

**Full Paper****PENGARUH DEASETILASI DAN ALKALINASI TERHADAP  
KARAKTERISTIK KARBOKSIMETIL KITOSAN****EFFECT OF DEACETYLATION AND ALKALINATION ON THE  
CHARACTERISTICS OF CARBOXYMETHIL CHITOSAN**Yusro Nuri Fawzya<sup>\*)</sup>, Rina Novianty<sup>\*\*)</sup>, dan Singgih Wibowo<sup>\*)</sup>**Abstract**

Carboxymethyl chitosan (CMCts) is one of the chitosan derivatives produced by the carboxymethylation process of chitosan. Compared to chitosan which is soluble in weak acid, the CMCts is soluble in water and it becomes more desirable in many applications both in pharmaceutical and food industries. Chitosan as the raw material of CMCts was made from chitin deacetylation. The reasearch aimed to study the effect of chitin deacetylation methods and concentrations of sodium hydroxide in the alkalination process on the characteristics of CMCts produced. Three deacetylation processes were applied in the production of chitosan, i.e. treatment with 60% NaOH at 70°C for 2 and 3 days, and treatment with 60% NaOH at ambient for 5 days. Whereas, the alkalination process was conducted using NaOH at the concentrations of 20, 30, 40 and 50%. The carboxymethylation of chitosan was carried out using monochloroacetic acid with the ratio of chitosan to monochloroacetic acid of 1 : 1.5 (w/w) at 50°C for an hour. The results showed that the CMCts produced had solubility of 27.0 to 98,1% and viscosity of 28 to 265 cPs. Based on the solubility and viscosity, the best treatment was found on using chitosan which had been deacetylated with 60% NaOH at 70°C for 3 days followed by alkalination using NaOH of 30% before carboxymethylation. The treatment resulted CMCts with water solubility 98.1%, viscosity 265 cPs and yield 72.2%.

**Key words: chitosan, alkalination, carboxymethyl chitosan****Pengantar**

Karboksimetil kitosan merupakan turunan kitosan yang bersifat larut dalam air. Dalam dasawarsa terakhir kitosan maupun turunannya banyak mendapat perhatian karena kegunaannya yang sangat luas baik di bidang kedokteran, industri pangan, farmasi dan kosmetik, pertanian dan bidang-bidang lainnya. Hal tersebut dikarenakan kitosan dan derivatnya memiliki sifat-sifat istimewa dalam hal biokompatibilitas, biodegradasi, aktivitas biologis, tidak toksik, tidak menimbulkan alergi, dan kemampuannya

dalam membentuk serat dan film (Wibowo *et al.*, 2003).

Limbah krustasea berupa cangkang rajungan dan udang merupakan salah satu sumber kitosan yang ketersediaannya cukup besar di Indonesia. Produksi rajungan dan kepiting (41.983 ton) serta udang (245.913 ton) tahun 2004 (Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap, 2006) menghasilkan limbah sekitar 140.000 ton, dan baru sebagian kecil saja yang telah dimanfaatkan sebagai komponen untuk pakan.

<sup>\*)</sup> Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, Jl KS Tubun Petamburan VI, Jakarta; Telp. (021)53650157; Fax. (021)53650158

<sup>\*\*)</sup> Alumni Jurusan Farmasi FMIPA, Universitas Indonesia, Jakarta

<sup>\*)</sup> Penulis untuk Korespondensi: E-mail: nuri\_fawzya@yahoo.com

Sebagai salah satu turunan kitosan yang bersifat larut air, penggunaan karboksimetil kitosan di berbagai bidang telah dilaporkan, antara lain dalam bidang farmasi dan medis sebagai *cholesterol reducer* dan anti mikroba/anti bakteri (Davies *et al.*, 1988; Muzzarelli *et al.*, 1997; Zhai *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004). Dalam industri pangan karboksimetil kitosan dilaporkan penggunaannya sebagai *edible coating*, sedangkan dalam bidang farmasi misalnya sebagai antioksidan dan obat (St. Angelo & Vercellotti, 1989; Xie *et al.*, 2001; Van der Lubben *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2005).

Pemanfaatan karboksimetil kitosan menjadi suatu produk tertentu didasarkan atas karakteristik karboksimetil kitosan. Karakteristik setiap jenis karboksimetil kitosan bervariasi, dipengaruhi antara lain oleh jenis sumber asal kitin (bahan baku) misalnya kulit udang dan kulit rajungan, bagian kaki dan punggung, dan sebagainya; maupun proses preparasi kitin/kitosannya yang akan menghasilkan kitosan dengan karakteristik yang bervariasi pula. Selain faktor bahan baku, kualitas atau karakteristik karboksimetil kitosan juga ditentukan oleh proses produksinya. Beberapa tahapan proses produksi karboksimetil kitosan yang dapat memberikan variasi produk akhir di antaranya adalah alkalinasi, karboksimetilasi dan presipitasi, baik dari penggunaan jenis bahan, suhu, waktu maupun konsentrasinya.

Beberapa hasil riset tentang karboksimetil kitosan yang telah dilaporkan antara lain adalah proses karboksimetilasi menggunakan asam khloroasetat pada suasana alkali (Muzzarelli, 1997), variasi suhu esterifikasi (Dwiyitno *et al.*, 2004), variasi asam monokhloroasetat dan suhu (Prasetyo, 2004) dan variasi jenis bahan baku serta rasio kitosan-monokhloroasetat (Oktavia *et al.*, 2005). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi cara deasetilasi pada pembuatan kitosan dan konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi terhadap

karakteristik karboksimetil kitosan yang dihasilkan.

## Bahan dan Metode

Sebagai bahan baku pada penelitian ini digunakan limbah kaki rajungan (*Portunus pelagicus*) yang diperoleh dari pengolah rajungan di Cirebon. Bahan lain yang digunakan meliputi NaOH teknis, HCl teknis, asam khloroasetat dan isopropil alkohol teknis serta bahan-bahan kimia lainnya untuk analisis.

Proses pembuatan karboksimetil kitosan dari limbah kaki rajungan didahului dengan pembuatan kitin melalui proses deproteinasi dan demineralisasi; kemudian deasetilasi kitin menjadi kitosan. Kitosan yang diperoleh selanjutnya direaksikan dengan monokhloro asetat untuk menghasilkan karboksimetil kitosan.

### *Pembuatan kitin dan kitosan dari limbah rajungan*

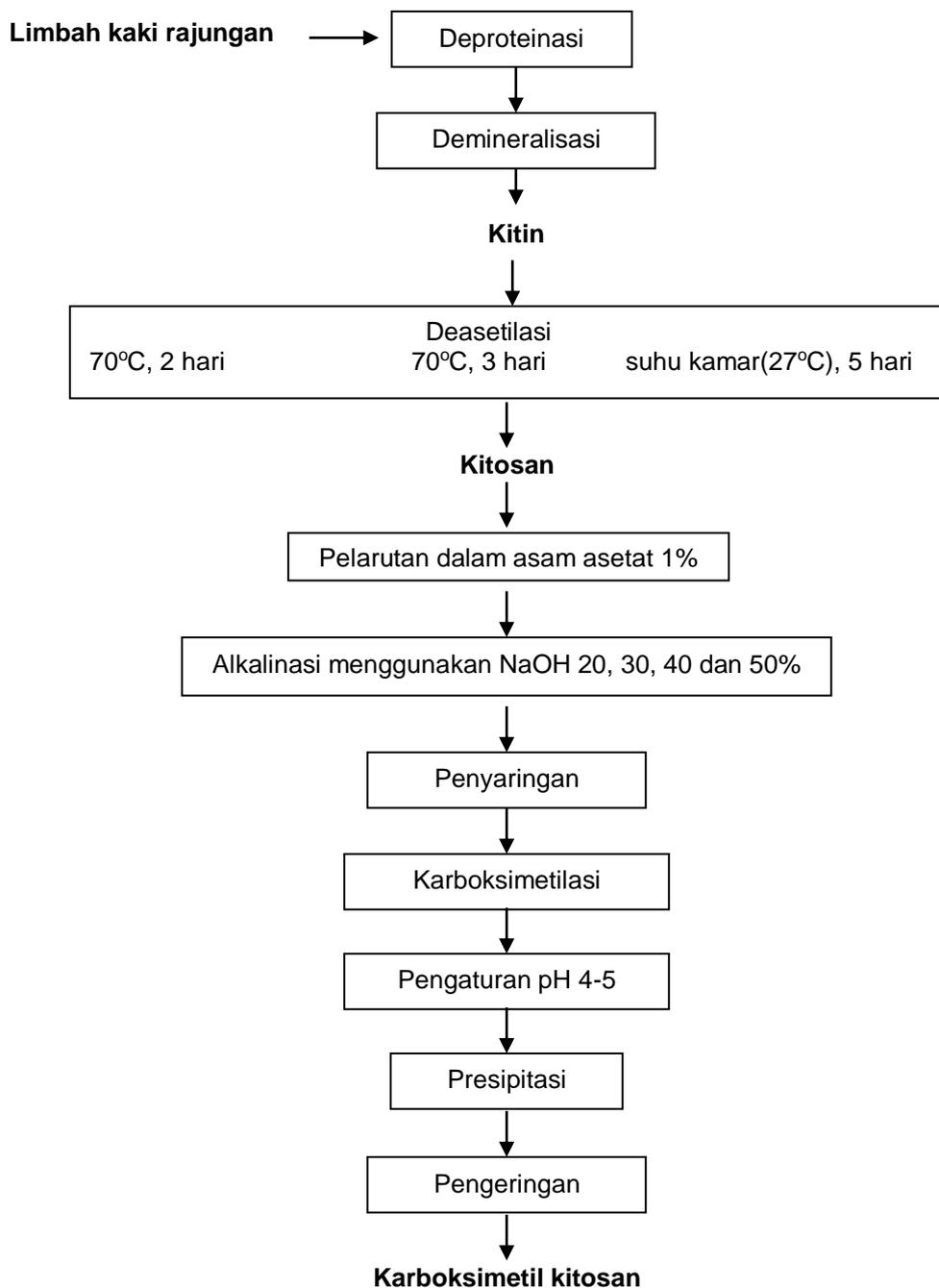
Pembuatan kitin dilakukan menurut metode Chen *et al.* (1997) yang dimodifikasi. Limbah kaki rajungan dicuci bersih, kemudian direndam dalam larutan NaOH 2% selama lebih kurang 12 jam. Selanjutnya dilakukan pencucian sampai netral dan dikeringkan dengan cara dijemur. Tahap ini dilakukan di lokasi pengambilan bahan baku. Limbah kering kemudian dibawa ke laboratorium untuk diproses lebih lanjut.

Limbah kering selanjutnya dilakukan deproteinasi menggunakan NaOH teknis 3,5% pada 70°C selama 2 jam, dan dicuci hingga netral. Selanjutnya dilakukan demineralisasi dengan HCl teknis 15% pada suhu kamar selama 1 jam, dilanjutkan pencucian sampai netral, kemudian dijemur sampai kering sehingga diperoleh kitin.

Kitosan kasar dibuat dengan cara deasetilasi kitin berdasarkan metode yang dikembangkan oleh Dwiyitno *et al.* (2004) yang dimodifikasi. Proses deasetilasi

dilakukan dengan 3 variasi, yaitu: menggunakan NaOH 60% pada suhu 70°C selama 2 dan 3 hari (A<sub>1</sub> dan A<sub>2</sub>) serta menggunakan NaOH 60% pada

suhu kamar (27°C) selama 5 hari (A<sub>3</sub>). Selanjutnya dilakukan pencucian sampai pH netral dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 50°C selama 24 jam.



Gambar 1. Diagram alir pembuatan karboksimetil kitosan

### Pembuatan karboksimetil kitosan

Proses produksi karboksimetil kitosan dilakukan menggunakan metode Bader & Birkholz (1997) yang dimodifikasi sebagaimana dilakukan Dwiyoetno *et al.* (2004). Kitosan kasar dilarutkan dalam asam asetat 1% sehingga diperoleh larutan kitosan 1%. Alkalinasi dilakukan dengan penambahan berbagai konsentrasi NaOH (20, 30, 40 dan 50%), sehingga terbentuk endapan. Endapan dipisahkan dengan penyaringan kemudian ditambahkan monokloro asetat dengan rasio kitosan : monokloro asetat 1:1,5. Proses karboksimetilasi dilakukan pada suhu 50°C selama 1 jam. Setelah dingin dilakukan pengaturan pH hingga pH 4-5 menggunakan NaOH 10%. Pengendapan dilakukan dengan isopropil alkohol (IPA). Selanjutnya padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama 24 jam.

### Pengamatan

Karboksimetil kitosan yang dihasilkan diamati rendemen, viskositas, kelarutan dan pH. Viskositas karboksimetil kitosan diukur dengan Brookfield viscometer (model LVF seri : 88883, Brookfield Engineering Labs Inc., Middleboro, USA) menggunakan *spindel* no. 3 (Kyoon *et al.*, 2003) dan rendemen yang ditentukan sebagai persentase karboksimetil kitosan yang dihasilkan dari kitosan yang digunakan.

Kelarutan diukur berdasarkan metode Dwiyoetno *et al.* (2004) dengan cara melarutkan 1 g karboksimetil kitosan dalam 100 ml akuades. Kemudian

dilakukan penyaringan dengan kertas saring yang telah dikeringkan terlebih dahulu, dibantu dengan pompa vakum. Sisa karboksimetil kitosan yang tidak larut dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C selama 3 jam, dan ditimbang. Bobot kering kemudian dibandingkan dengan bobot awal. Rancangan percobaan yang digunakan adalah Rancangan Acak Kelompok (RAK) pola faktorial, dengan faktor konsentrasi NaOH (20, 30, 40 dan 50%) dan jenis kitosan (deasetilasi 2, 3 dan 5 hari) dengan dua kali ulangan.

### Hasil dan Pembahasan

Proses deasetilasi yang berbeda memberikan karakteristik kitosan yang berbeda (Tabel 1), terutama dalam hal derajat deasetilasinya. Derajat deasetilasi tertinggi dihasilkan dari perlakuan deasetilasi pada suhu 70°C selama 3 hari, yaitu sebesar 63,47%.

Meskipun tingkat kelarutan kitosan dari 3 perlakuan di atas hampir sama, namun perbedaan viskositasnya cukup besar. Kemungkinan hal ini berkaitan dengan perbedaan kemampuan setiap perlakuan dalam pengurangan gugus asetil. Deasetilasi selama 3 hari mampu mengurangi gugus asetil paling besar tanpa banyak mengalami depolimerisasi, yang terlihat dari viskositasnya yang cukup tinggi. Viskositas kitosan >1000 cPs termasuk dalam kategori viskositas tinggi. Perbedaan karakteristik kitosan di atas lebih lanjut menyebabkan perbedaan karboksimetil kitosan yang dibuat dari

Tabel 1. Karakteristik kitosan kaki rajungan dengan proses deasetilasi yang berbeda

Parameter	Deasetilasi dengan NaOH 60%		
	70°C, 2 hari	70°C, 3 hari	Suhu kamar, 5 hari
Rendemen (%)	83,28	71,24	85,4
Kadar air (%)	9,61 ± 0,36	10,87 ± 0,21	11,09 ± 0,25
Kadar abu (% db)	1,96 ± 0,03	1,99 ± 0,01	2,00 ± 0,01
Kadar nitrogen (% db)	6,25 ± 0,04	5,72 ± 0,17	5,97 ± 0,33
Kelarutan (%)	99,39 ± 0,06	99,98 ± 0,02	99,94 ± 0,05
Viskositas (cPs)	1035 ± 7,07	1910 ± 8,16	1250 ± 8,16
Derajat deasetilasi (%)	46,31 ± 0,58	63,47 ± 1,49	58,49 ± 0,37

bahan tersebut dengan variasi konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi.

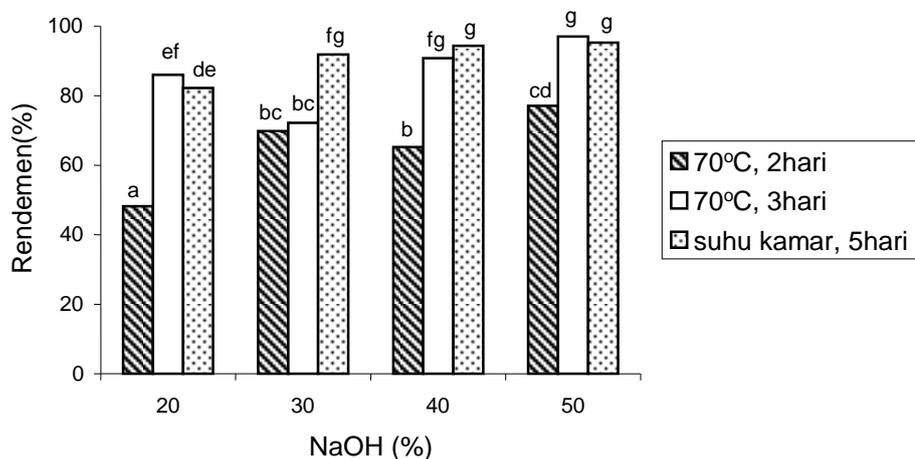
#### Rendemen

Rendemen karboksimetil kitosan berkisar antara 48,16-97,1% (Gambar 1). Ada kecenderungan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH, rendemen semakin tinggi pula.

Perlakuan deasetilasi berdasarkan uji varian menunjukkan perbedaan yang nyata terhadap rendemen karboksimetil kitosan ( $p < 0,05$ ), demikian juga interaksi keduanya. Rendemen karboksimetil kitosan terendah dihasilkan dari perlakuan konsentrasi NaOH 20% dengan kitosan hasil deasetilasi 2 hari pada suhu 70°C. Sedangkan, rendemen tertinggi dihasilkan dari perlakuan alkalinasi pada konsentrasi NaOH 50% dengan kitosan yang dideasetilasi 3 hari pada suhu 70°C. Meskipun konsentrasi NaOH 50% memberikan rendemen tertinggi, namun karakteristik yang lain tidak menunjukkan yang terbaik (Gambar 3 dan 4). Parameter utama bagi karboksimetil kitosan (KMK) adalah kelarutannya dalam air; sedangkan rendemen diperlukan sebagai data dukung untuk menentukan/memilih proses pembuatan

KMK dengan mempertimbangkan efisiensi pemakaian bahan baku, energi dan lain-lain. Rendemen maupun karakteristik KMK lainnya dipengaruhi oleh berbagai faktor antara lain jenis (karakteristik) bahan baku, konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi, suhu dan lama proses karboksimetilasi, rasio kitosan : monokloroasetat, bahan presipitasi dan lain-lain.

Dari beberapa penelitian yang pernah dilaporkan, rendemen KMK dengan kelarutan  $\geq 90\%$  dapat bervariasi antara 90-150% (Wuriyandari, 2002, Dwiyitno, 2004; Prasetyo, 2004;). Baik Dwiyitno (2004), yang menggunakan kitosan udang, maupun Prasetyo (2004), yang menggunakan kitosan rajungan, melakukan proses karboksimetilasi kitosan menggunakan asam monokloroasetat pada suhu 90°C selama 1-2 jam. Rasio kitosan : asam khloroasetat yang digunakan adalah 1 : 1 (Dwiyitno, 2004) dan 1:1,5 (Prasetyo, 2004). Sedangkan Wuriyandari (2002) menggunakan Na-khloroasetat pada suhu 55°C selama 5 jam dengan rasio kitosan : Na-khloroasetat adalah 1 : 1,2. Berdasarkan hal tersebut, tampaknya suhu dan waktu proses karboksimetilasi



Gambar 2. Rendemen karboksimetil kitosan dari berbagai kondisi deasetilasi dan alkalinasi. Keterangan: Notasi yang berbeda menunjukkan beda nyata ( $p < 0,05$ ) berdasarkan uji lanjut Duncan

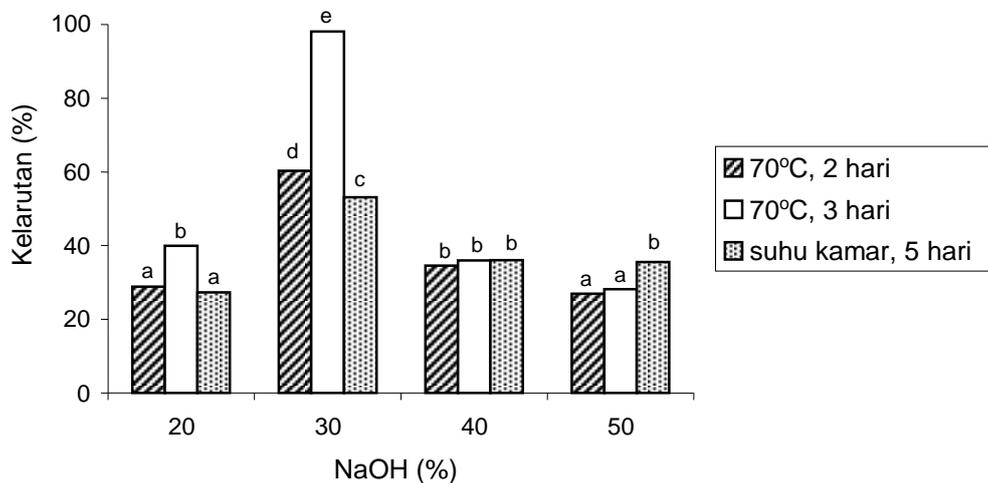
memegang peranan penting dalam proses pembuatan KMK. Pada penelitian ini proses karboksimetilasi dilakukan pada suhu 50°C selama 1 jam, sehingga rendemen KMK dengan kelarutan  $\geq 90\%$  hanya 72%. Apabila suhu ditingkatkan atau waktu proses diperpanjang, diduga reaksi karboksimetilasi dapat lebih sempurna dan rendemen yang dihasilkan akan lebih banyak.

#### Kelarutan

Sifat yang sangat penting bagi karboksimetil kitosan adalah kelarutannya dalam air. Semakin tinggi kelarutan KMK maka semakin kecil jumlah KMK diperlukan dalam aplikasinya, karena semakin sedikit KMK tidak larut yang terbuang. Oleh karena itu parameter kelarutan ini digunakan untuk menentukan kondisi terbaik dari proses pembuatan KMK. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kelarutan karboksimetil kitosan yang dihasilkan sangat bervariasi, antara 26,5% sampai 98,1% (Gambar 3). Konsentrasi NaOH sampai 30% pada tahap alkalinasi meningkatkan kelarutan karboksimetil kitosan secara nyata ( $p < 0,05$ ). Perlakuan ini berbeda nyata ( $p < 0,05$ ) dengan perlakuan konsentrasi NaOH

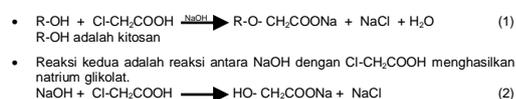
lainnya terhadap nilai kelarutan. Demikian pula perlakuan deasetilasi selama 3 hari pada 70°C memberikan perbedaan yang nyata dengan deasetilasi selama 2 hari pada 70°C dan 5 hari pada suhu kamar, yaitu memberikan kelarutan yang paling baik. Hal ini diduga berkaitan dengan derajat deasetilasinya yang paling tinggi yang menggambarkan kualitas kitosannya paling bagus, sehingga berdampak pada kesempurnaan reaksi karboksimetilasinya menjadi lebih baik dibandingkan dengan KMK yang berasal dari 2 cara deasetilasi lainnya.

Kelarutan karboksimetil kitosan tertinggi dihasilkan dari perlakuan konsentrasi NaOH 30% dengan deasetilasi 3 hari pada suhu 70°C. Sedangkan kelarutan KMK terendah dihasilkan dari perlakuan konsentrasi NaOH 20% dan kitosan dengan deasetilasi 2 hari pada suhu 70°C. Studi optimasi konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi dalam pembuatan karboksimetil nata dilaporkan oleh Manguiat *et al.* (2001). Konsentrasi NaOH  $\leq 40\%$  menghasilkan kelarutan karboksimetil nata yang semakin meningkat, namun pada konsentrasi di



Gambar 3. Kelarutan karboksimetil kitosan dari berbagai kondisi deasetilasi dan alkalinasi. Keterangan: Notasi yang berbeda menunjukkan beda nyata ( $p < 0,05$ ) berdasarkan uji lanjut Duncan

atas 40%, kelarutannya turun. Dengan kata lain konsentrasi NaOH yang optimum untuk pembuatan karboksimetil nata adalah 40%. Ada kemungkinan terjadi dua reaksi yang kompetitif selama proses karboksimetilasi, sebagai berikut :



Pada penelitian ini, reaksi pertama diduga lebih dominan daripada reaksi kedua pada perlakuan konsentrasi NaOH ≤ 30%. Sedangkan pada konsentrasi NaOH > 30%, reaksi kedua lebih nyata dengan adanya pembentukan natrium glikolat yang lebih besar.

Kelarutan karboksimetil kitosan sangat ditentukan oleh keberhasilan reaksi karboksimetilasi dengan monokloro asetat. Semakin banyak gugus asetil yang mensubstitusi ion H<sup>+</sup> pada gugus hidroksil maupun amina, maka kelarutan karboksimetil kitosan semakin tinggi (Dwiyitno *et al.*, 2004). Tingkat substitusi gugus asetil ini biasanya dinyatakan sebagai derajat substitusi (DS). Secara teoritis substitusi pada setiap monomer kitosan, yaitu glukosamin, dapat terjadi di 3 tempat yaitu pada posisi N, 3 O- dan 6 O- , namun karena ikatan pada posisi 3 O- sangat kuat, substitusi hanya terjadi di 2 tempat, sehingga nilai DS maksimum adalah 2 (Hayes, 1986). Pada penelitian ini tidak dilakukan penentuan DS, namun dari beberapa hasil penelitian yang pernah dilaporkan diketahui bahwa kelarutan karboksimetil kitosan yang tinggi tidak selalu berkaitan dengan tingginya nilai DS (DS > 1). Nudga *et al.* (1974) *cit.* Hayes (1986) menyatakan bahwa O-Karboksimetil kitosan yang dihasilkan belum larut dalam air meskipun mempunyai DS ≈ 1, dan tidak larut jika DS < 1. Sebaliknya, Muzzarelli *et al.* (1982) *cit.* Hayes (1986) melaporkan bahwa N-Karboksimetil kitosan larut dalam air

meskipun memiliki DS berkisar antara 0,25-1,0. Sedangkan Hayes (1986) menemukan bahwa N,O-Karboksimetil kitosan dengan DS 0,4-0,8 bersifat larut dalam air. Demikian juga Oktavia *et al.* (2005) mendapatkan bahwa karboksimetil kitosan dengan nilai DS yang lebih rendah pada perlakuan tertentu menghasilkan tingkat kelarutan yang lebih baik dari perlakuan yang lain.

#### Viskositas

Viskositas karboksimetil kitosan dari penelitian ini berkisar antara 25 sampai 265 cPs. Perlakuan alkalinasi menggunakan NaOH 30% memberikan nilai viskositas yang berbeda secara nyata dari konsentrasi NaOH lainnya, yaitu menghasilkan nilai viskositas paling tinggi. Demikian pula viskositas KMK dari perlakuan deasetilasi selama 3 hari memberikan perbedaan yang nyata (p < 0,05) dengan perlakuan deasetilasi lainnya. Hal ini tampaknya berkaitan dengan nilai kelarutan KMK. Pola viskositas KMK hasil penelitian ini memiliki kemiripan dengan pola kelarutannya (Gambar 3 dan 4). Karboksimetil kitosan yang tingkat kelarutannya rendah apabila dilarutkan menyisakan residu sebagai endapan dan cairan yang encer. Pada cairan yang encer maka besarnya tahanan bagi cairan untuk mengalir juga kecil. Viskositas merupakan ukuran tahanan suatu cairan untuk mengalir. Semakin besar tahanan suatu zat cair untuk mengalir maka semakin besar pula viskositasnya (Joshita, 2002). Dengan demikian karboksimetil kitosan yang memiliki viskositas rendah berkaitan dengan tingkat kelarutannya yang rendah. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh proses karboksimetilasi yang tidak sempurna. Ketidakempurnaan reaksi karboksimetilasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti suhu kurang

tinggi, waktu kurang lama atau konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi terlalu tinggi sehingga terjadi reaksi kompetisi dengan terbentuknya N-glikolat. Berdasarkan hal tersebut maka suhu, waktu dan rasio kitosan dengan monokloroasetat pada proses karboksimetilasi yang diterapkan dalam penelitian ini paling sesuai untuk kondisi bahan baku berupa kitosan hasil deasetilasi kitin pada suhu 70°C selama 3 hari dan konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi adalah 30%. Penggunaan bahan baku di luar kondisi ini untuk pembuatan KMK memerlukan penyesuaian proses lagi, misalnya dengan menentukan kembali suhu dan waktu proses karboksimetilasi atau menentukan kembali rasio kitosan dengan asam monokloroasetat.

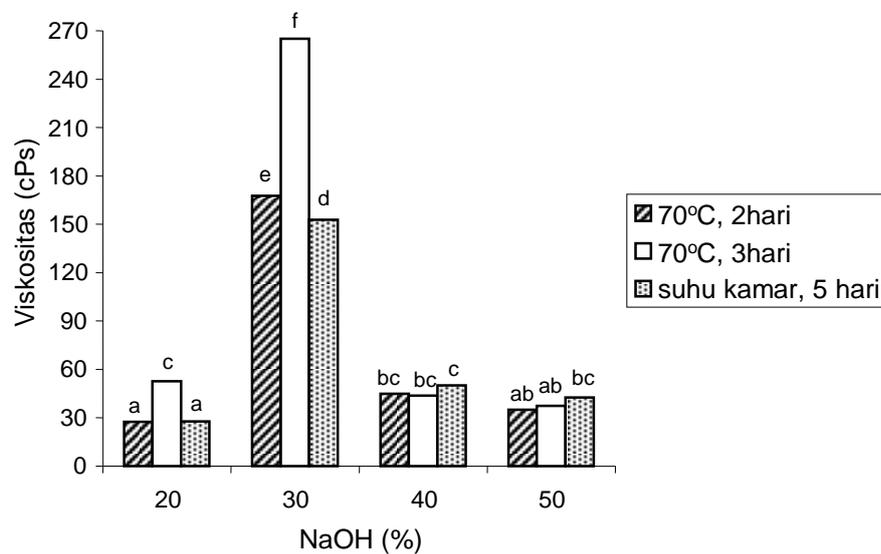
Dalam hal polimer bersifat larut sempurna dan membentuk larutan yang homogen, maka viskositas larutan mencerminkan panjang rantai dan berat molekul polimernya. Polimer dengan rantai panjang memiliki berat molekul tinggi dan viskositas yang juga tinggi (Kyoon *et al.*, 2003). Pemutusan rantai polimer menjadi

rantai yang lebih pendek dapat menyebabkan turunnya viskositas. Beberapa faktor yang dapat menyebabkan terjadinya pemotongan rantai polimer antara lain adalah suhu, waktu, enzim-enzim tertentu dan basa kuat, misalnya pada proses deasetilasi kitin dan karboksimetilasi (Rinaudo *et al.*, 1992). Semakin tinggi suhu, kemungkinan terjadi depolimerisasi semakin besar.

#### Derajat keasaman (pH)

Derajat keasaman (pH) karboksimetil kitosan yang dihasilkan berkisar antara 2,8 sampai 4,3 (Gambar 5), dan dipengaruhi secara nyata ( $p > 0,05$ ) baik oleh perlakuan deasetilasi maupun konsentrasi NaOH pada tahap alkalinasi.

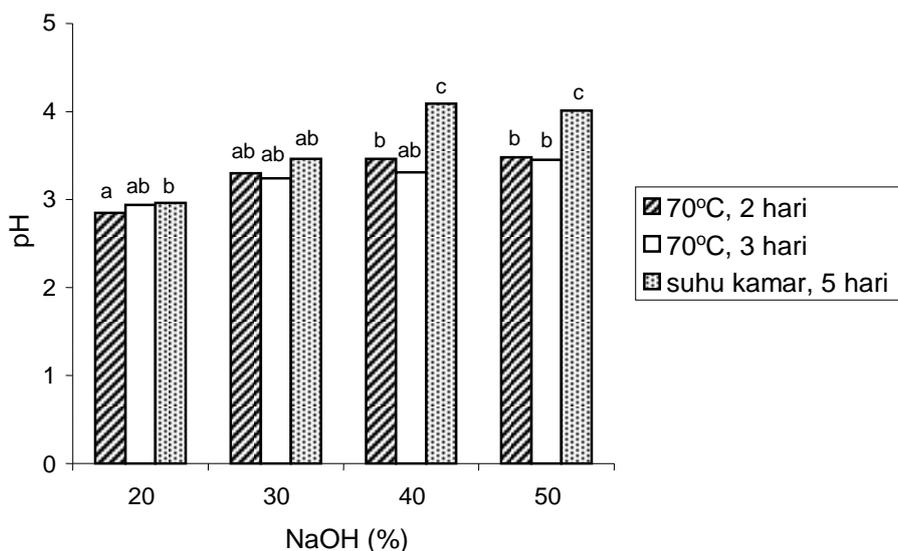
Nilai pH KMK ini masih cukup rendah dibandingkan spesifikasi pH KMK yang pernah dihasilkan oleh salah satu perusahaan kitosan di luar negeri yaitu 7-9 (Anonim, 2005), namun hampir sama dengan hasil penelitian yang pernah dilaporkan oleh Dwiyoitno *et al.* (2004) dan Oktavia *et al.* (2005) yaitu antara 3,5-5,0.



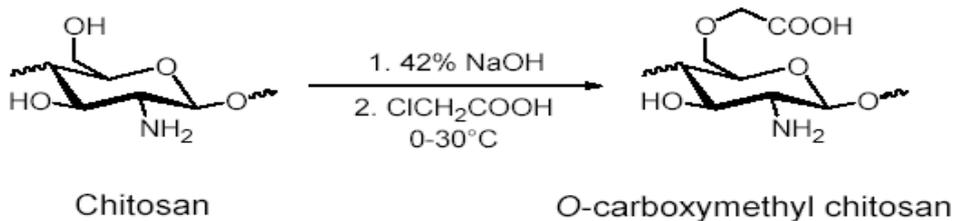
Gambar 4. Viskositas karboksimetil kitosan dari berbagai kondisi deasetilasi dan alkalinasi. Keterangan: Notasi yang berbeda menunjukkan beda nyata ( $p < 0,05$ ) berdasarkan uji lanjut Duncan

Perbedaan nilai pH ini diduga disebabkan oleh perbedaan proses pembuatan KMK. Thatte (2004) memberikan gambaran reaksi karboksimetilasi pada kitosan menjadi O-karboksimetil kitosan dan N-karboksimetil kitosan (Gambar 6 dan 7). Berdasarkan reaksi tersebut terlihat perbedaan penggunaan bahan dalam

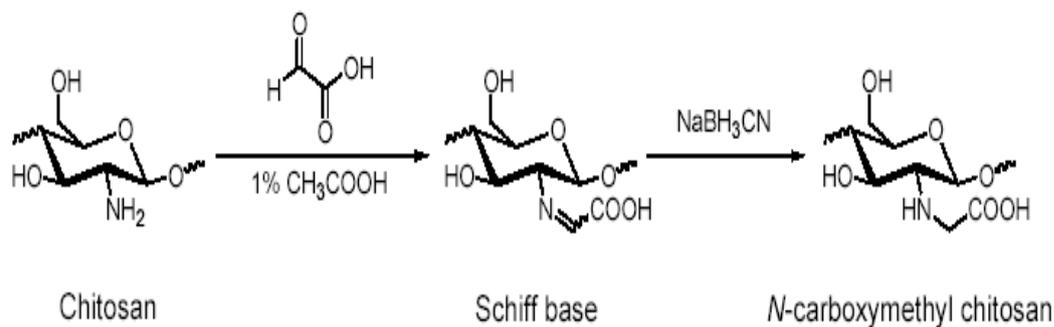
proses pembuatan KMK. Diduga bahwa KMK yang memiliki nilai pH sekitar 7 adalah N-karboksimetil kitosan. Karboksimetil kitosan dengan pH netral juga dilaporkan oleh Wuriyandari (2002) yang membuat KMK dengan menggunakan garam Na-kloroasetat.



Gambar 5. pH karboksimetil kitosan dari berbagai kondisi deasetilasi dan alkalinasi. Keterangan: Notasi yang berbeda menunjukkan beda nyata ( $p < 0,05$ ) berdasarkan uji lanjut Duncan



Gambar 6. Karboksimetilasi pada posisi O dari kitosan



Gambar 7. Karboksimetilasi pada posisi N dari kitosan

### Kesimpulan dan Saran

Pembuatan karboksimetil kitosan dapat dilakukan melalui proses karboksimetilasi dengan rasio kitosan : monokloroasetat sebesar 1:1 pada suhu 50°C selama 1 jam. Pada kondisi tersebut, kitosan rajungan dengan deasetilasi kitin menggunakan NaOH 60% pada suhu 70°C selama 3 hari dan alkalinasi dengan NaOH 30% merupakan kondisi optimum untuk menghasilkan karboksimetil kitosan dengan kelarutan yang tinggi. Karakteristik karboksimetil kitosan yang dihasilkan memiliki kelarutan 98,1%, viskositas 265 cPs dan rendemen 72,2%.

### Daftar Pustaka

- Anonim. 2005. Carboxymethyl chitosan. <http://www.greatvistachemicals.com/biochemicals/carboxymethylchitosan.html>. Diakses tanggal 31 Januari 2005.
- Bader, H.J. and E. Birkholz. 1997. Teaching chitin chemistry. *In: Chitin handbook*. R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter (Eds.). European Chitin Society. Atec. Grottammare. Italy: 507-519.
- Chen, R-H., J-R. Chang, and J-S. Shyur. 1997. Effects on ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydrate Research*. 299: 287-294.
- Chen, L., T. Zhigang, and D. Yumin. 2004. Synthesis and pH sensitivity of carboxymethyl chitosans-based polyampholyte hydrogels for protein carriers matrices. *Biomaterials*. 25: 3725-3732.
- Davies, D.H., C.M. Elson, and E.R. Hayes. 1988. N, O-carboxymethyl chitosan, a new water soluble chitin derivative. *In: Chitin and chitosan: sources, chemistry, biochemistry, physical properties and application*. Skjak-Braek, G.T. Anthonsen, and P. Sandford. (Eds.). Elsevier Applied Sci. Crownhouse. Essex. England. 467-472.
- Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. 2006. Statistik perikanan tangkap Indonesia. Departemen Kelautan dan Perikanan. Direktorat Jenderal Perikanan Tangkap. Jakarta.
- Dwiyitno, J. Basmal, dan Mulyasari. 2004. Pengaruh suhu esterifikasi terhadap karakteristik karboksimetil kitosan (CMCts). *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. Edisi Pasca Panen. 10(3): 67-73.
- Hayes, E.R. 1986. N, O-Carboxymethyl chitosan and preparative method therefor. US Patents. 4,619,995. 7p
- Joshita. 2002. Buku petunjuk praktikum farmasi fisika. Fakultas Matematika

- dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Indonesia. Jakarta. 29 p.
- Kyoon, N.H., J.N. Won, and S.P. Meyers. 2003. Effect of time/temperature treatment parameters on depolymerization of chitosan. *J. Applied Polysaccharide Science*. 87:1890-1894.
- Lin, Y-H., H-F. Liang, C-K. Chung, M-C. Chen, and H-W. Sung. 2005. Physically crosslinked alginate/N,O-carboxymethyl chitosan hydrogels with calcium for oral delivery of protein drugs. *Biomaterials*. 26: 2105-2113.
- Manguiat, L.S., C. V. Sabularse, and D.C. Sabularse. 2001. Development of carboxymethylcellulose from nata de coco. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*. 18 (2): 88-94.
- Muzzarelli, R.A.A., R. Rocchetti, V. Stanic, and M. Weckx. 1997. Methods for the determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *In: Chitin handbook*. R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter (Eds.). European Chitin Society. Atec, Grottammare, Italy. 109-132.
- Oktavia, D.A., S. Wibowo, dan Y.N. Fawzya. 2005. Pengaruh jumlah monokloroasetat terhadap karakteristik karboksimetil kitosan dari kitosan cangkang dan kaki rajungan. *Jurnal Penelitian Perikanan Indonesia*. 11(4): 79-88.
- Prasetyo, A. 2004. Pengaruh penambahan asam monokloroasetat dan suhu pada pembentukan karboksimetil kitosan yang dihasilkan dari kitin yang berasal dari cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*). Skripsi. Fakultas Farmasi, Universitas Pancasila. Jakarta. 81 p.
- Rinaudo, M., P. Le Dung, and M. Milas. 1992. A new and simple method of synthesis of carboxymethylchitosans. *In: Advances in chitin and chitosan*. C.J. Brine, P.A. Sandford, and J.P. Zikakis. (Eds.). Elsevier Appl. Sci. Crown House, Essex, England. 516-523.
- St. Angelo, A.J. and J.R. Vercellotti. 1989. Inhibition of warmed-over flavour and preserving of uncured meat containing materials. US Patents. 4,871,556.
- Thatte, M.R. 2004. Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality. Dissertation. Faculty of Louisiana State University and Agricultural Mechanical College. Department of Chemistry. Baton Rouge – Los Angeles. 107p.
- Van der Lubben, I.M., J.C. Verhoef, G. Borchard, and H.E. Junginger. 2001. Chitosan and its derivatives in mucosal drug and vaccine delivery. Review. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 14: 201-207.
- Wibowo S., V. Savant, and J.A. Torres. 2003. Surimi wash water treatment by chitosan-alginate complexes: effect of chitosan concentration and treatment time on protein adsorption from surimi wash water. PhD dissertation. Corvallis, OR: Oregon State Univ. 123 p.
- Wuriyandari, Y. 2002. Pengembangan turunan kitosan larut air. Skripsi. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Negeri Jakarta. Jakarta. 16 p.
- Xie, W., P. Xu, and Q. Liu. 2001. Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Bioorganic & Biomedical Chemistry Letters*. 11: 1699-1701.

Zhai, M., F. Yoshii, and T. Kume. 2003. Studying on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation. *J. Carbohydrate Polymer*. 52(3): 311-317.