

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sejarah Penemuan Kitin dan Kitosan^[7]

Kitin untuk pertamakalinya dipelajari oleh Braconot pada tahun 1811 ketika ia sebagai guru besar Sejarah Alam, direktur Kebun Raya dan sebagai anggota Akademi Ilmu Pengetahuan di Nancy, Perancis. Dalam penelitian-penelitiannya tentang jamur, ia memberikan perlakuan-perlakuan pada *Agaricus volvaccus* dan jamur-jamur lain dengan alkali encer hangat, dan mengisolasi suatu polisakarida yang mungkin sedikit terkontaminasi protein. Polisakarida itu, yang disebutnya fungine pada distilasi kering menghasilkan suatu cairan yang jika didistilasi dengan kalium hidroksida menghasilkan amonia.

Pada tahun 1823 seorang ahli lain, Odier, mempelajari senyawa polisakarida dari jamur tersebut dan menyatakan bahwa substansi yang menyusun struktur insekta sama dengan yang membentuk struktur tanaman. Ia menamai substansi itu kitin, berasal dari kata latin yang artinya penutup atau sampul, meskipun ia gagal mendeteksi adanya nitrogen dalam kitin.

Kemudian Ladderhose pada tahun 1878 dengan jelas menunjukkan bahwa kitin tersusun atas glukosamin dan asam asetat dan ia dapat menuliskan persamaan reaksi pada hidrolisisnya. Kitosan ditemukan oleh Rouget pada tahun 1859. Ia menyatakan bahwa kitin yang telah dididihkan dalam larutan KOH yang sangat pekat menjadi larut dalam asam organik. Nama kitosan diberikan oleh Hope-Seyler pada tahun 1894 yang kemudian mempelajarinya lebih lanjut.

2.2. Kitin dan Kitosan^[7]

Kitin adalah suatu jenis polimer alami atau biopolimer seperti selulosa yang secara kimiawi merupakan polimer dari *N*-asetil-D-glukosamin dengan ikatan (1→4) β . Selanjutnya secara lengkap disebutkan oleh Muzzarelli bahwa istilah kitin digunakan untuk menunjuk polimer fibrilar 2-asetamida-2-deoksi-beta-D-glukan yang berikatan (1→4) β dimana asetilasinya biasanya tidak sempurna sampai berbagai tingkatan dan ada dalam tiga bentuk polimerfik dengan berbagai derajat kristalinitas. Di alam, polimer ini terdapat sebagai penyusun kulit keras atau cangkang *crustacea* dan serangga, serta terdapat dalam dinding-dinding sel *yeast* dan jamur. Kitin merupakan biopolimer terbanyak kedua di alam setelah selulosa.

Kitosan merupakan biopolimer yang tersusun dari satuan-satuan 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranososa. Di alam, kitosan biasanya masih mengandung gugus asetil pada beberapa monosakaridanya. Dengan demikian baik kitin maupun kitosan merupakan kopolimer dari *N*-asetil-D-glukosamin dan D-glukosamin. Meskipun keduanya dapat ditemukan di alam, istilah kitosan sekarang digunakan untuk menunjuk kitin yang telah mengalami penghilangan gugus asetil secara artifisial.

2.3. Spesifikasi Kitin dan Kitosan^[7]

Kitin merupakan biopolimer yang berbeda-beda karakter/komposisi kimianya tergantung dari sumber dan cara isolasinya, oleh karena itu sering disebut dengan isolat kitin. Sumber yang sama menghasilkan kitin yang berbeda

apabila diolah dengan cara yang berbeda, demikian juga cara pengolahan yang sama akan menghasilkan kitin yang berbeda jika sumbernya berbeda. Spesifikasi isolat kitin dan kitosan biasanya tergantung pada tujuan penggunaannya. Spesifikasi yang biasa digunakan adalah warna, kelarutan, viskositas, berat molekul, kadar air, kadar abu, kandungan nitrogen dan derajat deasetilasi seperti disajikan pada Tabel 2.1. di bawah ini.

Tabel 2.1. Spesifikasi kitin dan kitosan^[7]

Spesifikasi	Keterangan
Kadar Air	2 – 10 %
Kadar Abu	< 2 %
Kandungan Nitrogen	6 – 7 % dalam kitin, 7 - 8,4 % dalam kitosan
Derajat Deasetilasi	biasanya < 10 % untuk kitin, 60 % untuk umumnya kitosan, dan 90 – 100 % untuk kitosan dengan deasetilasi penuh
Berat Molekul	1×10^6 untuk kitin alami, $1 - 5 \times 10^5$ untuk kitin dan kitosan komersial
Kelarutan dalam Dimetil asetamida – Litium klorida	> 5 % untuk kitin

2.4. Sumber Kitin

Kitin terdapat di alam secara melimpah dan merupakan biopolimer terbanyak kedua setelah selulosa^[8]. Kitin terdistribusi sangat luas terutama dalam kulit hewan kelompok invertebrata serta terdapat dalam dinding-dinding sel *yeast* dan jamur^[7]. Dalam kulit hewan, kitin biasanya berikatan dengan protein, sedangkan dalam dinding-dinding sel jamur kitin berikatan dengan polisakarida lain termasuk selulosa^[9].

Meskipun sumber kitin di alam bermacam-macam, namun saat ini sumber utama yang praktis dieksplorasi adalah cangkang *crustacea* yang secara ekonomis potensial seperti udang, kepiting dan lobster. Cangkang *crustacea* ini bukan saja terkaya akan kandungan kitinnya namun juga merupakan sumber utama yang saat ini tersedia secara kuantitas mencukupi kebutuhan kitin di negara-negara industri. Suatu industri pengolahan udang dapat menghasilkan limbah atau hasil samping sekitar 50 - 60 % dari bahan dasar. Dari bagian ini sekitar 32 % adalah bahan kering dan 25 % dari bahan ini adalah kitin^[3]. Menurut Ashford, kitin dapat ditemukan dalam limbah udang dan kepiting masing-masing sebesar 14 - 27 % dan 13 - 15 % dari berat keringnya^[10].

2.5. Udang *Penaeus*

Sebagai hewan air yang tidak bertulang belakang (invertebrata), udang mempunyai bentuk morfologi dan histologi yang khas. Tubuh udang *Penaeus* dibagi menjadi tiga bagian yaitu bagian kepala yang tertutup oleh *carapaceae*, lima ruas bagian perut yang masing-masing ruas mempunyai sepasang pleopoda

dan dua ruas terakhir terdiri dari bagian ruas perut dan ruas telson serta uropoda. Kepala dan tubuhnya dilindungi oleh kulit yang banyak mengandung kalsium dan kitin.

Udang *Penaeus merguensis* berwarna kuning muda keputih-putihan sehingga disebut udang pisang/udang putih. Di seluruh tubuhnya ditemukan warna titik-titik merah kecoklat-coklatan. Umumnya spesies ini hidup di daerah laut dangkal sampai laut dalam. Beberapa spesies ditemukan di daerah subtropis, tetapi lebih banyak di daerah tropis^[11].

Taksonomi udang *Penaeus merguensis* adalah sebagai berikut^[12]:

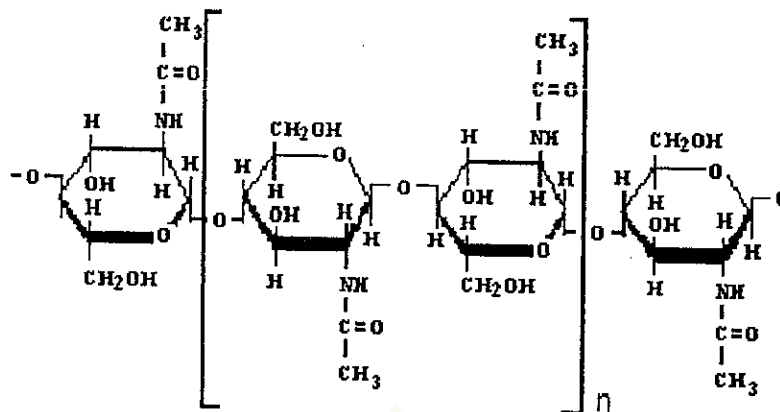
- Phylum : Arthropoda
- Class : Crustacea
- Subclass : Malacostraca
- Order : Decapoda
- Suborder : Natantia
- Family : Palaedae
- Genus : *Penaeus*
- Species : *Penaeus merguensis*

2.6. Sifat Fisik dan Kimia Kitin

Kitin merupakan biopolimer golongan polisakarida dengan rantai lurus yang tersusun dari satuan-satuan 2-asetamida-2-deoksi-D-glukopiranososa melalui ikatan (1→4) β ^[7]. Kitin dapat disebut sebagai senyawa turunan selulosa yang

gugus hidroksil (-OH) pada atom C-2nya digantikan oleh gugus asetamida (-NHCOCH₃)^[13].

Struktur kimia kitin adalah sebagai berikut:



Gambar 2.6. Struktur kimia kitin^[9]

Kitin berbentuk kristal, berwarna putih, tidak berasa, tidak berbau, tidak larut dalam air, alkohol serta dalam asam dan basa encer, tetapi larut dalam asam-asam kuat, fluoralkohol dan *N-N*-dimetilasetamida dalam litium klorida^[7]. Kitin tidak bersifat toksik dan mempunyai berat molekul besar yaitu sekitar $1,2 \times 10^6$ ^[14].

2.7. Isolasi Kitin

Dalam cangkang udang-udangan kitin berikatan dengan protein, garam-garam anorganik terutama kalsium karbonat (CaCO₃) dan pigmen. Oleh karena itu isolasi kitin dari cangkang udang-udangan pada dasarnya terdiri dari dua perlakuan yaitu pemisahan protein (deproteinasi) dan pemisahan mineral (demineralisasi), disamping penghilangan pigmen^[7].

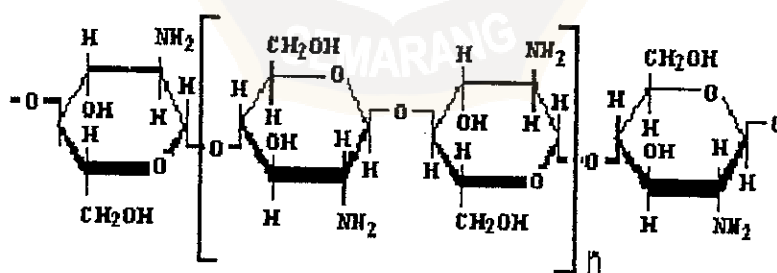
Metode yang umum digunakan untuk mengisolasi kitin dari cangkang udang-udangan adalah metode Hackman. Proses ini melibatkan demineralisasi

dengan HCl encer dan deproteinasi dengan NaOH panas dalam waktu relatif lama^[3].

2.8. Sifat Fisik dan Kimia Kitosan

Kitosan merupakan polimer dengan berat molekul besar dari satuan-satuan 2-deoksi-2-amina-D-glukopiranososa melalui ikatan $(1\rightarrow4)\beta$. Kitosan dapat dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi menggunakan alkali kuat pada suhu tinggi. Kitosan tidak larut dalam air atau larutan alkali, tetapi dapat larut dalam larutan asam organik cair seperti asam format, asam asetat, asam sitrat dan asam mineral cair kecuali asam sulfat^[4]. Dalam larutan asam, gugus amina primer pada kitosan terprotonasi sehingga bermuatan positif. Kitosan dapat terhidrolisis oleh enzim kitosanase dan lisozim^[5]. Gugus amina primer pada kitosan dapat berfungsi sebagai ligan untuk membentuk senyawa kompleks dengan ion logam^[9].

Struktur kimia kitosan adalah sebagai berikut:



Gambar 2.8. Struktur kimia kitosan^[9]

2.9. Transformasi Kitin menjadi Kitosan

Kitosan dapat dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi menggunakan larutan basa kuat dan suhu tinggi^[4]. Untuk proses tersebut

diperlukan pemanasan pada suhu 120 °C selama 30 hingga 40 jam dan konsentrasi basa kuat yang digunakan minimum 30 %. Bila konsentrasi basa kuat yang digunakan 50 %, proses deasetilasi dapat dilakukan pada suhu 100 °C selama 1 hingga 2 jam^[15]. Perlakuan ini menyebabkan terhidrolisisnya ikatan *N*-asetil, sehingga mengubah satuan *N*-asetilglukosamin menjadi satuan glukosamin^[5]. Perlakuan yang lama terhadap kitin dengan larutan natrium hidroksida pekat dan panas menghasilkan deasetilasi yang hampir sempurna tetapi produknya mengalami degradasi^[7].

2.10. Pemanfaatan Kitin dan Kitosan

2.10.1. Bidang Kedokteran

Kitin dan kitosan dapat digunakan sebagai bahan pembungkus atau kapsul obat-obatan, bahan benang operasi dan untuk menurunkan kadar kolesterol darah^[3]. Kitosan juga dapat digunakan untuk membuat lensa kontak dan mempercepat penyembuhan luka^[16].

2.10.2. Bidang Bioteknologi

Kitin dan kitosan telah digunakan sebagai media untuk immobilisasi enzim dan sel^[16]. Kitin dan kitosan merupakan sumber asetilglukosamin dan glukosamin yang dapat digunakan sebagai antibiotik^[3].

2.10.3. Bidang Pangan

Kitin dan kitosan dapat digunakan sebagai pengawet buah-buahan, bahan pembungkus/pengemas makanan dan dapat menghambat ketengikan pada daging.

Kitosan juga digunakan pada pengolahan air minum, penjernih dan pengatur keasaman jus buah-buahan dan sebagai zat pengemulsi^[17].

2.10.4. Bidang Kosmetika

Karena sifatnya yang tidak beracun, baik kitin, kitosan dan senyawa garamnya dapat digunakan sebagai bahan pembuatan beberapa produk perawatan kulit seperti pelembab dan pembersih kulit. Beberapa produk lain seperti shampo, pasta gigi dan cat kuku juga menggunakan polimer ini sebagai salah satu bahan dasarnya^[18].

2.10.5. Bidang Pengolahan Limbah

Kitin dan kitosan dapat digunakan untuk mengolah air limbah yang mengandung ion logam transisi dan ion logam berat. Kedua polimer ini dapat menyerap ion-ion logam tersebut dan membentuk senyawa kompleks. Kitin dan kitosan juga dapat untuk mengendapkan protein dan lemak dari limbah industri pengolahan makanan^[17].

2.11. Pembentukan Kompleks Kitosan - Logam

Salah satu sifat kitosan adalah dapat mengkhelat ion logam membentuk kompleks kitosan - logam^[4]. Polimer ini dapat membentuk kompleks dengan ion logam transisi dan ion logam berat, tetapi tidak dengan ion logam alkali dan alkali tanah^[9]. Kompleks kitosan - logam terbentuk melalui ikatan kovalen yang melibatkan sumbangan pasangan elektron bebas pada atom nitrogen gugus amina primer ke ion logam^[5,6]. Gugus hidroksil terdeprotonasi juga dapat terlibat pada pembentukan ikatan dengan ion logam^[6]. Pembentukan kompleks kitosan - logam

sangat dipengaruhi oleh kondisi pH larutan, temperatur, adanya ion logam lain dan derajat deasetilasi kitosan^[5]. Menurut Kaminski dan Modrzejewska, kitosan membentuk khelat dengan ion logam disertai pelepasan ion hidrogen, oleh sebab itu adsorpsi ion logam oleh kitosan dipengaruhi oleh kondisi pH larutan^[6].

2.12. Logam Nikel

Nikel banyak terdapat di alam dan menempati urutan ke 24 dalam kelimpahannya. Nikel mempunyai nomor atom 28, berat atom 58,71 g/mol, berat jenis 8,9 g/cm³, titik leleh 1453 °C, dan titik didih 2732 °C. Dalam bentuk logamnya berwarna putih keperakan, mudah ditempa dan mempunyai bilangan oksidasi +1, +2, dan +3. Senyawa nikel yang penting adalah nikel oksida, nikel hidroksida, nikel sulfat dan nikel klorida. Senyawa-senyawa nikel yang larut dalam air dapat merugikan manusia melalui kontak dengan kulit (dermatitis). Bila terhirup dapat menyebabkan iritasi saluran pernapasan, asma, dan kanker saluran pernapasan. Nikel karbonil [Ni(CO)₄] adalah cairan tidak berwarna, bersifat racun, mudah menguap dengan titik didih 43 °C, dan mudah larut dalam lemak^[19].

Sifat lain yang ditunjukkan oleh nikel adalah sifat magnetik dan cenderung untuk membentuk senyawa berwarna. Bilangan oksidasi yang stabil untuk nikel adalah +2^[20].

2.13. Spektroskopi Inframerah

2.13.1. Prinsip Dasar Spektroskopi Inframerah

Radiasi inframerah umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnet yang terletak di antara daerah sinar tampak dan daerah gelombang mikro. Daerah ini terletak antara 4000 cm^{-1} dan 666 cm^{-1} ($2,5 - 15,0\ \mu\text{m}$). Daerah antara $14290 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ($0,7 - 2,5\ \mu\text{m}$) disebut inframerah dekat dan daerah antara $700 - 200\text{ cm}^{-1}$ ($14,3 - 50\ \mu\text{m}$) disebut inframerah jauh^[21].

Bila radiasi inframerah dilewatkan melalui cuplikan molekul organik, maka sejumlah energi diserap dan sebagian diteruskan/ditransmisikan. Penyerapan radiasi inframerah merupakan proses kuantisasi. Hanya energi dengan frekuensi tertentu yang diserap oleh molekul. Penyerapan radiasi inframerah sesuai dengan perubahan energi yang memiliki orde dari 2 hingga 10 kKal/mol. Radiasi dalam kisaran ini sesuai dengan frekuensi vibrasi rentangan (stretching) dan vibrasi bengkokan (bending) dari ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Energi yang diserap akan menaikkan amplitudo vibrasi ikatan dalam molekul. Namun tidak semua ikatan dalam molekul dapat menyerap radiasi inframerah meskipun frekuensi radiasi tetap sesuai dengan gerakan ikatan^[22].

2.13.2. Spektrum Inframerah

Alat yang dapat menentukan spektrum serapan inframerah suatu senyawa disebut spektrofotometer inframerah. Spektrofotometer menentukan kekuatan dan kedudukan relatif dari semua serapan dalam daerah inframerah dan melukiskannya pada kertas grafik yang telah dikalibrasi. Gambar yang menyatakan intensitas serapan lawan bilangan gelombang atau panjang

gelombang disebut spektrum inframerah^[22]. Letak pita serapan di dalam spektrum inframerah disajikan sebagai bilangan gelombang atau panjang gelombang, sedangkan intensitas pita serapan dinyatakan dengan transmitans (T) atau absorbans (A)^[21].

2.14. Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri serapan atom merupakan suatu metoda analisis kimia untuk menentukan kadar unsur-unsur logam dan unsur yang bersifat logam dalam suatu sampel. Metoda ini didasarkan pada penyerapan radiasi elektromagnetik oleh suatu medium yang mengandung atom-atom bebas. Banyaknya radiasi yang diserap kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya. Untuk radiasi monokromatik, jumlah radiasi yang diserap berbanding lurus dengan tebal medium yang dilewati (b) dan konsentrasi zat penyerap (c). Hubungan antara radiasi yang diserap dengan medium penyerap dirumuskan oleh Lambert dan Beer,

$$A = a b c$$

dengan a adalah absorptivitas. Jika satuan b adalah cm dan satuan c adalah g.L^{-1} maka satuan a adalah $\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Tetapi jika satuan b adalah cm dan satuan c adalah mol.L^{-1} maka absorptivitas disebut absorptivitas molar (ϵ). Persamaan di atas menjadi:

$$A = \epsilon b c$$

dengan satuan ϵ adalah $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ^[23].