

Sintesis dan Karakterisasi Hidrogel Berbasis Kopolimerisasi Cangkok Akrilamida pada Kitin Hasil Isolasi Secara Enzimatis dari Limbah Udang

Synthesis and Characterization of Graft copolymerization of Acrylamide Hydrogels Based on the results of Isolation Chitin from Shrimp Waste By Enzymatic

Tia Lestari, Achmad Sjaifullah^{*)}, Agung Budi Santoso

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Jember

^{*)}Email: Sjaiful.fmipa@unej.ac.id

ABSTRACT

Shrimp waste containing chitin 15-20%. Chitin can be isolated enzymatically by using protease enzymes derived from the waste itself. Waste of shrimp marinated in 1M H₂SO₄ for 10 days at pH 1-2 and do control the pH and concentration of N-total every 24 hours. So that, this process can reduce the use of chemicals and environmental pollution. Enzymatic chitin obtained ash content 1.789% and 5.322% of N-total. Results of IR showed characteristic functional groups of chitin are OH 3390.5 cm⁻¹, NH (secondary amide) 3348.71 cm⁻¹, C = O 1648.20 cm⁻¹, C-N at 1313.96 cm⁻¹, C-O 1115, 28 cm⁻¹. Chitin is dissolved in 8% NaOH / Urea 4% for 36 hours (-20°C). Hydrogels made with a ratio (1: 6); (1: 8); (1:16); (1:24) w / w. The results showed the increasing amount of acrylamide monomer, the greater the value% graft and absorption of water. Enzymatic chitin hydrogel showed the maximum value % graft is 2492.073%; and water absorption 1.794 g / g. IR hydrogel results indicate primary amide N-H stretching of acrylamide at 3349.77 and 3202.88 cm⁻¹, C = O 1662.03 cm⁻¹

Keywords: hidrogel, chitin, acrylamide, graft copolymerization

PENDAHULUAN

Indonesia terkenal akan potensi sumberdaya kelautan dan pesisirnya. Wilayah perairan yang luas, kurang lebih 5,8 juta km² dan panjang garis pantai 81 ribu km (Nikijuluw, 2002), menjadikan Indonesia berpotensi besar untuk budidaya dan ekspor udang. Udang yang diekspor biasanya dalam bentuk udang kupas yang sudah dibuang kepala, kulit, dan ekornya. Dirjen DJBP (Direktorat Jendral Perikanan Budidaya) menyampaikan bahwa pada tahun 2010-2014 terjadi peningkatan ekspor udang di Indonesia yaitu 145,092-162,410 ton. Meningkatnya jumlah ekspor udang, mengakibatkan limbah udang semakin banyak yang terbuang.

Limbah udang mengandung kitin sekitar 15-20%, protein (25-40%) dan mineral (40-50%) (Altschul, 1976). Kitin dapat diperoleh dengan mendegradasi ikatan kitin-protein-mineral. Terdapat dua metode yang dapat digunakan yaitu

secara kimiawi dan enzimatis. Penelitian sebelumnya (No *et al.*, 1989) dan (Savitri *et al.*, 2010) mengisolasi kitin dari limbah udang secara kimiawi yang menggunakan senyawa kimia dengan konsentrasi dan volume yang besar. Sehingga perlu alternatif baru untuk menanggulangi penggunaan senyawa kimia untuk mengurangi dampak bahan kimia terhadap lingkungan akibat limbah isolasi yaitu dengan metode enzimatis.

Juniarso (2008) mengisolasi dan mengarakterisasi enzim protease dari isi perut ikan lemuru yang menunjukkan bahwa enzim protease yang digunakan aktif pada pH 3-11. Kitin memiliki sifat yang tidak mudah larut dalam air dan pelarut organik umumnya. Namun, terdapat beberapa penelitian mengenai pelarutan kitin. Zhou *et al.*, (2000) dan Hu *et al.*, (2007) berhasil melarutkan kitin dalam pelarut campuran NaOH/Urea (8%/4%).

Hidrogel akrilamida banyak digunakan dalam bidang kesehatan dan agrikultur sebagai control erosi pada tanah, sebagai media bioaktif dalam pengolahan tanah serta sumber nitrogen dan karbon untuk tanaman (Xiao, 2001) (Erizal, 2011). Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan kitin sebagai bahan dasar pembuatan hidrogel dengan monomer akrilamida, dengan harapan hidrogel yang dibuat menghasilkan karakteristik yang lebih baik, serta biaya yang digunakan dan pencemaran yang dihasilkan lebih sedikit.

METODE

Alat dan Bahan

Limbah udang (kepala, cangkang, ekor) yang diperoleh dari industri pembekuan udang di PT Istana Cipta Sembada Banyuwangi, akrilamida (C₃H₅NO) padat, urea padat, K₂S₂O₈ (KPS) (E-Merck Mr = 270, 32 g/mol)

Isolasi Kitin (Metode Kimiawi)

Deproteinasi menggunakan NaOH 3,5% (w/w) 1:10 (w/v) diaduk selama 2 jam 70°C. Kemudian dilakukan demineralisasi menggunakan H₂SO₄ 1M 1:10 (w/v) diaduk pada suhu 60°C selama 2 jam. Selanjutnya, depigmentasi menggunakan aseton 75% 1:10 (w/v) dan NaOCl 0,315% 1:10 (w/v) diaduk selama 1 jam.

Isolasi Kitin (Metode Enzimatis)

Limbah udang dimasukkan ke dalam toples ditambahkan H₂SO₄ 1 M hingga pH 1-2 selama 10 hari. Dilakukan pengontrolan pada pH 1-2 dan kadar N-total setiap selang 24 jam. Kemudian dicuci dan dikeringkan pada suhu 60°C. Kitin yang diperoleh kemudian didepigmentasi seperti pada metode kimiawi.

Sintesis Hidrogel

Dibuat larutan kitin 2% dalam pelarut NaOH 8%/Urea 4% (w/w) sebanyak 200 g. Campuran tersebut kemudian diaduk dalam total waktu 36 jam pada suhu (-20°C) (diaduk selama 7-9 jam/hari kemudian didinginkan pada suhu (-20°C) (Hu *et al.*, 2007). Hidrogel dibuat perbandingan sesuai tabel 2. Selanjutnya ditambahkan aquades pada masing-masing perbandingan hingga mencapai 40 g dan dioven pada suhu 60°C (Tanodekaew *et al.*, 2003).

Analisis % N-total

Pengukuran kadar N-total diukur dengan menggunakan metode standart Kjehdahl SNI 01-2891-1992 sebagaimana dalam Egli (2008). Sampel sebanyak 0,3

g. Kadar Nitrogen dihitung menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\%N = \frac{(V_{\text{titrasi sampel}} - V_{\text{titrasi blanko}}) \text{ ml} \times N_{\text{HCl}} \times BM_{\text{Nitrogen}} 14,008 \text{ g/mol}}{\text{massa sampel (mg)}} \times 100\% \quad (1)$$

Kadar Abu

Berdasarkan Legowo dan Nurwantoro (2004). Sampel sebanyak 0,2-2g dipijarkan pada suhu 650°C selama 3 jam. Kadar abu dihitung dengan rumus :

$$\text{Kadar Abu} = \frac{\text{berat abu (g)}}{\text{berat sampel awal (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

Karakterisasi dengan Spektroskopi IR

Karakterisasi menggunakan IR pada sampel hidrogel diukur dengan bilangan gelombang 400-4000 cm⁻¹ (Ray, *et al.*, 2010).

Persen Cangkok (% Graft)

Persen cangkok (*graft* %) dihitung dengan persamaan berikut.

$$\text{graft \%} = \frac{w_g - w_o}{w_o} \times 100 \%$$

dimana w_g adalah massa kitin setelah di-*grafting* dan w_o adalah massa kitin awal sebelum di-*grafting* (Suka, 2010).

Uji Daya Serap Hidrogel

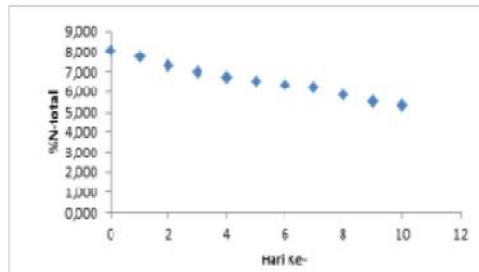
Daya serap diuji dengan menggunakan metode *tea bag* (Haryono *et al.*, 2010) dan (Jing-li *et al.*, 2012), dimana hidrogel kering ditimbang beratnya ±0,5 g Kapasitas absorbansi lalu dihitung dari persamaan:

$$Q = \frac{W_s - W_o - W_f}{W_o}$$

dimana, Q = Daya serap hidrogel ; W_s= massa kertas kantung teh berisi hidrogel yang telah direndam; W_f = massa kantung teh kosong yang telah direndam; W_o = massa hidrogel kering.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran N-total pada sampel enzimatis menunjukkan adanya penurunan setiap selang 24 jam (gambar 1). Kadar N-total pada sampel limbah udang sebelum isolasi (H₀) sebesar 8,114% kemudian setelah 24 jam terjadi penurunan 0,1–0,4% seperti yang terlihat pada gambar 1. Hari berikutnya N-total limbah udang terus mengalami penurunan hingga hari ke-10 yaitu sebesar 5,322%.



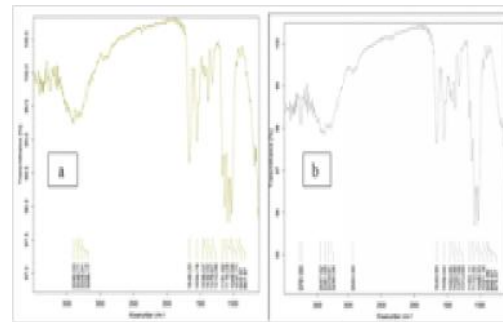
Gambar 1. Grafik Kadar N-total Selama Perendaman Hari ke-1 hingga 10

Nilai N-total kitin enzimatis tidak berbeda dengan kimiawi yaitu 5,261%. Menurut Savitri *et al* (2010) dan No *et al* (1989) kandungan N-total dalam kitin yaitu 6-7%. Kadar abu limbah udang (H_0), kitin kimiawi dan enzimatis secara berturut-turut sebesar 19,398% ; 2,345% dan 1,789%. Kitin enzimatis mengandung kadar abu yang lebih kecil dibandingkan dengan kimiawi, hal ini dikarenakan adanya proses perendaman dalam H_2SO_4 1M dalam waktu yang cukup lama yaitu 10 hari sedangkan kitin secara kimiawi selama 2 jam. Menurut Martati *et al* (2002), semakin lama proses demineralisasi, maka semakin besar penurunan kadar mineral sampel. Kandungan mineral dalam kitin hasil isolasi sebanyak <2%.

Secara visual dapat dilihat kitin yang dihasilkan setelah melalui proses depigmentasi lebih putih dibandingkan dengan sampel limbah udang tanpa perlakuan seperti yang terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil Depigmentasi (a = serbuk limbah udang H_0 ; b = serbuk kitin enzimatis; c = serbuk kitin kimiawi)



Gambar 3. Spektra IR Kitin dari Limbah Udang yang diisolasi Secara Enzimatis (a) dan secara kimiawi (b)

Tabel 1. Serapan IR Sampel Kitin Kimiawidan Enzimatis

Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		
	Kitin (Herdyastuti dan Tamimi, 2013)	Kitin Enzimatis	Kitin Kimiawi
Stretching O-H	3446	3390	3381
Stretching N-H	3200	3348	3319
Bending N-H (amida sekunder)	1562	1554	1556
Stretching C-N	1316	1313	1313
Bending C-H	1379	1376	1377
Stretching C=O amida	1651	1648	1649
Bending C-O	1072	1115	1112

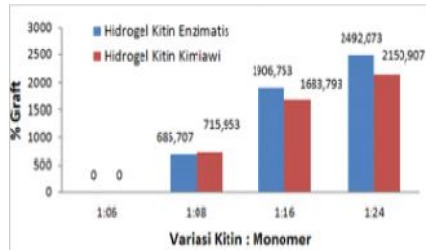
Spektra IR dari kitin yang diisolasi secara enzimatis dan kimiawi (Gambar 3) menunjukkan spektra khas kitin pada kedua sampel (tabel 2).

Hidrogel disintesis dengan KPS 0,6% w/w dan dibuat perbandingan monomer seperti yang ditunjukkan pada pada tabel 2.

Tabel 2. Variasi Kitin : Akrilamida (w/w)

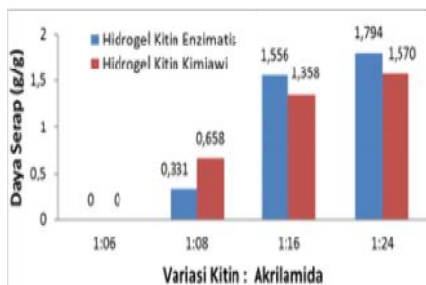
Variasi (w/w)	Larutan Kitin 2% (g)	Akrilamida (g)
1:6	25	3
1:8	25	4
1:16	25	8
1:24	25	12

Analisis %graft (gambar 4) menunjukkan hidrogel 1:6 untuk hidrogel kimiawi dan enzimatis nilainya 0% yang menunjukkan bahwa pada perbandingan tersebut tidak menghasilkan gel melainkan berupa cairan encer. Hal ini kemungkinan akrilamida yang ditambahkan sangat sedikit yang tercangkok pada kitin. Secara keseluruhan dapat dilihat bahwa semakin tinggi monomer akrilamida yang ditambahkan, nilai persen graft semakin tinggi. Hal ini sesuai dengan penelitian Suka (2010) dan Rokhade *et al.*, (2007) yang menyatakan bahwa nilai persen graft akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah monomer yang ditambahkan.



Gambar 4. Nilai *graft* hidrogel kitin kimiawi dan enzimatis

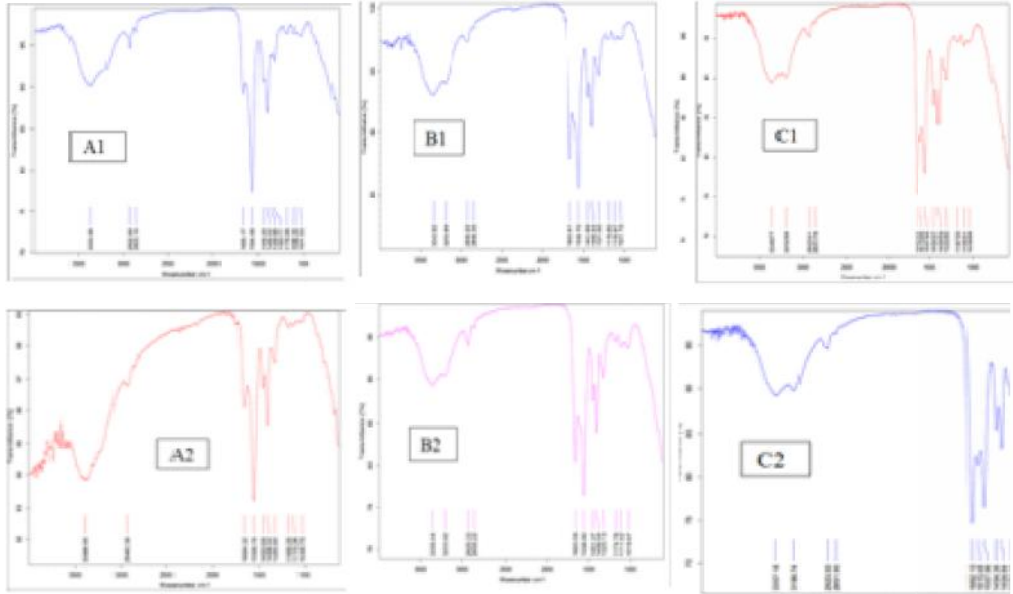
Hal ini dikarenakan semakin banyaknya monomer yang ditambahkan, maka kemungkinan terjadinya pencangkakan akan semakin besar.



Gambar 5. Daya serap hidrogel

Daya serap pada gambar 5 meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah monomer akrilamida yang ditambahkan. Sorour *et al.*, (2013), dengan menggunakan akrilamida, polisakarida, dan metilen bis-akrilamida (agen *crosslink*) sebagai bahan dasar hidrogel menghasilkan daya serap maksimum sebesar 32 g/g. Jika dibandingkan dengan hal tersebut, maka nilai daya serap maksimum pada hidrogel dalam penelitian ini kecil yaitu 1,794 g/g (hidrogel kitin enzimatis) dan 1,570 g/g (hidrogel kitin kimiawi). Hal ini dikarenakan hidrogel yang dibuat memiliki sifat larut. Hal ini diakibatkan karena struktur hidrogel yang tidak mampu bertahan karena jumlah air yang diserap terlalu banyak, sehingga sehingga seakan-akan hidrogel yang dihasilkan larut. Hidrogel kimiawi juga menunjukkan hasil yang sama namun nilainya lebih kecil dari hidrogel enzimatis. Hal ini menunjukkan bahwa hidrogel kitin kimiawi lebih mudah larut daripada hidrogel kitin enzimatis.

Analisis IR pada hidrogel kitin (Gambar 7), kenampakan sinyal khas dari akrilamida yaitu amida primer ($-\text{CH}_2\text{CONH}_2$) mulai muncul pada hidrogel dengan perbandingan 1:16 yaitu $3343\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ (hidrogel kitin enzimatis) dan $3355\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ (Hidrogel Kitin Kimiawi). Kemunculan ini semakin jelas pada 1:24 yaitu $3349\text{-}3203\text{ cm}^{-1}$ (hidrogel kitin enzimatis) dan $3357\text{-}3199\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa pada hidrogel tersebut telah terjadi pencangkakan.



Gambar 7. Spektra IR Hidrogel Kitin Enzimatis perbandingan 1:8; 1:16; 1:24 w/w (A1; B1; dan C1) dan Hidrogel Kitin Kimiawi Perbandingan 1:8; 1:16; 1:24 w/w (A2; B2; dan C2)

Tabel 3. Serapan IR Hidrogel Kitin Kimiawi dan Enzimatis

Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)					
	1:8 (w/w)		1:16 (w/w)		1:24 (w/w)	
	Enzimatis	Kimiawi	Enzimatis	Kimiawi	Enzimatis	Kimiawi
Stretching O-H	3363	3388	3343	3355	3349	3357
Stretching N-H (amida primer 2 puncak)	-	-	3343 dan 3203	3355 dan 3203	3349 dan 3202	3357 dan 3199
Bending N-H (amida primer)	-	-	-	-	1615	1615
Stretching N-H (amida sekunder)	-	-	-	-	-	-
Bending N-H	1564	1558	1559	1558	1557	1557
Stretching C-N	1320	1320	1321	1323	1322	1332
Stretching C-H	299-2853	2940	2930-2858	2925-2855	2992-2851	2923-2851
Bending C-H	1449	1453	1451	451	1452	1454
Stretching C-O	1665	1664	1663	1663	1662	1662
Bending C-O	1179	1115	1178	1111	1187	1114

KESIMPULAN

Isolasi kitin dengan metode enzimatis dari limbah udang dapat diterapkan sebagai alternatif dalam produksi kitin karena memiliki karakteristik yang lebih bagus dari kitin kimiawi berdasarkan nilai kadar abu dan N-total secara berturut-turut 1,789 dan 2,345%; N-total 5,322 dan 5,261%. Selain itu metode enzimatis menggunakan enzim dari limbah

udang itu sendiri sehingga dapat mengurangi dampak senyawa kimia terhadap lingkungan.

Pengaruh variasi penambahan akrilamida menunjukkan bahwa semakin meningkatnya monomer akrilamida yang ditambahkan, maka nilai %graft dan daya serap terhadap air semakin besar. Hidrogel kitin enzimatis lebih bagus daripada kimiawi berdasarkan nilai %graft tertinggi 2492,0733% dan daya serap air 1,7939 g/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Altschul, A.M. 1976. *New Protein Foods*. Academic Press Inc., New York.
- Egli, H. 2008. *Kjeldahl Guide*. Switzerland. BUCHI Labortechnik AG CH-9230 Flawil.
- Erizal., Abidin, Zainal., & Sudirman. 2011. *Efek Dosis Iradiasi Dan Konsentrasi Pada Sintesis Superbasorben Hidrogel Poli(Akrlamida) Berikatan Silang Menggunakan Iradiasi Gamma*. Jakarta Selatan: Pusat Aplikasi Teknologi Isotop Dan Radiasi, BATAN. Indo. J. Chem., 2010, Vol. 10 (1), 12 – 19. ISSN 1907-0322.
- Hu, Du, Tang, Wang, Feng, Yang, & Kennedy. 2007. "Solubility and property of chitin in NaOH/urea aqueous solution". *Journal of Carbohydrate Polymers*. Vol.70 (2007): 451–458.
- Jing-li, Jie-ji, Jun-xia, & Bin-li. 2012. *Preparation of Konjac Glucomannan-Based Superabsorbent Polymers by Frontal Polymerization*. *Journal of Carbohydrate Polymers* 87: 757– 763.
- Juniarso, T.E. 2008. *Pemanfaatan Ekstrak Kasar Protease Dari Isi Perut Ikan Lemuru (Sardinella Sp.) Untuk Deproteinisasi Limbah Udang Secara Enzimatis Dalam Proses Produksi Kitosan*. Jember: Fakultas Mipa Universitas Jember.
- Legowo, M. A & Nurwantoro. 2004. *Diktat Analisis Pangan*. Semarang. Universitas Diponegoro.
- Martati, E., Susanto, T., Yuniarta., & Efendi, Z. 2002. *Optimasi Proses Demineralisasi Cangkang Rajungan (Portunus pelagicus) Kajian Suhu dan Waktu Demineralisasi*. J. Tek. Pertanian. Vol 3 No 2.
- Mohadi. Risfidian, Hidayati. Nurlisa, & Melany N.R. 2007. *Preparasi dan Karakterisasi Kompleks Kitosan Hidrogel- Tembaga(II)*. *Molekul*. Vol. 2. No. 1. Hal: 35-43.
- Nikijuluw, V.P.H. 2002. *Rezim Pengelolaan Sumberdaya Perikanan*. Semarang: Fak. Hukum Universitas Wahid Hasyim.
- No, K. H, Mayers, P. S, & Lee, S. K. 1989. *Isolation and Characterization of Chitin from Crawfish Shell Waste*. American Chemical Society. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol 37 No 3.
- Ray, M., Pal, K., Anis, A., & Banthia, A.K. 2010. *Development and Characterization of Chitosan Based Polymeric Hydrogel Membranes*. *Designed Monomers & Polymeric*, Vol. 13, No. 3, 193-206 (14).
- Rokhedae, Sangamesh, Patil, & Aminabhavi. 2007. *Synthesis and Characterization of Semi-interpenetrating Polymer Network Microspheres of Acrylamide Grafted Dextran and Chitosan for Controlled Release of Acyclovir*. *Karnatak University of India. Carbohydrate Polymers* 67 (2007) 605-613.
- Savitri, E., Soeseno, N., & Adiarto, T. 2010. *Sintesis Kitosan, Poli(2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), Skala Pilot Project dari Limbah Kulit Udang sebagai Bahan Baku Alternatif Pembuatan Biopolimer*. Yogyakarta. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia ISSN 1693-4393.
- Sorour, El-Sayed, Moneem, Talaat, Shalaan, & Marsafy. 2013. *Characterization Of Hydrogel Synthesized From Natural Polysaccharides Blend Grafted Acrylamide Using Microwave (MW) And Ultraviolet (UV) Techiques*. *Starch/starke*. Research Article. Vol. 65: 172-178.
- Suka, I. G. 2010. *Kopolimerisasi Cangkok (Graft Copolymerization) N-Isopropilakrilamida pada Film Selulosa yang Diinduksi oleh Sinar Ultraviolet dan Karakterisasinya*. *Makara, Sains*, Vol. 14, No. 1, April 2010: 1-6
- Tanodekaew, Prasitsilp, Swasdison, Thavornnyutikarn, Pothsree, and Pateepasen. 2003. *Preparation of acrylic grafted chitin for wound dressing application*. *Biomaterials*. Vol. 25 (2004): 1453–1460.
- Xiao, C., Weng, L., Lu, Y. & Zhang, L. 2001. *Blend Films from Chitosan and Polyacrylamide Solutions*. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem*. Vol. A38: 761.
- Zhou, J. P., & Zhang, L. N. 2000. *Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution*. *Polymer Journal*. Vol. 32(10): 866–870.