

**KAJIAN ANALISIS TERMAL KITIN-KITOSAN CANGKANG UDANG
MENGUNAKAN *THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS* DAN *DIFFERENTIAL
THERMAL ANALYSIS* (TGA-DTA)**

**STUDY OF THERMAL ANALYSIS OF CHITIN-CHITOSAN FROM SHRIMP'S SHELL BY
USING THERMOGRAVIC ANALYSIS AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS
(TGA-DTA)**

Candra Purnawan¹, Nurul Hidayat A.², Indriana Kartini², Eko Suguharto²

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret, Surakarta

²Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian analisis termal pada kitin-kitosan cangkang udang menggunakan *thermogravimetric analysis* dan *differential thermal analysis* (TGA-DTA). Kitosan dengan derajat deasetilasi (DD) bervariasi diperoleh dari proses deasetilasi kitin dengan kondisi percobaan yang berbeda. Kitin dan kitosan dengan variasi DD tersebut dianalisis menggunakan TGA-DTA.

Berdasarkan perbedaan termogram TGA-DTA kitin dan kitosan, menunjukkan bahwa kitosan lebih higroskopis daripada kitin dan memiliki gugus asetil yang lebih sedikit. Pada proses deasetilasi, kitin dimungkinkan terjadi degradasi rantai polimer dan pembentukan rantai polimer yang lebih panjang secara acak sehingga heterogenitas polimer kitosan lebih besar daripada kitin.

Kata kunci: kitin-kitosan, analisis termal, termogram TGA/DTA

ABSTRACT

Study of thermal analysis of chitin-chitosan from shrimp's shell by using thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DTA) have been carried out. Chitosan with different degree of deacetylation (DD) was obtained from different deacetylation process of chitin. Then, the chitin and chitosan was analyzed by thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DTA).

The thermogram TGA-DTA of chitin-chitosan indicated that chitosan is more hygroscopic, degradation and polymerization randomly can occur on chitin during deacetylation process so that heterogenous of polimer unit of chitosan is greater than chitin.

Key words: chitin-chitosan, thermal analysis, thermogram TGA-DTA

PENDAHULUAN

Kitin disebut juga poli(1,4)-2-asetamida-2-deoksi- β -D-glukosa atau poli-(β -1,4-N-asetilglukosamin) merupakan polimer alami yang kelimpahannya terbesar kedua setelah selulosa. Melalui proses deasetilasi, kitin akan berubah menjadi kitosan (poli(1,4)-2-amina-2-deoksi- β -D-glukosa atau poli-(β -1,4-glukosamin). Kitin dan kitosan bersifat nontoksik, dapat mengalami biodegradasi dan bersifat biokompatibel. Kitin dan kitosan juga memiliki kegunaan yang sangat luas dalam kehidupan sehari-hari misalnya sebagai adsorben limbah logam berat dan zat warna, pengawet, antijamur, kosmetik, farmasi, flokulan, antikanker, dan antibakteri (Prashanth and Tharanathan, 2007; Ramachandran, *et al.*, 2003; Stephen, 1995; Lee, *et al.*, 1999; Liu, *et al.*, 2006).

Sumber kitosan sangat melimpah di alam terutama dari hewan golongan *crustaceans* seperti udang dan kepiting. Indonesia merupakan negara bahari yang sangat melimpah akan sumber-sumber kitosan seperti udang. Udang cukup banyak dikonsumsi masyarakat dan dipakai untuk berbagai komoditi pangan olahan seperti kerupuk, terasi, petis, pakan ikan serta untuk komoditas ekspor sehingga banyak menghasilkan limbah kulit udang dalam jumlah yang sangat banyak dan kurang termanfaatkan dengan baik.

Kitin diperoleh melalui beberapa tahapan proses yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan depigmentasi dari cangkang udang. Kitin kemudian dideasetilasi melalui proses hidrolisis basa menggunakan basa kuat dan pekat sehingga diperoleh kitosan. Selama proses pembentukan kitosan sangat dimungkinkan terjadinya perubahan sifat dan parameter baik fisika maupun kimia sehingga menyebabkan perbedaan sifat antara kitin dan kitosan. Perbedaan sifat dan parameter tersebut dapat meliputi perbedaan kelarutan, sifat higroskopis, titik kritis dan dekomposisi, berat molekul rata-rata dan dekomposisi polimer (Chebotok *et al.*, 2006; Lim *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2006; Rege *et al.*, 1999; Stephen, 1995; Tolaimate *et al.*, 2003). Beberapa perbedaan sifat dan parameter antara kitin dan kitosan dapat dianalisis secara termal menggunakan *thermogravimetric analysis* dan *differential thermal analysis* (TGA-DTA).

DTA dan TGA merupakan teknik analisa termal, yaitu analisa yang berkaitan dengan panas. Setiap perubahan akan melibatkan panas atau energi sehingga perubahan panas atau energi dapat dijadikan dasar untuk analisa kualitatif maupun kuantitatif khususnya dalam bidang kimia. Kelompok teknik analisa ini menggunakan temperatur atau

perubahan temperatur yang dimanipulasi untuk menghasilkan parameter yang dapat diukur (Christian and O'Reilly 1986; Sibilia, 1996). Oleh karena itu, menarik untuk diketahui perbedaan sifat kitin dan kitosan yang disebabkan perbedaan kondisi pembentukan kitosan dari kitin cangkang udang menggunakan TGA-DTA.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain: cangkang udang putih (*Litopenaeus vannamei*) dari Lampung, natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), natrium hipoklorit (NaOCl, Brataco), kertas saring.

Peralatan laboratorium yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: ayakan 100 mesh (spesifikasi ASTM 11), penggerus porselin, cawan porselin, termometer, seperangkat alat refluks, seperangkat penyaring Buchner, pengaduk magnet dan *hotplate*, pH indikator, alat – alat gelas, desikator, neraca analitik elektrik (Mettler AE 200), oven (Spectra Digitheit), *furnace* (Fisher Isotem Muffle Furnace), alat analisis TGA-DTA (Perkin Elmer model PYRIS Diamond TG-DTA high temp. 115 volt).

Prosedur Penelitian

Serbuk cangkang udang yang lolos ayakan 100 mesh (150 μm) dikeringkan dalam oven selama 48 jam pada suhu 60 °C. Serbuk cangkang udang sebanyak 25

g dideproteinasi menggunakan 250 mL larutan NaOH 4% (b/v) pada suhu 80 °C selama 1 jam. Serbuk cangkang udang hasil deproteinasi sebanyak 10 g didemineralisasi menggunakan 150 mL larutan HCl 1 M pada suhu kamar selama 3 jam. Sebanyak 10 g serbuk cangkang udang hasil demineralisasi didepigmentasi menggunakan 100 mL larutan NaOCl 4% (v/v) selama 1 jam pada suhu kamar. Padatan yang dihasilkan dari setiap proses harus dicuci sampai netral dengan akuades dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering. Serbuk yang peroleh kemudian disebut kitin. Kitin 10 g dan 150 mL larutan NaOH dengan variasi konsentrasi 20, 30, 40, 50, 60% (b/v) dimasukkan ke dalam labu alas bulat 500 mL dan dipanaskan pada suhu 80, 100, 120, 140 °C selama selama 1, 2, 3, 4, 5 jam. Serbuk yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C sampai kering (\pm 8 jam). Proses re-deasetilasi dilakukan 2 dan 3 kali menggunakan kondisi optimum (Cervera, *et.al*, 2004; Gildberg, *et.al*, 2001; No, *et.al*, 2003; Rege, *et.al*, 1999; Shepherd, *et.al*, 1997; Tolaimate, *et.al*, 2003; Tretenichenko, *et.al*, 2006). Kitin dan kitosan hasil optimasi dilakukan analisis termal menggunakan TGA-DTA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

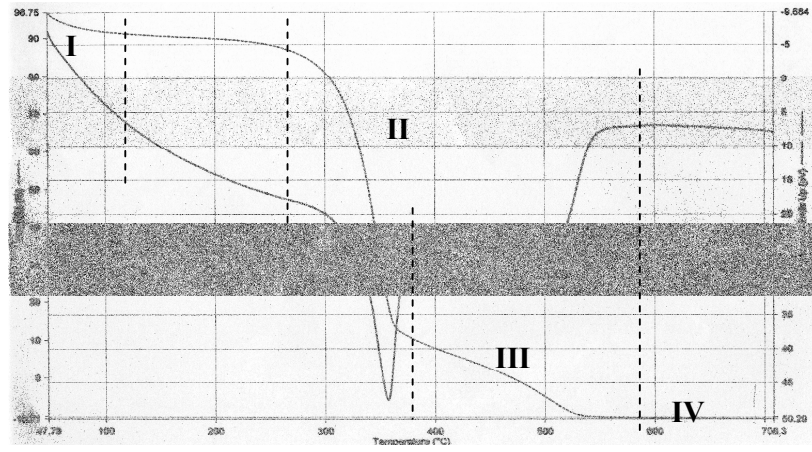
Kitosan diperoleh dari hasil proses deasetilasi kitin menggunakan suatu basa kuat, dan basa kuat yang sering digunakan adalah natrium hidroksida (NaOH). Proses deasetilasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi basa kuat, suhu, waktu, dan jumlah pengulangan deasetilasi. Dari hasil optimasi, kondisi yang dianggap optimum dalam proses deasetilasi penelitian ini adalah 60% NaOH, 120 °C, selama 3 jam. Pada penelitian ini, kitosan hasil optimasi konsentrasi NaOH disebut *kitosan A*, kitosan hasil optimasi suhu disebut *kitosan B*, kitosan hasil optimasi waktu disebut *kitosan C*, kitosan hasil re-deasetilasi 2 dan 3 kali disebut *kitosan D* dan *kitosan E*.

Dalam analisis TGA-DTA, perubahan pada sampel atau adanya reaksi ditunjukkan oleh penyimpangan terhadap garis horizontal. Reaksi telah sempurna apabila tercapai kurva

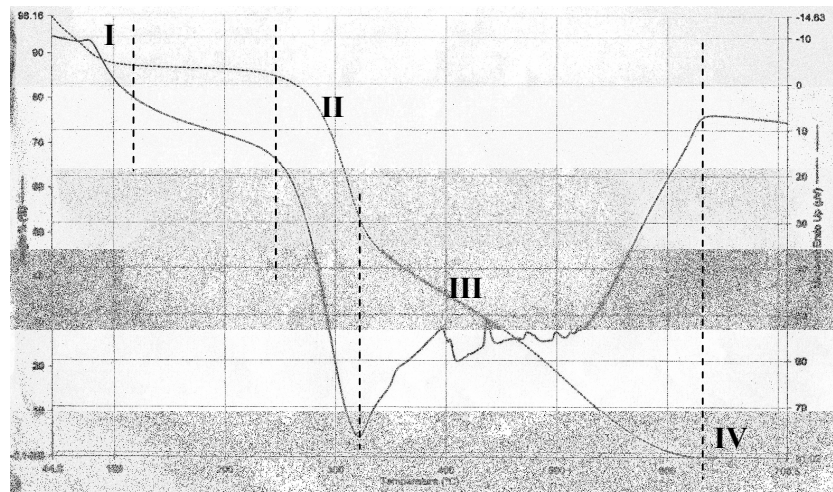
horizontal dan tidak mengalami perubahan kembali (*plateau*). Suatu reaksi yang tidak diikuti oleh adanya perubahan massa, tidak dapat dianalisis dengan TGA. Perubahan termogram DTA disebabkan oleh perubahan panas reaksi yang tidak hanya dipengaruhi oleh perubahan massa sampel tapi juga oleh terjadinya proses reaksi, perubahan struktur, dan perubahan fasa sampel (Christian and O'Reilly 1986; Sibilia, 1996). Termogram kitin dan kitosan hasil optimasi pada kondisi deasetilasi yang berbeda disajikan pada Gambar 1-3, menunjukkan adanya 4 perubahan kurva. Data yang menunjukkan perkiraan suhu serapan dan persentase kehilangan massa kejadian I-IV disajikan Tabel 1.

Tabel 1. Daerah perubahan persentase (%) massa pada termogram TGA kitin dan kitosan

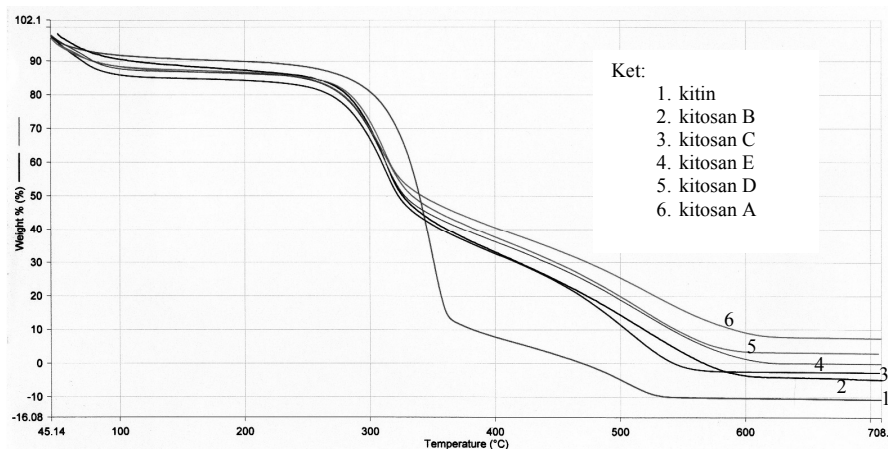
Sampel (DD)	Suhu kurva miring:				Reduksi massa (%) pada kurva miring		
	I	II	III	IV	I	II	III
Kitin (31,75)	50-110	250-360	360-530	>530	8,6%	73,4%	14,4%
kitosan A (56,31)	50-120	250-330	330-610	>610	12,4%	32,8%	52,3%
kitosan B (65,48)	50-110	250-330	330-610	>610	10,2%	37,5%	47,4%
kitosan C (78,99)	50-110	250-330	330-580	>580	14,5%	36,4%	45,8%
kitosan D (90,62)	50-110	250-340	340-600	>600	12,0%	35,4%	49,3%
kitosan E (95,16)	50-110	250-330	330-620	>620	12,7%	36,7%	47,8%



Gambar 1. Termogram TGA-DTA kitin



Gambar 2. Termogram TGA-DTA kitosan



Gambar 3. Termogram TGA kitin dan kitosan

Berdasarkan termogram TGA dan DTA, secara umum diperoleh 4 perubahan kurva yang menunjukkan adanya perubahan massa dan panas reaksi, yaitu: suhu antara di bawah 120 °C (kurva miring I), suhu antara 250 - 360 °C (kurva miring II), suhu antara sekitar 360-620 °C (kurva miring III), dan suhu di atas 530 °C (IV).

Suhu antara di bawah 120 °C (kurva miring I) menunjukkan proses lepasnya molekul air. Perbedaan selisih suhu dan persentase massa kitosan yang tidak signifikan menunjukkan kadar air dalam kitosan tidak berbeda secara signifikan. Hilangnya molekul air dari kitosan merupakan reaksi eksotermis yang ditunjukkan puncak ke atas pada termogram DTA kitosan. Sedangkan persentase massa kitin jauh lebih kecil daripada kitosan. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan lebih higroskopis dibandingkan kitin.

Suhu antara 250 - 360 °C (kurva miring II) kemungkinan menunjukkan

hilangnya gugus asetil dari kitin dan kitosan karena gugus asetil memiliki ikatan π yang lebih lemah dan reaktif sehingga mudah putus terlebih dahulu. Hilangnya gugus asetil dari kitin dan kitosan merupakan reaksi endotermis, ditunjukkan munculnya puncak ke bawah termogram DTA. Gambar 3 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa rentang suhu dan persentase kehilangan massa kurva miring pada termogram kitin jauh lebih besar daripada kitosan, termogram kitin memiliki kurva miring yang lebih panjang daripada kitosan. Hal ini menunjukkan bahwa kitin memiliki gugus asetil yang lebih banyak daripada kitosan sehingga membutuhkan rentang suhu yang lebih lebar untuk menghilangkan gugus asetil kitin. Hal ini sejalan dengan DD kitin dan kitosan. Kitin memiliki DD lebih rendah menunjukkan adanya gugus asetil yang lebih banyak dibandingkan dengan kitosan. Namun, kurva miring II

pada termogram antar kitosan tidak menunjukkan perbedaan secara signifikan. Hal ini disebabkan karena perubahan berat molekul yang disebabkan oleh hilangnya gugus asetil tidak menyebabkan perubahan massa yang signifikan dan sensitivitas TGA-DTA terhadap hilangnya suatu gugus fungsi sangat rendah. Oleh karena itu, penentuan perbedaan jumlah gugus asetil (derajat deasetilasi) kitosan yang akurat tidak dapat ditentukan melalui analisis TGA, akan tetapi menggunakan FTIR dan analisis lainnya yang telah banyak digunakan.

Suhu antara sekitar 360-620 °C (kurva miring III) kemungkinan menunjukkan proses degradasi dan dekomposisi rantai kitin dan kitosan. Berdasarkan Gambar 1 dan 2, proses degradasi dan dekomposisi rantai kitin dan kitosan merupakan reaksi eksotermis yang ditunjukkan oleh puncak-puncak ke atas termogram DTA. Kurva miring termogram TGA yang tidak tajam (landai) menunjukkan heterogenitas polimer. Kurva miring kitosan termogram TGA jauh lebih panjang daripada kitin, menunjukkan heterogenitas rantai polimer kitosan lebih besar daripada kitin. Adanya heterogenitas polimer yang tinggi menyebabkan rentang (*range*) suhu degradasi dan dekomposisi yang lebih panjang. Perbedaan heterogenitas rantai polimer juga ditunjukkan oleh perbedaan termogram DTA kitin dan kitosan. Pada

termogram DTA kitosan terdapat puncak-puncak kecil yang mengindikasikan adanya proses degradasi dan dekomposisi unit-unit polimer yang beragam sedangkan dalam termogram DTA kitin tidak ada. Selama proses deasetilasi dimungkinkan tidak hanya terjadi proses degradasi rantai polimer tapi juga terjadi proses pembentukan rantai polimer yang lebih panjang. Hal ini ditunjukkan oleh data kurva miring III ini, proses degradasi dan dekomposisi kitosan dimulai pada suhu sekitar 330 °C dan diakhiri pada suhu di atas 580 °C sedangkan proses degradasi dan dekomposisi kitin dimulai pada suhu sekitar 360 °C dan diakhiri pada suhu di bawah 530 °C. Pada awal kurva miring III, suhu termogram kitosan lebih rendah daripada kitin menunjukkan adanya proses degradasi rantai polimer kitin selama proses deasetilasi sehingga terbentuk unit-unit polimer yang lebih pendek sehingga suhu proses degradasi dan dekomposisi polimer kitosan lebih rendah daripada kitin. Pada akhir kurva miring III, suhu termogram kitosan lebih tinggi daripada kitin menunjukkan kemungkinan adanya proses pembentukan unit rantai polimer yang lebih panjang sehingga suhu proses degradasi dan dekomposisi polimer kitosan lebih tinggi daripada kitin. Sementara itu, termogram dan data antar kitosan tidak

jauh berbeda. Hal ini dimungkinkan karena heterogenitas polimer kitosan yang terbentuk tidak jauh berbeda. Hal ini mengindikasikan perbedaan kondisi proses deasetilasi tidak mempengaruhi degradasi rantai polimer kitin secara signifikan.

Suhu di atas 530 °C terbentuk garis horizontal dan tidak terjadi perubahan kembali (*plateu*). Hal ini menunjukkan di atas suhu ini, kitin dan kitosan telah habis terdekomposisi seluruhnya menjadi gas komponen-komponen penyusunnya seperti CO₂, H₂O, dan NO₂. Suhu *plateu* kitosan (\pm 600 °C) lebih besar daripada kitin (\pm 530 °C). Hal ini menunjukkan degradasi dan dekomposisi kitosan lebih lama dan membutuhkan suhu yang lebih besar daripada degradasi dan dekomposisi kitin. Hal ini disebabkan heterogenitas kitosan yang tinggi dan adanya rantai unit-unit polimer kitosan yang lebih panjang daripada rantai unit-unit polimer kitin.

Namun, termogram TGA kitosan dengan derajat deasetilasi (DD) yang berbeda kurang bisa membedakan sifat-sifat kitosan tersebut secara akurat karena termogram TGA yang diperoleh tidak mengalami perbedaan secara signifikan. Perlu adanya data energi, luas puncak dari termogram DTA untuk analisis kuantitatif yang lebih akurat.

KESIMPULAN

Berdasarkan perbedaan termogram TGA-DTA kitin dan kitosan, dapat ditarik beberapa kesimpulan antara lain:

1. Kitosan lebih higroskopis daripada kitin
2. Gugus asetil kitosan lebih sedikit daripada gugus asetil kitin
3. Selama proses deasetilasi, kitin dimungkinkan dapat mengalami degradasi rantai polimer dan pembentukan rantai polimer yang lebih panjang secara acak sehingga heterogenitas polimer kitosan lebih besar daripada kitin

DAFTAR PUSTAKA

- Cervera, M. F., Heinimaki, J., Rasanen, M., Maunu, S.L., Karjalainen, M., Acosta, O. M. N., Colarte A. I., Yliruusi, J., 2004, Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin, *Carbohydrate Polymers*, ScienceDirect, Elsevier, 58:401-408
- Chebotok, E. N., Novikov, V. Y., Konovalova, I. N., 2006, Depolymerisation of chitin and chitosan in the course of base deacetylation, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(7):1162-1166
- Christian, D.G., and O'Reilly, J.E., 1986, *Instrumental Analysis*, 2nd edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston

- Gildberg, A., Stenberg, E., 2001, A new process for advanced utilisation of shrimp waste, *Process Biochemistry*, Elsevier, 36:809-812
- Lee, S., Cho, J.S., and Cho, G., 1999, Antimicrobial and Blood repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers, *Text. Res. J.*, **69**(2): 104 – 112
- Liu, N., Chen, X.G., Park, H.J., Liu, C.G., Liu, C.S., Meng, X.H., and Yu, L.J., 2006, Effect of MW and Concentration of Chitosan on Antibacterial Activity of Escherichia Coli, *Carbohydr. Polym.*, **64**: 60 – 65.
- No, H. K., Lee, S. H., Park, N. Y., Mayers, S. P., 2003, Comparison of physicochemical binding, and antibacterial properties of chitosans prepared without and with deproteinization process, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:7659-7663
- Prashanth, K.V.H., and Tharanathan, R.N., 2007, Chitin/Chitosan Modifications and Their Unlimited Application Potential-An Overview, *Food Sci. Tech.*, **18**:117-131
- Rege, P. R., Block, L. H., 1999, Chitosan processing: Influence of process parameters during acidic and alkaline hydrolysis and effect of processing sequence on the resultant chitosan's properties, *Carbohydrate Research*, Elsevier, 321:235-245
- Sibilia, J. P., 1996, *Materials Characterization and Chemical Analysis*, second edition, VCH Publishers, New York, p.6, 143-153
- Shepherd, R., Reader, S., Falshaw, A., 1997, Chitosan functional properties, *Glycoconjugate Journal*, 14:535-542
- Stephen, A. M., 1995, *Food Polysaccharides and Their Application*, University of Cape Town, Rondebosch, Marcel Dekker, Inc, p.442-450.
- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A., 2003, Contribution to the Preparation of Chitin and Chitosans with Controlled Physico-Chemical Properties, *Polimer*, ScienceDirect, Elsevier, 44: 7939 – 7952.
- Tretenichenko, E. M., Datsun, V. M., Ignatyuk, L. N., Nad'ga, L. A., 2006, Preparation and properties of chitin and chitosan from hydroid polyp, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(8):1341-1346