAK

Kitin merupakan suatu polimer alam yang banyak terdapat pada cangkang rajungan. Proses deasetilasi kitin dari cangkang rajungan dilakukan untuk menghasilkan kitosan. Terhadap kitosan dilakukan proses sulfonasi dengan menggunakan pereaksi asam klorosulfonat dalam pelarut diklorometan menghasilkan kitosan sulfonat. Transformasi kitin menjadi kitosan melalui proses deasetilasi memperoleh rendemen 38% dan derajat deasetilasi 72 %. Proses sulfonasi pada transformasi kitosan menjadi kitosan sulfonat menunjukkan adanya gugus fungsi sulfonat yang menempel pada molekul kitosan. Adanya gugus fungsi ini ditandai oleh munculnya puncak spektrum inframerah dengan bilangan gelombang $1060 - 1024 \text{ cm}^{-1}$ sebagai karakter penyerapan gugus S-O. Terikatnya gugus sulfonat ke dalam kitosan menyebabkan peningkatan nilai kapasitas penukar ion. Kitosan sulfonat ini dapat diaplikasikan sebagai resin penukar kation atau sebagai polimer polielektrolit pada pembuatan membran. Secara kuantitatif, karakterisasi kitosan sulfonat dilakukan dengan mengukur kapasitas penukar ion menggunakan metoda titrasi. Hasil pengukuran tersebut menunjukkan nilai kapasitas penukar ion sebesar $0,97 \text{ mmol / gr}$. Nilai ini sangat mendekati kapasitas penukar ion Nafion® 112 sebagai pembanding sebesar $0,99 \text{ mmol/gr}$.

Kata kunci : Kitin, Kitosan, Kitosan sulfonat, kapasitas penukar ion

ABSTRACT

Chitin is a natural polymer found abundantly in the shell of crab. The process of deacetylation of chitin from the shell is used for producing chitosan. Sulfonation process on the chitosan by using chlorosulfonate acid agent in the dichlormethane solvent produces chitosan sulfonate. The transformation of chitin to chitosan in the deacetylation process obtains rendemen of 38% and deacetylation degree of 72%. The sulfonation process on the chitosan transformation to chitosan sulfonate indicates functional group of sulfonate that is bounded on the chitosan molecule. The availability of the functional group is identified by the appearance of infra-red spectrum peaks of $1060 - 1024 \text{ cm}^{-1}$ wave numbers as a characteristic absorption of S-O group. The sulfonate group bounded on the chitosan increases the value of ion exchange capacity. The chitosan sulfonate can be applied as cation exchange resin or as polymer of

polyelectrolite in a membrane production. Quantitatively, characterization of the chitosan sulfonate to be done by measuring ion exchange capacity using titration method. The measurement obtains the value of ion exchange capacity is 0.97mmol / gr. The value is close to ion exchange capacity value of Nafion® 112 that is 0.99 mmol / gr.

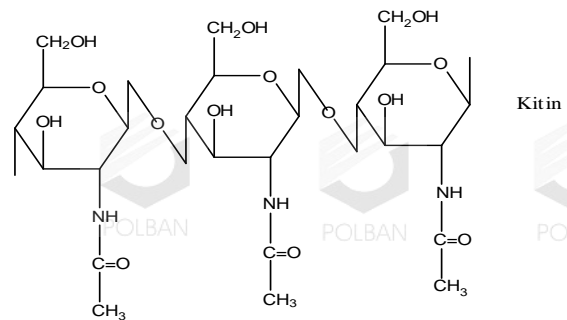
Keywords: chitin, chitosan, chitosan sulfonate, ion exchange capacity

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara kepulauan yang kaya akan sumber daya laut. Salah satu sumber daya laut yang saat ini sudah menjadi komoditas ekspor adalah rajungan. Pengolahan komoditas rajungan dilakukan dengan menghilangkan cangkang-kangnya (kulit dan kepala) sehingga bagian tersebut merupakan limbah dari industri pengolahan rajungan. Kandungan senyawa kimia yang terdapat di dalam cangkang rajungan adalah kitin. Telah dilaporkan bahwa cangkang kepala mengandung senyawa kitin yang cukup tinggi, yaitu sekitar 20-30 % berat kulit keringnya (Knorr, 1983).

Kitin adalah polimer alam turunan polisakarida dan terbanyak di alam setelah selulosa. Kitin disebut juga polimer N-asetil glukosamin. Hubungan antara satuan monomer yang satu dengan lainnya pada struktur kimia kitin (Gambar 1) dirangkaikan melalui ikatan glikosida pada posisi β -(1-4) (Rinaudo, 2006). Kitin yang tersebar di alam tidak terdapat dalam keadaan murni, tetapi bergabung dengan unsur lain seperti protein, kalsium karbonat, dan beberapa jenis pigmen.

Komposisi masing-masing senyawa berbeda terhadap sumber kitin yang satu dengan lainnya.

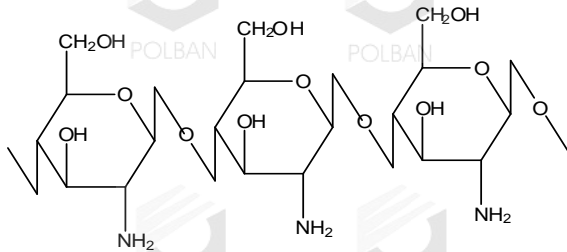


Gambar 1 Struktur Kimia Kitin

Pada umumnya, kitin tidak larut dalam air, basa encer, asam encer, dan pelarut organik. Dalam asam mineral pekat dan asam formiat anhidrat, kitin dapat larut. Ikatan kitin sulit diputuskan dengan protein sehingga dalam pemanfaatannya, terlebih dahulu turunan kitin diubah menjadi kitosan (Samuel, 1981).

Kitosan merupakan bahan kimia multiguna berbentuk serat dan merupakan kopolimer berbentuk lembaran tipis, berwarna putih atau kuning serta tidak berbau. Kitin yang telah terdeasetilasi sebanyak 65-95% disebut kitosan. Kitin dapat terdeasetilasi dalam larutan basa kuat

NaOH atau KOH dengan bantuan pemanasan dan membentuk gugus amino bebas (gambar 2).

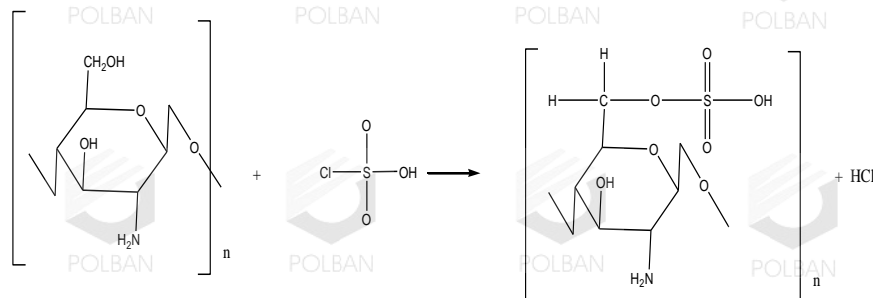


Gambar 2 Struktur Kimia Kitosan

Biopolimer kitosan mempunyai sifat yang sama seperti kitin, yaitu tidak larut dalam air, basa encer, asam encer, dan pelarut organik. Akan tetapi, biopolimer kitosan ini larut dalam asam mineral pekat dan asam formiat anhidrat dan mempunyai berat molekul $1,2 \times 10^5$ (deasetilasi 100%) dan $3,82 \times 10^5$

(deasetilasi 80%). Umumnya, berat molekul kitosan lebih kecil sepuluh kali daripada berat molekul kitin dan bersifat lebih reaktif daripada kitin. Kereaktifan kitosan disebabkan oleh adanya gugus amino bebas yang bersifat sebagai nukleofilik kuat dan sekaligus kitosan bersifat polielektrolit sehingga kitosan digolongkan sebagai *Highly functional biopolymer* (Knorr, 1981, Rinaudo, 2006).

Kitosan mengandung dua gugus fungsi yang aktif, yaitu alkohol primer (CH_2OH) dan gugus amin (NH_2). Gugus alkohol primer dapat melakukan reaksi substitusi nukleofilik dengan ClSO_3H (asam klorosulfonat) yang membentuk kitosan sulfonat (Ladelta, 2006). Mekanisme reaksinya dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3 Reaksi Sulfonasi Kitosan

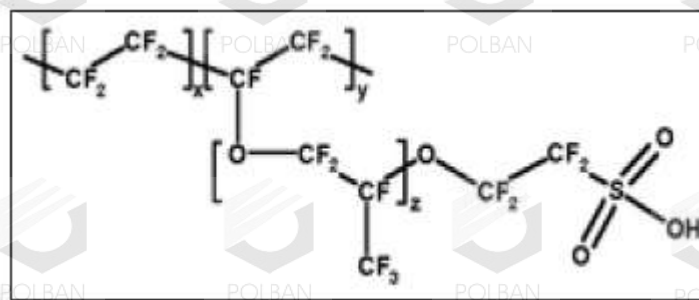
Dari sulfonasi terhadap kitosan, akan diperoleh senyawa kitosan sulfonat. Kitosan sulfonat mempunyai gugus fungsi seperti polimer polielektrolit, yaitu memiliki gugus ionik yang terikat pada rantai polimer. Adanya gugus terikat ini menyebabkan interaksi yang kuat

antara ion-ion yang berbeda muatan (*Counter ion*). Polielektrolit yang memiliki gugus terikat bermuatan negatif disebut sebagai resin penukar kation, sedangkan polielektrolit yang memiliki gugus terikat positif disebut dengan resin penukar anion. Polimer polielektrolit banyak digunakan

untuk pembuatan membran dalam aplikasi proses pemisahan, antara lain, elektrodialisis, elektrolisis membran, *reverse* osmosis, nanofiltrasi, mikrofiltrasi, dan dialisis Donnan (Mulder, 1996; Samuel, 1981).

Saat ini, sedang dilakukan pengembangan terhadap fungsi

membran sebagai polielektrolit pada sel bahan bakar. Salah satu jenis polimer polielektrolit yang memiliki rantai samping gugus sulfonat seperti pada kitosan sulfonat adalah Nafion® (Gambar 4).



Gambar 4 Struktur Kimia Nafion (asam poliperfloro sulfonat ionomer)

Nafion® merupakan polimer perflorosulfonat yang berstruktur menyerupai Teflon dengan rantai samping gugus sulfonat. Polimer ini biasa digunakan sebagai elektrolit dalam DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) karena memiliki konduktivitas ion yang tinggi serta kestabilan mekanik, termal, dan kimia yang baik (Ladelta, 2006).

Penelitian ini bertujuan untuk membuat kitosan sulfonat dari kitin yang didapat dari cangkang rajungan melalui proses deasetilasi dan sulfonasi. Karakterisasi terhadap kitosan sulfonat yang didapat meliputi analisis gugus fungsi melalui spektrum inframerah dan analisis nilai kapasitas penukar ion dengan cara titrasi. Peningkatan nilai kapasitas penukar ion pada kitosan

sulfonat diharapkan dapat memanfaatkan material tersebut sebagai polimer polielektrolit pada pembuatan membran.

METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang dilakukan meliputi lima tahap, yaitu:

1. Penyiapan sampel kitin dari cangkang rajungan
Penyiapan sampel kitin yang akan dideasetilasi diperoleh dari industri pengolahan rajungan di Cirebon. Kitin yang didapat berupa lembaran tipis putih yang sudah kering. Sebelum diolah, kitin ini dipotong-potong dengan ukuran kurang lebih 0,1 - 0,2 cm.

2. Transformasi kitin menjadi kitosan.

Terhadap kitin yang sudah diperoleh, dilakukan proses deasetilasi dengan menambahkan larutan NaOH 50% lalu dipanaskan pada suhu 94°C selama 2 jam. Setelah dingin, kitin disaring dan dicuci dengan *aquadest* sampai netral. Setelah itu, kitin dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60 °C selama 5-6 jam (Qian, 2005).

3. Transformasi kitosan menjadi kitosan sulfonat

Untuk mendapatkan kitosan sulfonat dari kitosan, dilakukan proses sulfonasi. Proses sulfonasi dilakukan dengan cara merendam kitosan dalam larutan asam klorosulfonat 1% selama 30 menit dengan pelarut diklorometan. Proses ini dilakukan pada suhu 0°C di ruang asam. Setelah itu, kitosan disaring dan dicuci dengan *aquadest* sampai netral kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 50-60 °C selama 5-6 jam.

4. Karakterisasi produk.

Karakterisasi kitosan sulfonat dilakukan dengan analisis gugus sulfonat menggunakan spektrofotometer inframerah. Penentuan kapasitas penukar ion dengan metode titrasi asam basa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Persiapan Bahan Baku Kitin dari Limbah Rajungan

Pada umumnya, rajungan diekspor dalam bentuk dagingnya yang telah dipasteurisasi. Hasil samping pengolahan daging rajungan adalah limbah cangkang (kulit dan kepala). Salah satu alternatif pemanfaatan limbah cangkang ini adalah dengan mengisolasi kitin yang terdapat pada cangkang tersebut. Isolasi kitin dari cangkang dapat dilakukan dengan cara mencuci dan menjemur cangkang tersebut kemudian diproses dengan menambahkan larutan HCl 1N pada suhu 90°C selama 1 jam. Penambahan asam ini bertujuan untuk melarutkan kandungan kapur yang terdapat dalam cangkang tersebut. Kelebihan asam dicuci sampai netral. Proses selanjutnya menambahkan larutan NaOH 3,5% pada suhu dan waktu yang sama untuk menghilangkan protein yang mungkin masih ada (proses deproteinasi). Kitin dicuci dan dikeringkan kembali. Untuk menghilangkan warna, dilakukan *bleaching* dengan larutan H₂O₂ 2%. Kitin yang diperoleh dicuci sampai netral dan dikeringkan (Knorr, 1981).

Pada penelitian ini, digunakan kitin siap pakai berupa serpihan putih

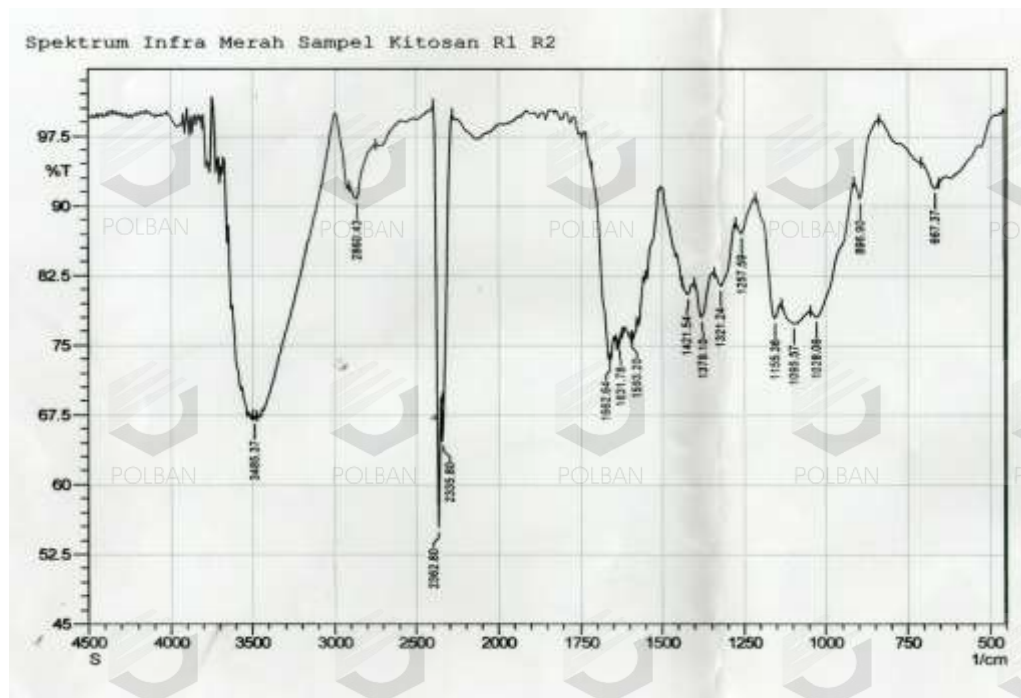
yang didapat dari proses pengolahan kitin dari kulit rajungan di Cirebon.

2. Transformasi Kitin Menjadi Kitosan

Sebagai bahan pembentuk kitosan sulfonat, kitin harus terlebih dahulu ditransformasi menjadi gugus kitosan melalui proses deasetilasi pada suhu $\pm 93^{\circ}\text{C}$ selama 2x4 jam. Dari proses deasetilasi, dihasilkan kitosan yang merupakan transformasi dari kitin yang telah kehilangan gugus asetilnya melalui penambahan NaOH. Gugus asetilamino pada kitin akan terputus oleh atom nitrogen dan terbentuk gugus amina. Basa kuat dengan konsentrasi tinggi digunakan karena kitin tahan terhadap deasetilasi disebabkan adanya ikatan hidrogen antara atom nitrogen dan gugus karboksil yang sulit diputuskan (Qian, 2005 dan Rinaudo, 2006).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen kitosan yang terbentuk terhadap kulit rajungan sebesar 38%. Gugus fungsi dalam kitosan dapat diketahui melalui pengukuran Spektroskopi

Inframerah pada nilai bilangan gelombang kisaran $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Melalui analisis ini, dapat ditentukan derajat deasetilasi yang terjadi pada transformasi kitin. Derajat deasetilasi dapat ditentukan dengan metode *Base-line* dari perbandingan antara serapan pada panjang gelombang 3.400 cm^{-1} dan 1.655 cm^{-1} . Serapan pada kisaran 3.400^{-1} menunjukkan gugus amina, sedangkan kisaran 1.655 cm^{-1} menunjukkan gugus karbonil (C=O). Gugus amina merupakan gugus penyusun yang terdapat pada struktur polimer kitosan sementara gugus karbonil merupakan penyusun pada struktur polimer kitin. Melalui perhitungan dengan metode *Base-line* pada spektrum inframerah pada Gambar 5, didapat derajat deasetilasi kitin menjadi kitosan yaitu 72%. Data tersebut menunjukkan jumlah kitin yang terkonversi menjadi kitosan sementara sisanya masih dalam bentuk kitin.



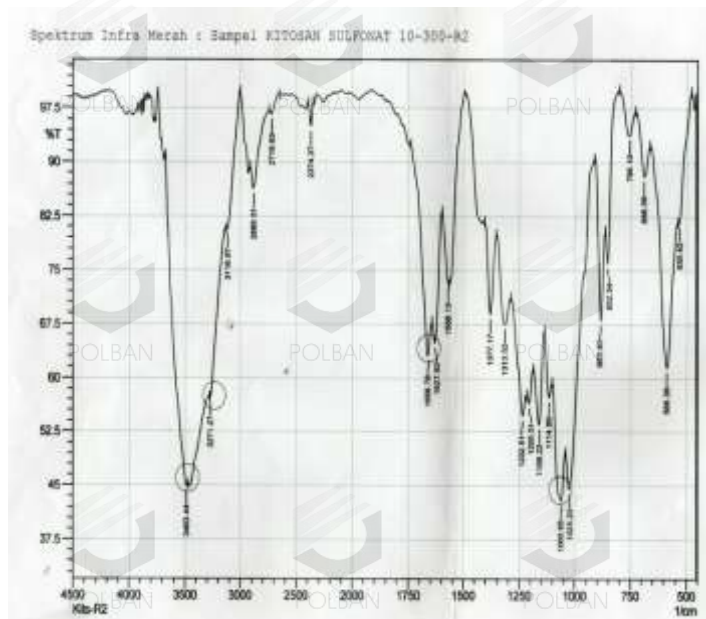
Gambar 5 Spektrum Inframerah Kitosan Hasil Deasetilasi Kitin dari Cangkang Rajungan

3. Transformasi Kitosan Menjadi Kitosansulfonat

Kitosan memiliki potensi besar untuk dikembangkan menjadi polimer. Pengembangan ini dimungkinkan dengan komponen gugus fungsi yang beragam karena adanya dua gugus fungsi yang dapat ditransformasi, yaitu gugus fungsi O-H (alkohol) dan gugus fungsi N-H₂ (amina). Jika kitosan direaksikan dengan asam kloro sulfonat, akan terjadi reaksi sulfonasi. Reaksi yang terjadi adalah pembentukan kitosan sulfonat. Gugus sulfonat dapat terikat pada gugus hidroksi alkohol primer dan atau gugus amina. Keberlangsungan reaksi tersebut sangat bergantung pada konsentrasi asam kloro sulfonat dan kepolaran

pelarut yang digunakan. Pada penelitian ini, kitosan direaksikan dengan asam kloro sulfonat dalam pelarut diklorometan pada temperatur 0°C. Hasil reaksi diidentifikasi dengan spektrum inframerah sesuai dengan data pada gambar 6. Dari spektrum kitosan sulfonat, tampak adanya puncak pada bilangan gelombang 1.060 – 1.024 cm⁻¹ yang menunjukkan karakteristik untuk serapan gugus S-O. Bilangan gelombang ini tidak terdapat pada spektrum inframerah dari kitosan. Data ini membuktikan bahwa reaksi antara kitosan dengan asam kloro sulfonat telah terjadi. Pada proses sulfonasi, identifikasi gugus fungsi menunjukkan penempelan gugus sulfonat pada kitosan tersulfonasi.

Identifikasi gugus fungsi ini dapat menjadi dasar penentuan kapasitas penukar ion.



Gambar 6 Spektrum Inframerah dari Kitosan Sulfonat Hasil Proses Sulfonasi Kitosan



Gambar 7 Bahan Baku Kitin Dari Cangkang Rajungan(a) dan Kitosan Sulfonat(b)

4. Penentuan kapasitas penukar ion dari kitosan sulfonat

Kitosan sulfonat yang didapat berupa serbuk putih – krem seperti tampak pada gambar 7. Hasil ini kemudian dikarakterisasi dengan menentukan nilai kapasitas penukar

ion. Nilai kapasitas penukar ion merupakan faktor penting agar kitosan sulfonat dapat diaplikasikan sebagai resin penukar kation maupun sebagai bahan pembuatan membran. Nilai kapasitas penukar ion menyatakan jumlah proton yang terdapat dalam 1 gram sampel

kitosan sulfonat dan dapat ditukar oleh kation Na^+ . Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan polimer kitosan sulfonat dalam menukarkan ion. Nilai kapasitas penukar ion dipengaruhi oleh jumlah gugus sulfonat yang terikat pada kitosan sulfonat. Semakin besar gugus sulfonat yang menempel pada gugus fungsi kitosan tersulfonasi, sifat ionik yang diberikan pada kitosan sulfonat akan semakin tinggi sehingga nilai kapasitas penukar ion akan semakin besar. Nilai kapasitas penukar ion dapat ditentukan dengan metode titrasi asam – basa (Zubir, 2007). Dalam penelitian ini, didapat nilai kapasitas penukar ion kitosan sulfonat sebesar 0,97 mmol/gr. Jika dibandingkan terhadap nilai kapasitas penukar ion Nafion® 112 sebesar 0,99 mmol/gr, nilai kapasitas penukar ion kitosan sulfonat sudah mendekati nilai tersebut. Dengan demikian, kitosan sulfonat dapat menjadi alternatif pengganti Nafion® 112 sebagai polimer polielektrolit yang lebih murah.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan data percobaan dan hasil analisis yang telah dilakukan, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Proses deasetilasi pada transformasi kitin menjadi

kitosan diperoleh rendemen 38% dan derajat deasetilasi 72 %.

2. Proses sulfonasi pada transformasi kitosan menjadi kitosan sulfonat menunjukkan adanya penempelan gugus fungsi sulfonat pada molekul kitosan.
3. Pada penentuan kapasitas penukar ion dari kitosan sulfonat dengan metode titrasi asam basa, didapat nilai sebesar 0,97 mmol/gr. Nilai ini sudah sangat mendekati kapasitas penukar ion Nafion® 112 (0,99 mmol/gr). Dengan demikian, cangkang rajungan dapat dijadikan salah satu bahan alam alternatif sebagai bahan baku pembuatan kitosan sulfonat yang banyak digunakan untuk membran khususnya membran untuk *fuelcell*.

Saran

Nilai kapasitas penukar ion polimer kitosan sulfonat yang telah dibuat sudah sangat mendekati nilai polimer komersial sehingga kitosan sulfonat sangat potensial untuk diteliti. Perlu karakterisasi lebih lanjut terhadap polimer yang dihasilkan, di antaranya, analisis nilai konduktivitas proton. Selain itu, perlu variasi proses baik suhu maupun konsentrasi asam klorosulfonat pada proses sulfonasi agar diperoleh kitosan sulfonat dengan nilai kapasitas penukar ion yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, R., & Riniati. 2007. "Penggunaan Kitosan Sulfonat sebagai Resin Penukar Kation", *Fluida, Polban*, Vol. 6. No.1.
- Cui, Z. et al. 2007. "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phospho-tungstic Acids as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 167, 94-96,98
- Knorr, D. 1981. *Journal of Food Science*.Vol. 48, p. 1281 – 1287.
- Knorr, D. and Ltlief, J. S.1981. *Journal of Food Science*.Vol. 48, , p. 1587 – 1590.
- Knorr, D. 1983. *Jornal of Food Science* Vol. 47, , p. 593 - 595.
- Ladelta, Veko. 2006. *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Baterai Laptop Tanpa Charger*. (Online). www.chem-is-try.org. Diakses Februari 2008
- Mulder, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd Edition. Dordrecht: Kluwer Academic Pyblisher.
- Muzzarelli, R., Jeuniaux, C. and Gooday, W. G. 1986. *Chitin in Natural and Technology*, Plenum Press, New York.
- Qian, R.Q., Glanville, R.W. 2005. *Methods for Purifying Chitosan*, US Patents No.6.
- Rinaudo, M. 2006. *Chitin and Chitosan: Properties and Applications*, Prog. Polym.Vol 31, p. 603 – 632.
- Samuel, J. Robert. 1981. "Polimer Physics" *Journal of Polymer Science* Vol. 19, , p. 1081 – 1105.
- Zubir, N. A. 2007. *Physico-Chemical Study of Sulfonated Polystyrene Pore – Filled Electrolyte Membranes by Electrons Induced Grafting*.