



## Optimasi dan Pemodelan Matematis Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan Menggunakan KOH

Edwin Rizki Safitra\*, Budhijanto, Rochmadi  
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada  
Jalan Grafika No. 2, Kampus UGM, D.I. Yogyakarta

\* Alamat korespondensi: [edwin.rizki@gmail.com](mailto:edwin.rizki@gmail.com)

### ABSTRACT

Chitosan is valuable product that can be produced from crustacean shell wastes. Chitosan is important ingredient in various fields, for example food industry, biotechnology, pharmacy, medicine, and environment. The objective of this experiment was to obtain optimum conditions of chitin deacetylation process and to propose mathematical model of deacetylation reaction to be used in reactor design. This experiment used KOH solution at various concentration of 40 to 70% (weight fraction), temperature of 80 to 120°C, and reaction time of 4-6 hours. The results showed that optimum condition was achieved at the concentration of KOH of 60%, temperature of 100°C, and reaction time of 5.5 hours. At that condition, the degree of deacetylation (DD) of the chitosan produced was 80.79%, which well met the market standard of 80% DD. The mathematical model proposed in this study indicated that diffusion controlled the the overall rate of reaction.

**Keywords:** chitin, chitosan, degree of deacetylation, optimization, mathematical modeling.

### ABSTRAK

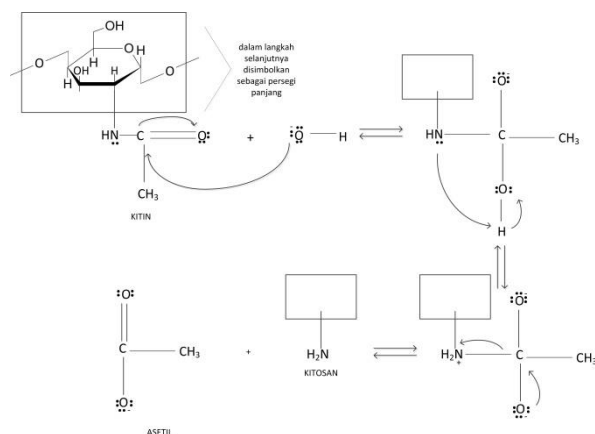
Pemanfaatan limbah padat udang sudah sangat lama dikembangkan oleh para peneliti. Salah satu produk yang dapat dihasilkan dari limbah kulit udang adalah kitosan. Tercatat 200 kegunaan kitosan di berbagai bidang dari industri pangan, bioteknologi, farmasi, kedokteran, serta lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum proses deasetilasi kitin dan merumuskan model matematis reaksi deasetilasi untuk keperluan perancangan reaktor. Pada penelitian ini digunakan larutan KOH dengan variasi konsentrasi 40-70% (% berat), suhu 80-120°C, dan waktu reaksi 4-6 jam. Kondisi optimum penelitian ini dicapai pada suhu 100°C, waktu reaksi 5,5 jam, dan konsentrasi KOH 60%. Pada kondisi tersebut, diperoleh kitosan dengan nilai derajat deasetilasi (DD) 80,79% dan sudah sesuai dengan permintaan pasar (minimal 80%). Model matematis yang diperoleh pada penelitian ini mengindikasikan bahwa dalam proses produksi kitosan dari limbah kulit udang, proses transfer massa (difusi) lebih mengontrol dibandingkan reaksi.

**Kata kunci:** kitin, kitosan, derajat deasetilasi, optimasi, pemodelan matematis.

### 1. Pendahuluan

Indonesia sudah dikenal sebagai salah satu negara penghasil udang terbesar di dunia dengan volume produksi pada tahun 2013 sebesar 638.955 ton. Besarnya volume produksi tersebut akan menghasilkan limbah padat (kulit, kaki, kepala) sebesar 30-50% dari berat utuhnya (Direktorat Jendral Perikanan Budidaya, 2014). Selain dapat mencemari lingkungan dan mengganggu kesehatan, pemanfaatan limbah padat tersebut belum dilakukan secara tepat.

Potensi limbah padat udang untuk diolah menjadi kitosan sebetulnya sangat menjanjikan keuntungan. Selain bernilai ekonomi tinggi, tercatat ada 200 aplikasi yang menggunakan kitosan di berbagai bidang. Akan tetapi untuk mencapai nilai ekonomisnya, proses produksi kitosan dari limbah udang masih perlu dipelajari secara mendalam.



**Gambar 1.** Mekanisme deasetilasi kitin menjadi kitosan

Secara umum sintesis kitosan dari limbah padat udang dibagi menjadi dua tahap, yaitu isolasi kitin (dengan demineralisasi dan deproteinasi), dilanjutkan proses deasetilasi atau penghilangan gugus asetil. Tantangan terbesar dalam sintesis kitosan adalah proses deasetilasi kitin, di mana semakin banyak gugus asetil yang berhasil dieliminasi (derajat deasetilasi), maka semakin besar nilai jual dan kegunaannya. Faktor yang mempengaruhi proses deasetilasi adalah suhu, waktu reaksi, dan konsentrasi basa kuat (KOH). Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum deasetilasi kitin menjadi kitosan, serta mendapatkan nilai

konstanta yang terkait pada model matematis yang diusulkan, untuk dapat digunakan dalam perancangan reaktor kitosan pada studi selanjutnya.

Perbedaan antara kitin dan kitosan adalah pada setiap cincin molekul kitin terdapat gugus asetil (CH<sub>3</sub>CO-) dalam gugus amidanya, sedangkan pada kitosan gugus asetil tersebut telah tereliminasi, menyisakan gugus -NH<sub>2</sub>. Proses eliminasi gugus asetil tersebut disebut deasetilasi. Deasetilasi kitin dapat dijalankan dengan menggunakan larutan basa kuat dengan konsentrasi tinggi (Hwang dan Shin, 2001) atau reaksi enzimatik menggunakan enzim *chitin deacetylase* (Rismana, 2001). Mekanisme proses deasetilasi kitin diilustrasikan dalam Gambar 1.

Pada umumnya, dalam proses deasetilasi, tidak semua gugus asetil berhasil tereliminasi. Prosentase gugus asetil yang berhasil dieliminasi disebut derajat deasetilasi. Derajat deasetilasi dari kitosan bervariasi antara 56-99%, rata-rata 80% tergantung dari sumber dan metoda pembuatannya (No *et al.*, 2000a). Derajat deasetilasi adalah karakter paling utama dari produk kitosan yang dihasilkan sehingga dapat mempengaruhi sifat kimia dan kegunaannya. Pada proses deasetilasi terjadi pemutusan ikatan antara karbon dengan nitrogen pada gugus asetil kitin menjadi gugus amina. Menurut Purnawan (2008) dan Tolaimatea *et al.* (2003), disimpulkan bahwa derajat deasetilasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi basa kuat, suhu, waktu, dan jumlah pengulangan (re-deasetilasi).

Dalam penelitian ini, model kinetika reaksi deasetilasi diusulkan dengan menggunakan penyederhanaan mekanisme pada Gambar 1, sebagaimana disajikan dalam Pers. (1).



Selanjutnya berdasarkan Pers. (1), model kinetika empiris dirumuskan sebagai Pers. (2). Pada Pers. (2), kecepatan konversi kitin (B) dipengaruhi oleh konsentrasi kitin (C<sub>B</sub>) dan konsentrasi KOH (C<sub>A</sub>) yang masing-masing berpangkat koefisien stoikiometrinya. Hal ini merupakan penyederhanaan reaksi sesungguhnya yang merupakan reaksi heterogen padat-cair

sehingga persamaan ini merupakan persamaan empiris. Walaupun demikian, persamaan yang disederhanakan ini bermanfaat untuk keperluan perancangan reaktor pada studi selanjutnya.

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_r \cdot C_B^\beta \cdot \left(C_{A0} - \frac{M_P}{V} (x \cdot C_{B0})\right)^\alpha \quad (2)$$

Konstanta kecepatan reaksi ( $k_r$ ) dipengaruhi oleh suhu dengan mengikuti persamaan Arrhenius sebagaimana disajikan pada Pers. (3).

$$k_r = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Nilai konstanta-konstanta  $k_r$ ,  $\alpha$ , dan  $\beta$  pada Pers. (2) serta nilai A dan E pada Pers. (3) ditentukan dengan minimasi *sum of square of errors* (SSE) antara data eksperimen dengan hasil perhitungan.

## 2. Metode Penelitian

Kitin yang digunakan pada penelitian ini memiliki kadar (% berat) mineral 0,43%, N total 4,605%, residu protein 0,9431%, dan kitin 4,45%. Bahan kimia KOH, HCl, dan NaOH yang digunakan diproduksi oleh Merck dengan kualitas *pro analysis*.

Alat utama yang digunakan adalah *hotplate stirrer*, oven, ayakan 80 *mesh*, kondensor refluks, labu leher tiga, termometer, pH meter, neraca analitik, buret, dan alat gelas yang umum digunakan di laboratorium.

### 2.1. Persiapan Bahan

Persiapan dimulai dengan cara kitin yang sudah kering dihaluskan dengan blender elektrik dan diayak dengan ayakan 80 mesh. Serbuk kitin yang lolos ayakan 80 mesh dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 6 jam (Nugroho *et al.*, 2011).

### 2.2. Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan

Pada proses ini, langkah pertama yaitu menentukan KOH optimum. Kitin dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan KOH (perbandingan 1:20) dengan variasi konsentrasi KOH 40, 45, 50, 55, 60, 65, dan 70% kemudian direfluks pada suhu 100°C dan waktu reaksi 5 jam. Langkah kedua, setelah didapat konsentrasi KOH optimum ( $C_{Aopt}$ ) selanjutnya menentukan

suhu dan waktu reaksi optimum. Kitin dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambahkan KOH pada konsentrasi optimum dengan perbandingan 1:20 kemudian direfluks (Younes *et al.*, 2014). Pada variasi suhu 80, 90, 100, 110, dan 120°C, sampel diambil pada rentang waktu 4; 4,5; 5; 5,5; dan 6 jam kemudian ditentukan nilai derajat deasetilasi pada sampel tersebut.

### 2.3. Analisis Sampel

Parameter yang dianalisis dalam penelitian ini adalah kadar kitin, N total, mineral, dan derajat deasetilasi. Nilai derajat deasetilasi (DD) merupakan parameter utama dalam menentukan kualitas kitosan yang dihasilkan. Semakin tinggi nilai derajat deasetilasi yang dihasilkan maka semakin baik kitosan tersebut. Salah satu cara penentuan nilai derajat deasetilasi adalah dengan menggunakan metode titrasi potensiometri linier yang dikembangkan oleh Gupta dan Jabrail (2006).

Pengukuran nilai DD menggunakan metode ini dilakukan dengan mula-mula kitosan dilarutkan dalam HCl encer. Setelah kitosan larut, kemudian dititrasi menggunakan NaOH encer. Setiap penambahan 0,5 mL NaOH kemudian diukur pH larutan tersebut dan dibuat grafik volume NaOH terhadap pH. Di dalam grafik tersebut akan didapatkan dua titik belok (*two inflection*) dimana titik pertama ( $V_1$ ) adalah titik penetralan HCl sedangkan titik yang kedua ( $V_2$ ) merupakan titik ion amonium dari kitosan. Nilai derajat deasetilasi selanjutnya ditentukan menggunakan Pers. (4). Penjabaran lengkap persamaan ini terdapat pada publikasi Gupta dan Jabrail (2006).

$$DD = \frac{203 Q}{1+42 Q} \quad (4)$$

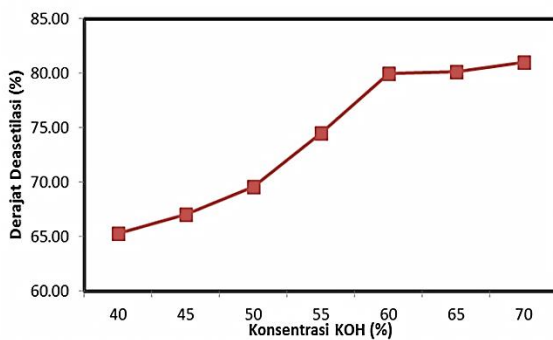
dengan Q didefinisikan dalam Pers. (5) dengan  $V_1$  dan  $V_2$  (mL) adalah selisih volume titrasi antara dua titik infleksi, m (gram) adalah massa sampel kitosan, dan N adalah normalitas larutan NaOH yang digunakan dalam titrasi.

$$Q = N \frac{V_2 - V_1}{m} \quad (5)$$

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1. Pengaruh Konsentrasi KOH, Suhu, dan Waktu

Pada Gambar 2, terlihat bahwa keseluruhan variasi sudah menghasilkan DD di atas 60% yang umum dihasilkan dengan menggunakan basa kuat dan konsentrasi tinggi (Aranaz *et al.*, 2009). Gambar 2 menunjukkan hubungan antara konsentrasi KOH dan DD, dimana semakin tinggi konsentrasi KOH yang digunakan maka nilai DD yang dihasilkan akan semakin besar.



**Gambar 2.** Pengaruh Konsentrasi KOH Terhadap DD yang Dihasilkan Pada T=100°C dan t=5 Jam

Kenaikan signifikan derajat deasetilasi ada pada konsentrasi KOH 55 dan 60% yaitu berturut-turut 74,50 dan 79,95%. Apabila melihat selisih antara konsentrasi 55 dengan 50% maupun 60 dengan 55%, maka selisih antara 60 dengan 55% memberikan nilai yang lebih besar yaitu 5,45 berbanding 4,95. Selain selisih yang lebih besar, faktor standar kitosan yang ada di pasaran yaitu diatas 80% menjadi alasan berikutnya. Dalam hal ini konsentrasi KOH 60, 65, dan 70% memenuhi kriteria tersebut (79,95 mendekati 80%). Apabila melihat selisih ketiga konsentrasi ini, maka konsentrasi 60% memberikan nilai yang lebih besar. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa konsentrasi KOH yang optimum adalah 60%.

Setelah konsentrasi KOH optimum didapat yaitu 60%, proses selanjutnya adalah menentukan suhu dan waktu reaksi serta menghubungkannya dengan DD yang dihasilkan. Variasi suhu dan waktu reaksi yang digunakan berturut-turut adalah 80-120°C dan 4-6 jam. Untuk keseluruhan

hasil DD pada berbagai variasi kondisi ditampilkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Derajat Deasetilasi Berbagai Variasi Suhu dan Waktu Reaksi Pada Konsentrasi KOH 60%

Waktu Reaksi (Jam)	Derajat Deasetilasi (%)				
	T= 80°C	T= 90°C	T= 100°C	T= 110°C	T= 120°C
4	62,38	69,76	72,68	73,27	75,18
4,5	65,77	72,61	73,84	75,90	79,55
5	72,35	76,26	79,46	77,16	79,72
5,5	73,11	77,58	80,79	80,99	80,62
6	75,22	78,74	81,16	81,78	80,79

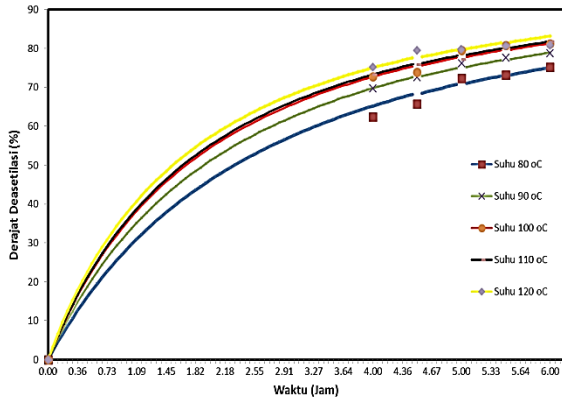
Pada Tabel 1, dapat dilihat bahwa semakin besar waktu reaksi maka semakin besar nilai DD. Pada waktu reaksi 4 dan 4,5 jam kenaikan suhu berbanding lurus dengan DD, akan tetapi tidak berlaku pada waktu reaksi 5-6 jam. Pada suhu 80 dan 90°C nilai DD yang dihasilkan belum mencapai 80%, selain itu tren perubahan yang sama dimana perubahan yang signifikan dihasilkan pada waktu reaksi 5 jam. Pada suhu 100-120°C nilai DD yang dihasilkan sudah mencapai 80%. Akan tetapi tren perubahan ketiga suhu ini berbeda. Pada suhu 100°C kenaikan signifikan didapat pada waktu reaksi 5 jam, pada suhu 110°C didapat pada waktu 5,5 jam, sedangkan pada suhu 120°C kenaikan signifikan didapat pada waktu reaksi 4,5 jam. Berdasarkan data tersebut, dapat disimpulkan bahwa kondisi yang menghasilkan DD optimum didapat pada waktu reaksi 5,5 jam, suhu 110°C, dan konsentrasi KOH 60% dimana DD yang dihasilkan sebesar 80,79%.

#### 3.2. Evaluasi Konstanta Kinetika Reaksi

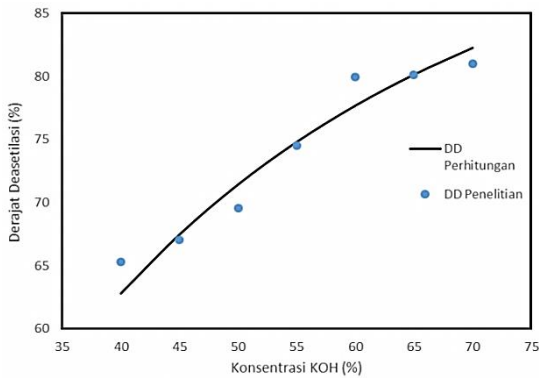
Evaluasi konstanta kinetika reaksi dilakukan dengan cara memasukkan data penelitian yang didapat ke dalam Persamaan (2). Nilai  $\beta$  dan  $\alpha$  yang didapat pada penelitian ini berturut-turut 1,7 dan 1,5, sedangkan Tabel 2 menunjukkan nilai  $k_r$  yang didapat pada berbagai suhu.

Ditunjukkan pada Gambar 3, bahwa model matematis yang diusulkan sudah sesuai dengan data penelitian yang didapat. Nilai ralat rata-rata yang dihasilkan menggunakan data variasi suhu dan waktu reaksi ini sebesar 1,13%. Proses yang sama dilakukan menggunakan data variasi KOH.

Gambar 4 menunjukkan derajat deasetilasi berdasarkan data penelitian dan model matematis pada variasi konsentrasi KOH dengan nilai ralat rata-rata yang dihasilkan sebesar 1,70%.



**Gambar 3.** Derajat Deasetilasi Penelitian dan Model Matematis Pada Berbagai Waktu Reaksi dan Suhu.



**Gambar 4.** Derajat Deasetilasi Penelitian dan Model Matematis Pada Variasi Konsentrasi KOH

Berdasarkan Gambar 3 dan 4, dapat dilihat bahwa model matematis yang diajukan sudah baik untuk menjelaskan reaksi deasetilasi sesuai dengan data penelitian yang didapat. Selain itu, nilai ralat rata-rata yang dihasilkan sudah sangat kecil.

**Tabel 2.** Nilai  $k_r$  Pada Berbagai Suhu Menggunakan Matlab

Suhu (°C)	$k_r\{(\text{mol/L})^{1.5} \cdot (\text{mol/gTot})^{0.67} \cdot (\text{jam})^{-1}\}$
80	0,5060
90	0,6054
100	0,6830
110	0,7003
120	0,7548

Dengan regresi linier, nilai konstanta Arrhenius dan energi aktivasi dari Persamaan (3) diperoleh sebesar  $22,42\{(\text{mol/L})^{1.5} \cdot (\text{mol/gTot})^{0.67} \cdot (\text{jam})^{-1}\}$  dan  $10993,6 \text{ J/mol}$ . Besarnya nilai energi aktivasi ini relatif rendah dibanding nilai pada umumnya. Hal ini menandakan bahwa proses transfer massa (difusi) lebih mengontrol dibandingkan proses reaksi. Oleh karena itu, dalam studi selanjutnya disarankan pemodelan matematis yang lebih berorientasi pada proses transfer massa. Kondisi operasi yang perlu dioptimalkan dengan lebih teliti juga disarankan berorientasi pada kondisi operasi untuk meningkatkan kecepatan transfer massa dalam proses produksi kitosan dari kitin.

#### 4. Kesimpulan

Semakin tinggi konsentrasi KOH dan waktu reaksi pada dalam proses deasetilasi maka akan semakin tinggi nilai DD yang dihasilkan. Pada waktu reaksi 5-6 jam, kenaikan suhu tidak berbanding lurus dengan kenaikan DD. Kondisi optimum untuk menghasilkan kitosan pada penelitian ini didapat pada suhu  $100^\circ\text{C}$ , waktu reaksi 5,5 jam, dan konsentrasi KOH 60%, dimana kitosan yang dihasilkan memiliki nilai DD 80,79% dan sudah sesuai dengan permintaan pasar yaitu diatas 80%. Model matematis kecepatan reaksi yang digunakan pada penelitian ini mengindikasikan bahwa proses transfer massa (difusi) lebih mengontrol dibandingkan proses reaksi.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Hibah Riset MP3EI (2014-2016) dengan PI Dr. Wiratni Budhijanto, bekerja sama dengan Departemen Perikanan Universitas Pattimura dan LIPI Laut Dalam Ambon.

#### 6. Daftar Notasi

- DD = derajat deasetilasi, mol/gTot
- x = derajat deasetilasi, mol/gTot
- $k_r$  = konstanta kecepatan reaksi,  $\{(\text{mol/L})^{1.5} \cdot (\text{mol/gTot})^{0.6651} \cdot (\text{jam})^{-1}\}$
- E = energi aktivasi, J/mol
- R = konstanta gas ideal, J/mol.oK

A = konstanta Arrhenius,  
 $\{(\text{mol/L})^{1.5} \cdot (\text{mol/gTot})^{0.6651} \cdot (\text{jam})\}^{-1}$   
 t = waktu, jam  
 T = suhu, °C  
 $C_{A0}$  = konsentrasi KOH pada waktu t=0, mol/L  
 $C_A$  = konsentrasi KOH pada waktu t, mol/L  
 $C_{B0}$  = konsentrasi kitin pada waktu t=0,  
 mol/gTot  
 $C_B$  = konsentrasi kitin pada waktu t, mol/gTot  
 $\alpha$  = orde reaksi KOH  
 $\beta$  = orde reaksi kitin  
 V = volume larutan, L  
 MP = massa padatan kitin (asumsi tetap), (g)

## 7. Daftar Pustaka

- Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Panos I., Miralles B., Acosta N., Galed G., and Heras A., 2009, Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Current Chemical Biology*, 2009, 3, 203-230.
- Direktorat Jendral Perikanan Budidaya., 2014. Udang Vaname dan Udang Windu Masih Andalan Ekspor Indonesia. [http://www.djpb.kkp.go.id/index.php/arsip/c/246/Udang-Vaname-dan-Udang-Windu-Masih-Andalan-Ekspor-Indonesia/?category\\_id=13](http://www.djpb.kkp.go.id/index.php/arsip/c/246/Udang-Vaname-dan-Udang-Windu-Masih-Andalan-Ekspor-Indonesia/?category_id=13). Diakses tanggal 18 Januari 2016.
- Gupta K.C and Jabrail FH., 2006. Effects of degree of deacetylation and crosslinking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. *Carbohydr Polym* 2006, 66, 43-54.
- Hwang J.K and Shin H.H., 2001. Rheological Properties of Chitosan Solutions. Korea Australia Rheology Journal, vol 12:3/4, 175-179.
- No H.K., ChoYI., and Meyers SP., 2000a. Effective Deacetylation of Chitin under Conditions of 15psi/121°C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. 48(6), 2625-2627.
- Nugroho A., Nanik D.N., Budi U., 2011. Sintesis Dan Karakterisasi Membran Kitosan Untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat. *Molekul*, Vol. 6. No. 2, 123-136.
- Purnawan C., 2008. Kitosan Dari Cangkang Udang Dan Aplikasi Kitosan Sebagai Bahan Antibakteri Pada Kain Katun. Universitas Gadjah Mada.
- Rismana E., 2001. Serat Kitosan Mengikat Lemak. <http://www.kompas.com/kompas-cetak/0301/09/iptek/60155.htm>. Diakses tanggal 30 Desember 2014.
- Tolaimatea., Desbrieres J., Rhazi M., and Alagui A., 2000. On the influence of deacetylation process on physicochemical characteristics of chitosan from squin chitin. *Polymer* Vol. 41(7), 2463-2469.
- Younes I., Ghorbel-Bellaj O., Chaabouni M., Rinaudo M., Souard F., Vanhaverbeke C., Jellouli K., and Nasri M., 2014, Use of a fractional factorial design to study the effects of experimental factors on the chitin deacetylation. *International Journal of Biological Macromolecules* 70, 385-390.