

PEMBUATAN KOMPOSIT KITIN/KITOSAN YANG DIEKSTRAK DARI CANGKANG KEPITING DAN KARAKTERISASINYA

Oleh:
Fitrah Rama Dhony S.

Sarjana sains (S.Si) dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas
Dibimbing oleh Rahmayeni, MS dan Yeni Stiadi, MS

ABSTRAK

Penelitian tentang pembuatan komposit kitin/kitosan yang diekstrak dari cangkang kepiting dan karakterisasinya telah dilakukan. Dalam penelitian ini dilakukan variasi komposisi kitin dan kitosan dengan perbandingan 0,025:5 ; 0,05:5 ; 0,075:5 ; 0,1:5 dan variasi suhu pengeringan yaitu 60°C, 80°C, dan 100°C. Spektrum FT-IR komposit kitin/kitosan dengan variasi komposisi kitin dan kitosan menunjukkan adanya gugus OH, NH₂, CH, C=O, CH₃, dan C-O-C yang muncul pada bilangan gelombang spesifiknya. Foto SEM dari komposit memperlihatkan bentuk permukaan komposit yang berbeda tiap perbedaan komposisi dan pengaruh pengeringan. Morfologi yang berbeda ditunjukkan oleh komposit dengan variasi konsentrasi 0,05:5 dimana bentuk partikelnya seperti jarum. Pola XRD memperlihatkan puncak-puncak spesifik untuk komposit ini pada $2\theta = 15,0^\circ$; $20,0^\circ$; $23,0^\circ$; $25,0^\circ$; dan $29,0^\circ$. Pola XRD pada komposit variasi suhu 80°C menunjukkan puncak tertinggi pada $2\theta = 9.185^\circ$. Puncak tersebut merupakan puncak spesifik dari kitin dan kitosan. Pola DSC memperlihatkan sifat termal komposit meningkat dari pada kitin dan kitosan. Komposit variasi 0,05:5 menunjukkan sifat termal yang paling baik.

I PENDAHULUAN

Komposit merupakan gabungan dari dua material atau lebih yang membentuk sifat baru, dimana sifat baru yang diperoleh berbeda dari material penyusunnya. Sifat baru yang diperoleh tersebut lebih baik dari sifat material asalnya. Komposit memiliki banyak keunggulan, diantaranya beratnya yang lebih ringan, kekuatan dan ketahanannya lebih tinggi dan sifatnya dapat diatur sesuai dengan yang diinginkan.¹

Salah satu jenis komposit yang berkembang saat ini adalah komposit yang terbuat dari polimer. Hal ini dapat dilihat dari banyaknya ilmuwan yang mencoba membuat komposit berbahan dasar polimer karena sifatnya yang mudah dibentuk. Namun, akibat pemanasan global, pembuatan komposit ini lebih difokuskan pada bahan yang lebih ramah lingkungan dan mudah diuraikan kembali oleh

alam. Oleh karena itu, dalam pembuatan komposit berbahan dasar polimer ini banyak memanfaatkan polimer alam.²

Salah satu jenis polimer alam adalah kitin dan kitosan yang banyak terdapat pada kulit udang dan cangkang kepiting. Indonesia merupakan negara maritim kaya akan bahan baku kitin yang banyak terdapat dalam kulit udang, kulit kepiting, dan cumi-cumi yang akan menjadi bahan baku alam yang sangat potensial dalam produksi kitin dan kitosan.³

Pemanfaatan kepiting umumnya baru terbatas untuk keperluan makanan, biasanya hanya dagingnya saja yang diambil sedangkan cangkangnya dibuang, padahal cangkang kepiting mengandung senyawa kitin yang cukup tinggi yaitu, sekitar 20-30 % berat kulit keringnya. Sedangkan kulit kepiting sendiri merupakan limbah pengalengan kepiting yang belum diolah secara maksimal. Penggunaan kitin dibatasi oleh sifat-sifat yang tidak larut

dan sulit dipisahkan dengan bahan lain yang terikat terutama protein, sehingga untuk pemanfaatannya kitin perlu diubah terlebih dahulu menjadi kitosan.³

Kitin dan kitosan di negara maju telah diproduksi secara komersial mengingat manfaatnya di berbagai industri, seperti bidang farmasi, biokimia, bioteknologi, kosmetika, biomedika, industri kertas, industri pangan, industri tekstil, dan lain-lain. Pemanfaatan tersebut didasarkan atas sifat-sifatnya yang dapat digunakan sebagai pengemulsi, koagulan, pengkelat, dan penebal emulsi.³

Pemanfaatan kitin dan kitosan telah banyak dilakukan oleh para peneliti sebelumnya, salah satunya kitin dan kitosan dapat digunakan sebagai bahan penyerap logam-logam berat yang terdapat dalam limbah. Selain itu, kitin dan kitosan dapat digunakan sebagai bahan pembuat komposit yang dapat diaplikasikan untuk bahan dasar pengganti tulang karena sifatnya yang *biocompatible* terhadap jaringan tubuh, sehingga tidak merusak serta mengganggu metabolisme tubuh. Dalam penelitian tersebut kitin dan kitosan yang digunakan sudah dalam packingan pabrik.^{3,4}

Berdasarkan latar belakang tersebut, dibuat komposit kitin/kitosan yang berasal dari limbah cangkang kepiting sebagai upaya untuk menciptakan alternatif baru dalam pemanfaatan limbah kepiting. Hal ini disebabkan oleh bahannya yang mudah diperoleh, proses pembuatannya yang sederhana dan ramah lingkungan.

II PROSEDUR PERCOBAAN

2.1 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan di antaranya adalah, *magnetic stirrer*, neraca, oven, corong *Buchner*, pH meter, dan peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium. Sedangkan instrumen yang digunakan adalah *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FT-IR), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray*

Diffraction (XRD), dan *Differential Scan Calorimetry* (DSC).

Bahan-bahan yang digunakan adalah cangkang kepiting yang telah di keringkan, NaOH, HCl, asam asetat dan akuades.

2.2 Cara Kerja

2.2.1 Demineralisasi

Cangkang kepiting mula-mula dicuci dengan air mengalir untuk menghilangkan kotoran yang melekat, lalu dikeringkan di bawah sinar matahari sampai kering. Kemudian dicuci di dalam air panas dua kali selama 30 menit, lalu ditiriskan dan dikeringkan. Bahan yang sudah kering lalu digiling hingga menjadi tepung. Sebanyak 300 g tepung cangkang kepiting kemudian ditambahkan HCl 1 N sebanyak 2100 mL ke dalam cangkang kepiting (perbandingan b/v 1 : 7), lalu diaduk sambil dipanaskan pada suhu 90°C selama 1 jam. Residu berupa padatan dicuci dengan air sampai pH 7 dan selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 3 jam. Dari hasil pengeringan didapatkan sampel sebanyak 183 g.

2.2.2 Deproteinasi

180 g cangkang kepiting yang telah didemineralisasi dicampur dengan larutan NaOH 3,5% sebanyak 1800 mL (perbandingan b/v 1 : 10), lalu diaduk dan dipanaskan pada suhu 90°C selama 1 jam. Larutan disaring dan didinginkan sehingga diperoleh residu berupa padatan yang kemudian dicuci dengan air sampai pH 7 dan dikeringkan pada suhu 80°C selama 3 jam. Dari hasil pengeringan didapatkan kitin sebanyak 152 g. Sampel hasil deproteinasi dikarakterisasi dengan FT-IR, SEM, XRD, dan DSC.

2.2.3 Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Sebanyak 142 g Kitin yang telah dihasilkan pada proses di atas dimasukkan dalam larutan NaOH 50 % sebanyak 1420 mL (perbandingan b/v 1 : 10) pada suhu 100°C sambil diaduk dengan kecepatan konstan

selama 4 jam. Hasilnya berupa endapan yang kemudian dicuci dengan akuades agar pH menjadi 7, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C. Dari hasil pengeringan didapatkan kitosan sebanyak 38 g. Sampel hasil deasetilasi dikarakterisasi dengan FT-IR, SEM, XRD, dan DSC.

2.2.4 Pembuatan Komposit Kitin/Kitosan

2.2.4.1 Pembuatan Komposit Kitin/Kitosan Variasi Konsentrasi

Serbuk kitin ditimbang dan divariasikan (0,025 g ; 0,05 g ; 0,075 g ; 0,1 g) lalu ditambahkan ke dalam 100 mL larutan asam asetat 2 % (v/v) dan diaduk selama 0,5 jam, kemudian ditambahkan 5 g bubuk kitosan dan diaduk selama 2 jam. Setelah kitin tercampur pada larutan kitosan, campuran tersebut kemudian didiamkan selama 24 jam, lalu dituangkan dalam cetakan dan direndam dalam larutan NaOH 5 % (b/v) selama 6 jam. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C. Sampel komposit dengan berbagai komposisi dikarakterisasi dengan FT-IR, SEM, XRD, dan DSC.

3.3.4.2 Pembuatan Komposit Kitin/Kitosan Variasi Suhu Pengeringan

Serbuk kitin ditimbang 0,075 g lalu ditambahkan ke dalam 100 mL larutan asam asetat 2 % (v/v) dan diaduk selama 0,5 jam, kemudian ditambahkan 5 g bubuk kitosan dan diaduk selama 2 jam. Setelah kitin tercampur pada larutan kitosan, campuran tersebut kemudian didiamkan selama 24 jam. lalu di tuangkan dalam cetakan dan direndam dalam larutan NaOH 5 % (b/v) selama 6 jam. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C, 80°C, dan 100°C. Sampel komposit dengan berbagai variasi suhu pengeringan dikarakterisasi dengan SEM dan XRD.

III HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Sintesis Kitin dan Kitosan dari Cangkang Kepiting

Sebelum dilakukan proses sintesis, cangkang kepiting dicuci terlebih dahulu dengan air mengalir untuk menghilangkan kotoran yang menempel pada permukaannya. Selanjutnya, cangkang tersebut direndam dengan air panas, hal ini dilakukan untuk menghilangkan bau busuk yang berasal dari cangkang kepiting tersebut. Lalu dijemur untuk mengurangi kadar air, sehingga diperoleh cangkang kepiting yang berwarna kemerahan sebelum akhirnya digiling sampai menjadi serbuk untuk mempermudah proses ekstraksi.

Proses pembentukan kitin dilakukan dalam dua tahap yaitu, tahap pemisahan mineral (demineralisasi) dan tahap pemisahan protein (deproteinasi). Sedangkan untuk pembentukan kitosan di lakukan tahap (deasetilasi) untuk mendapatkan senyawa kitosan yang diinginkan.

Tabel 1 . Hasil ekstraksi dari cangkang kepiting

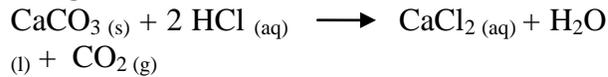
Material	Proses	Berat (gr)	Warna
Cangkang Kepiting	Penggilingan	300	Coklat kemerahan
Bubuk Kitin	Demineralisasi	183 dari 300	Putih kecoklatan
Kitosan	Deproteinasi	152 dari 183	Putih kekuningan
Kitosan	Deasetilasi	38 dari 142	Putih

Berdasarkan Tabel 1. dapat dilihat bahwa pada setiap proses terjadi pengurangan berat material. Hal ini terjadi karena adanya pemutusan ikatan dari mineral, protein, serta gugus lain yang terdapat dalam cangkang kepiting.

Tahap demineralisasi adalah proses penghilangan mineral yang terdapat pada cangkang kepiting. Tahap ini lebih baik dilakukan terlebih dahulu untuk mendapatkan kitin dan kitosan yang lebih banyak. Demineralisasi perlu dilakukan karena cangkang kepiting mengandung kadar mineral yang tinggi, terutama unsur kalsium (53 – 78%). Kandungan mineral utama cangkang kepiting adalah CaCO₃. Kadar mineral ini

dapat dihilangkan dari sampel dengan menggunakan larutan asam yaitu HCl 1 N. Proses ini dapat diamati dengan terbentuknya CO₂ yang ditandai dengan gelembung-gelembung yang terbentuk pada saat

penambahan larutan asam dengan reaksi sebagai berikut:¹⁸

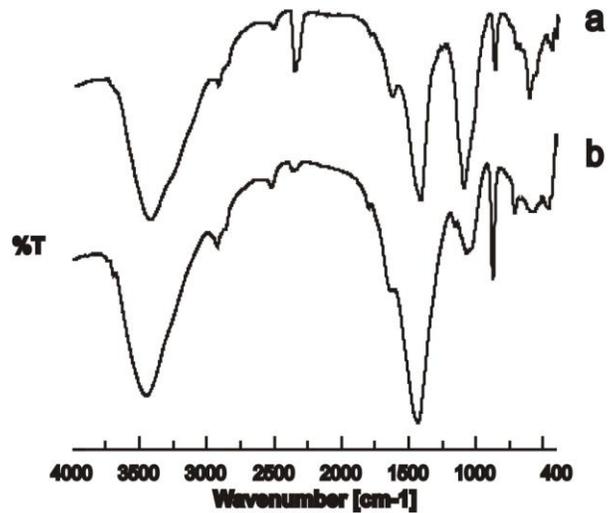


Setelah demineralisasi, sampel yang diperoleh adalah sebanyak 183 g dari 300 g sampel awal. Sampel tersebut berbentuk bubuk dan berwarna putih kecoklatan.

Tahap deproteinasi adalah proses pemutusan protein yang terdapat pada cangkang kepiting. Deproteinasi dilakukan dengan cara menambahkan natrium hidroksida 3,5%. Setelah deproteinasi, diperoleh serbuk kitin berwarna putih kekuningan dengan berat 152 g dari berat awal 183 g.

Proses transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan dengan proses penghilangan gugus asetil dari kitin sebanyak 142 g melalui proses deproteinasi menjadi amina pada kitosan yang dikenal dengan proses deasetilasi. Proses ini dilakukan dengan cara menghidrolisis gugus asetamida oleh basa kuat yaitu NaOH 50%. Kitosan yang diperoleh setelah deasetilasi ini adalah 38 g dengan warna putih.^{19,20}

3.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer Inframerah



Gambar 6. FTIR a. kitin dan b. kitosan

Analisis FT-IR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari struktur kimia dalam suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu. Pada penelitian ini dilakukan analisa FT-IR terhadap senyawa kitin yang telah terbentuk dari proses demineralisasi dan deproteinasi serta senyawa kitosan dari hasil deasetilasi kitin.

Spektrum FT-IR kitin pada Gambar 6a. menunjukkan adanya gugus OH, NH₂, CH, C=O, CH₃, dan C-O-C. Pada spektrum FT-IR dapat dilihat adanya pita serapan pada daerah 3000-3750 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus OH dan NH₂ yang saling tumpang tindih pada bilangan gelombang 3439,67 cm⁻¹. Hal ini dapat dilihat dari bentuk spektrumnya yang melebar pada daerah serapan tersebut. Pita serapan lainnya adalah -CH yang terdapat pada bilangan gelombang 2926,45 cm⁻¹, C=O pada 1630,52 cm⁻¹, CH₃ pada 1424 cm⁻¹, dan C-O-C pada bilangan gelombang 1103 cm⁻¹. Pada bilangan gelombang 1630,52, yang merupakan pita serapan gugus C=O, spektrum yang dihasilkan kurang tajam dengan intensitas serapan yang masih tinggi. Hal ini diasumsikan sebagai gugus asetil yang masih terikat kuat pada struktur kitin telah berkurang karena proses demineralisasi dan deproteinasi. Dari analisa FT-IR tersebut dapat disimpulkan bahwa puncak-puncak tersebut merupakan puncak spesifik kitin, namun kitin tersebut belum murni karena masih terdapat puncak-

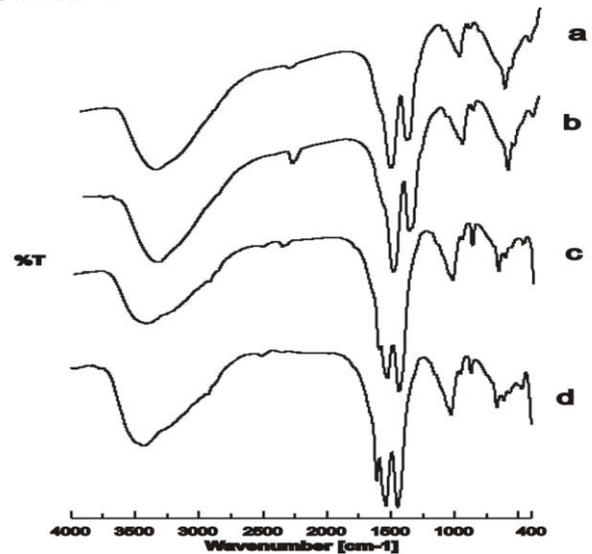
puncak lain yang bukan puncak spesifik dari kitin, salah satunya yaitu pada bilangan gelombang 2400 cm^{-1} yang merupakan pita serapan dari gugus $\text{C}\equiv\text{N}$.

Spektrum FT-IR untuk kitosan diperlihatkan oleh Gambar 6b. Kitosan merupakan hasil deasetilasi dari kitin. Spektrum FT-IR memperlihatkan perubahan selama proses deasetilasi yang ditunjukkan dengan variasi serapan infra merah kitosan. Pada daerah bilangan gelombang $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus OH dan NH_2 yang saling tumpang tindih dan mengalami pergeseran ke bilangan gelombang $3450,03\text{ cm}^{-1}$. Gugus $\text{C}=\text{O}$ pada spektrum FT-IR ini tidak muncul, hal ini diakibatkan karena proses deasetilasi. Pergeseran bilangan gelombang juga terjadi untuk serapan gugus $-\text{CH}$ ke arah bilangan gelombang $2923,56\text{ cm}^{-1}$. Serapan pada $1428,03\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus $-\text{CH}_3$, pita serapan yang dihasilkan lebih tajam dibandingkan pita serapan $-\text{CH}_3$ pada kitin. Pada pita serapan sekitar $1155,15\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan gugus C-O-C , puncak yang didapatkan tidak tajam seperti pada spektrum FT-IR kitin, hal ini dipengaruhi oleh proses deasetilasi yang menyebabkan ikatan C-O-C melemah. Sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang dibawah 1000 cm^{-1} yang merupakan gugus NH serapan yang didapatkan makin tajam karena terbentuknya amina pada kitosan. Pada bilangan gelombang 2400 cm^{-1} yang merupakan pita serapan dari gugus $\text{C}\equiv\text{N}$, intensitas yang diperoleh makin melemah.

Pergeseran-pergeseran bilangan gelombang pada kitosan terjadi karena adanya perlakuan deasetilasi terhadap senyawa kitin. Data spektrum FT-IR kitosan juga menggunakan perbandingan penelitian sebelumnya seperti pada Lampiran 5. Dari data yang didapatkan mengindikasikan kitosan telah terbentuk namun masih banyak pengotor dengan munculnya puncak-puncak yang bukan puncak kitosan.

Setelah dilakukan proses pembentukan komposit, dilakukan kembali analisa FTIR

untuk melihat gugus fungsi senyawa komposit yang terbentuk. Hasilnya ditunjukkan oleh Gambar 7.



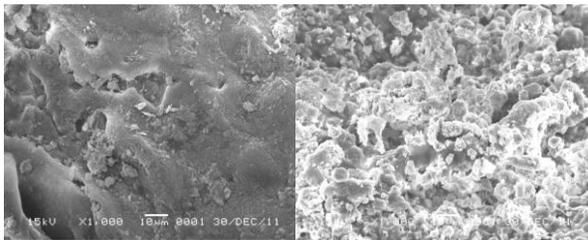
Gambar 7. Spektrum FT-IR Komposit Kitin/Kitosan Variasi kosentrasi kitin a.(0,025 ; 5) ; b. (0,05 : 5) ; c. (.0,075 : 5) ; d. (0,1 : 5)

Seperti terlihat pada Gambar 7, spektrum tersebut secara umum memiliki pola yang sama dari variasi komposit yang dilakukan. Bilangan gelombang spesifik dari kitin dan kitosan terlihat pada FT-IR di antaranya gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$ yang tumpang tindih pada bilangan gelombang $3000\text{ cm}^{-1}\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, gugus ($\text{C}=\text{O}$) pada bilangan gelombang $1600\text{ cm}^{-1}\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan yang dihasilkan oleh gugus ini makin lemah, gugus ($-\text{CH}_3$ *bending*) pada bilangan gelombang $1300\text{ cm}^{-1}\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ makin tajam, pada bilangan gelombang $1000\text{ cm}^{-1}\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ untuk serapan $-\text{C-O-C}$ stretching dengan bertambahnya kosentrasi kitin pita serapan yang dihasilkan semakin tajam, dan bilangan gelombang $650\text{ cm}^{-1}\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita serapan untuk $-\text{NH}$, dimana dengan bertambahnya konsentrasinya kitin, pita serapan $-\text{NH}$ yang dihasilkan semakin besar dan tajam. Serapan pada bilangan gelombang $2700\text{ cm}^{-1}\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus $-\text{CH}$ muncul pada komposit kitin/kitosan dengan puncak yang dihasilkan melebar hal ini dapat dilihat pada Gambar 7. Berdasarkan data FT-IR tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin

tinggi konsentrasi kitin, maka puncak spesifik komposit kitin/kitosan yang dihasilkan makin tajam.²¹

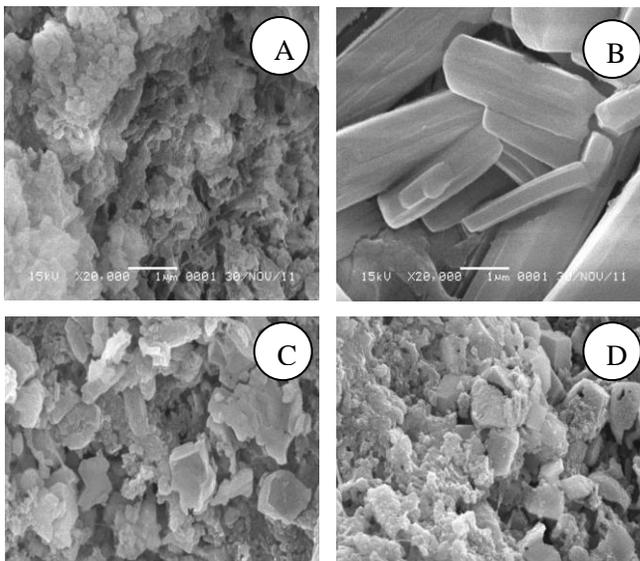
3.3 Analisis (SEM) *Scanning Electron Microscopy*

Analisis SEM merupakan salah satu karakterisasi yang penting untuk dilakukan. Analisis SEM ini bertujuan untuk mengetahui bentuk morfologi dari komposit kitin dan kitosan yang terbentuk. Analisis SEM ini dilakukan di Laboratorium Survey Geologi Bandung.



Gambar 8. Foto SEM perbesaran 1000 kali dari a. kitin ; b. kitosan

Gambar 8. merupakan hasil analisis SEM yang diukur dengan perbesaran 1000 kali. Terlihat bentuk morfologi dari kitin dan kitosan, dimana pada gambar 8a, bentuk morfologi dari kitin tidak rata seperti gelombang tetapi dapat dilihat terbentuknya sedikit butiran-butiran seperti pasir. Ukuran partikel untuk kitin berada pada range $0,1 \mu\text{m} - 7 \mu\text{m}$. Gambar 8b merupakan foto SEM dari kitosan. Bentuk morfologi kitosan ini hampir sama dengan kitin, namun butiran-butirannya lebih banyak jika dibandingkan dengan morfologi kitin. Ukuran partikel untuk kitosan berada pada range $0,1 \mu\text{m} - 8 \mu\text{m}$.



Gambar 9. Foto SEM perbesaran 20000 kali dari komposit kitin/kitosan a. (0,025 : 5) ; b. (0,05 : 5) ; c. (0,075 : 5) ; d. (0,1 : 5)

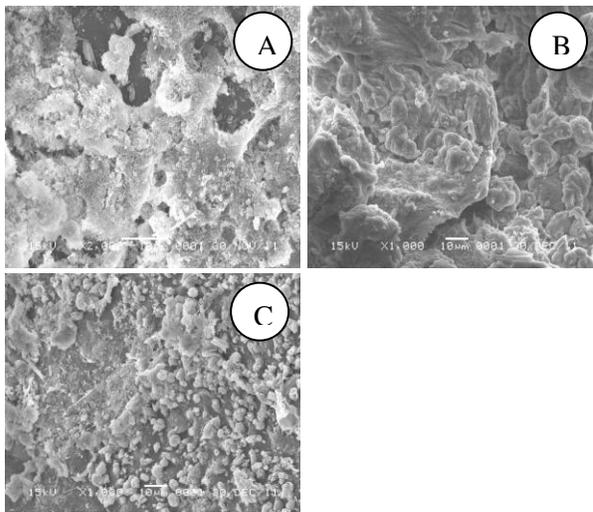
Gambar 9. merupakan hasil analisis SEM untuk komposit yang diukur dengan perbesaran 20000 kali. Dari gambar dapat dilihat bahwa morfologi permukaannya berbeda satu sama lain. Perbedaan tersebut disebabkan karena distribusi partikel pada permukaan berbeda, hal ini dipengaruhi oleh variasi jumlah kitin dari komposit tersebut. Komposisi kitin di variasikan terhadap kitosan, sedangkan jumlah kitosan tetap. Pada komposit ini, yang bertindak sebagai matriks adalah kitosan karena sifatnya dimana ia memiliki muatan positif dan bersifat aktif dibandingkan kitin.

Variasi komposisi kitin yang ditambahkan pada matriks kitosan mempengaruhi morfologi permukaan komposit yang terbentuk. Gambar 9a. merupakan foto SEM dari komposit kitin/kitosan dengan variasi 0,025 : 5 yang memperlihatkan permukaan yang cukup homogen, ukuran partikelnya berada pada range $0,5 \mu\text{m} - 1,5 \mu\text{m}$. Gambar 9b. merupakan foto SEM dari komposit kitin dan kitosan variasi 0,05 : 5. Foto SEM memperlihatkan permukaan seperti kristal berbentuk jarum. Ukuran partikel yang dihasilkan lebih besar dibandingkan komposit dengan variasi 0,025 : 5. Ukuran partikel berada pada range $0,9 \mu\text{m} - 3,1 \mu\text{m}$.

Gambar 9c. dan 9d. memperlihatkan morfologi komposit berbentuk kristal seperti pecahan batu dan memiliki morfologi permukaan yang tidak rata. Ukuran partikel untuk komposit variasi 0,075 : 5 berada pada range $0,25 \mu\text{m} - 0,9 \mu\text{m}$. Sedangkan untuk komposit variasi 0,1 : 5 berada pada range $0,25 \mu\text{m} - 1,15 \mu\text{m}$.

Untuk melihat pengaruh suhu terhadap komposit yang dihasilkan, dalam penelitian ini juga dilakukan variasi suhu pengeringan. Variasi suhu dilakukan pada suhu 60 °C, 80 °C dan 100 °C. Hasil penelitian ini dikarakterisasi dengan SEM seperti yang dapat dilihat pada Gambar 10.

Gambar 10. merupakan foto SEM dari komposit kitin/kitosan variasi suhu pengeringan. Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada suhu yang berbeda, komposit yang dihasilkan akan memiliki morfologi yang berbeda pula. Gambar 10a. menunjukkan komposit kitin/kitosan 0,075 : 5 dengan suhu pengeringan 60 °C. Foto SEM memperlihatkan komposit yang dihasilkan berbentuk gumpalan yang tidak merata. Gambar 10b. menunjukkan komposit kitin/kitosan dengan suhu pengeringan 80 °C, foto SEM memperlihatkan komposit yang dihasilkan mempunyai bentuk morfologi yang lebih merata. Sedangkan pada suhu pengeringan 100 °C, komposit yang dihasilkan memiliki morfologi yang tidak rata seperti pecahan batu.



Gambar 10. Foto SEM dari komposit 0,075 : 5 variasi suhu pengeringan a. 60° C b. 80° C c. 100° C

Bentuk morfologi yang diinginkan dalam penelitian ini yang homogen karena jika digunakan dalam aplikasi bahan dasar pengganti tulang bentuk antara pengisi dan

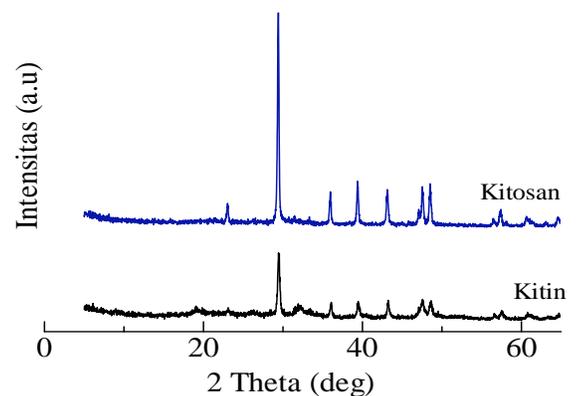
matriksnya rapat. Jika bentuk morfologi yang dihasilkan adalah heterogen bentuk antara pengisi dan matriksnya akan memiliki ruang atau rongga-rongga sehingga tidak cocok untuk bahan dasar pengganti tulang.

3.4 Analisis (XRD) X-Ray Diffraction

Analisis XRD bertujuan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga akan diketahui struktur, orientasi, dan ukuran kristal. Puncak spesifik kitin berada pada $2\theta = 9^\circ$ dan $19,8^\circ$; sedangkan puncak spesifik utama untuk kitosan berada pada $2\theta = 15,0^\circ$; $20,4^\circ$; $23,0^\circ$; $25,0^\circ$; dan $29,0^\circ$. Data ini merujuk pada data JCPDS No.39-1894 (Lampiran 7) dan data hasil penelitian sebelumnya (Lampiran 9).

Gambar 11 menunjukkan difraktogram XRD untuk kitin dan kitosan. Berdasarkan data tersebut dapat dilihat munculnya salah satu puncak spesifik dari kitin pada $2\theta = 29,520^\circ$ dan kitosan pada $2\theta = 29,450^\circ$. Intensitas kedua puncak tersebut cukup tinggi. Merujuk pada data JCPDS No.83-0578 (Lampiran 8), pada $2\theta = 29,0^\circ$ juga merupakan puncak spesifik dari CaCO_3 . Karena intensitas puncak yang tinggi ini dapat diasumsikan bahwa puncak CaCO_3 overlap dengan kitin dan kitosan. Hal ini menandakan kitin dan kitosan yang diperoleh belum murni karena masih mengandung CaCO_3 .

Selain analisa XRD untuk kitin dan kitosan, dalam penelitian ini juga dilakukan analisa terhadap komposit kitin/kitosan yang dihasilkan.

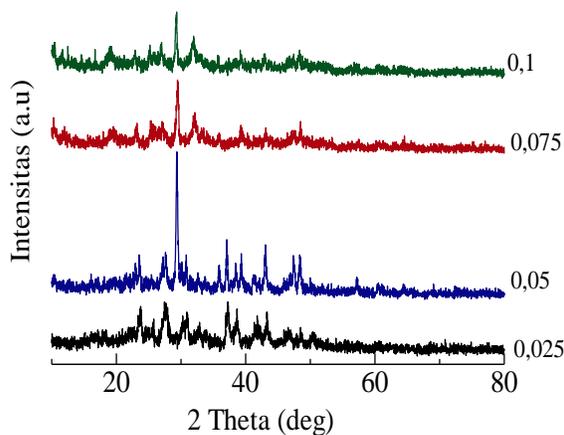


Gambar 11. Difraktogram XRD dari kitin dan kitosan

Gambar 11 menunjukkan difraktogram XRD untuk kitin dan kitosan. Berdasarkan data tersebut dapat dilihat munculnya salah satu puncak spesifik dari kitin pada $2\theta = 29,520^\circ$ dan kitosan pada $2\theta = 29,450^\circ$. Intensitas kedua puncak tersebut cukup tinggi. Merujuk pada data JCPDS No.83-0578 (Lampiran 8), pada $2\theta = 29,0^\circ$ juga merupakan puncak spesifik dari CaCO_3 . Karena intensitas puncak yang tinggi ini dapat diasumsikan bahwa puncak CaCO_3 overlap dengan kitin dan kitosan. Hal ini menandakan kitin dan kitosan yang diperoleh belum murni karena masih mengandung CaCO_3 .

Selain analisa XRD untuk kitin dan kitosan, dalam penelitian ini juga dilakukan analisa terhadap komposit kitin/kitosan yang dihasilkan.

Gambar 12. menunjukkan difraktogram XRD dari komposit pada berbagai variasi konsentrasi. Dari data hasil karakterisasi didapatkan puncak tertinggi berada pada $2\theta = 37,215^\circ$ (komposit variasi 0,025), puncak ini merupakan salah satu puncak spesifik dari kitin ataupun kitosan. Pada difraktogram XRD, puncak-puncak kitin dan kitosan dapat terlihat walaupun tidak terlalu tinggi, hal ini mengindikasikan komposit kitin dan kitosan telah terbentuk namun masih belum terlalu murni.



Gambar 12. Difraktogram XRD dari komposit variasi 0,025 ; 0,05 ; 0,075 ; dan 0,1

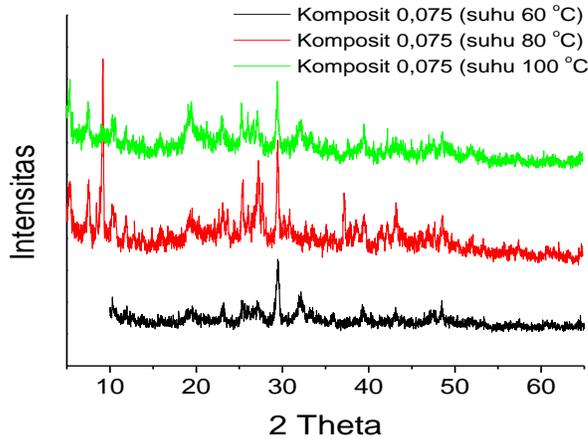
Untuk variasi komposit 0,05 : 5, puncak tertinggi berada pada $2\theta = 29,358^\circ$. Komposit dengan variasi 0,075 : 5 memiliki puncak tertinggi pada $2\theta = 29,426^\circ$ yang juga merupakan puncak kitosan yang overlap dengan kitosan. Untuk komposit variasi 0,1 : 5 puncak tertingginya juga berada pada daerah sekitar $2\theta = 29,255^\circ$. Puncak-puncak ini didapat dengan merujuk pada data JCPDS No. 39-1894 (Lampiran 7) untuk kitosan. Semua puncak tersebut mengindikasikan masih tingginya kandungan CaCO_3 dalam komposit tersebut. Hal ini berdasarkan data JCPDS No.83-0578 (Lampiran 8) yang menyatakan bahwa puncak tersebut adalah puncak spesifik dari CaCO_3 . Tingginya puncak CaCO_3 ini disebabkan karena proses demineralisasi yang tidak maksimal, sehingga mengakibatkan CaCO_3 yang seharusnya hilang masih terdapat dalam komposit yang terbentuk. Walaupun demikian, puncak kitin dan kitosan dapat terlihat walaupun tidak terlalu tinggi.

Perbedaan variasi konsentrasi kitin pada komposit mempengaruhi intensitas puncak pada pola XRD. Pada komposit dengan variasi kitin 0,05 ; 0,075 ; 0,1 intensitas puncak meningkat. Dari data XRD dapat dilihat intensitas puncak tertinggi berada pada komposit variasi 0,05 : 5 yang merupakan puncak dari CaCO_3 sehingga pada foto SEM dapat dilihat bentuk morfologi dari kristal tersebut menyerupai jarum.

Dengan menggunakan rumus Debye-Scherrer, dapat ditentukan ukuran kristal dari komposit ini. Berdasarkan hasil XRD pada Gambar 12, ukuran kristal dari komposit variasi 0,025 : 5 ; 0,05 : 5 ; 0,075 : 5 ; dan 0,1 : 5 masing-masing adalah 16,54 nm; 26,46 nm; 20,73 nm; 21,35 nm. Perbedaan besarnya ukuran kristal ini terjadi karena adanya perbedaan intensitas dari kedua sampel sehingga sangat berpengaruh terhadap nilai FWHM dari kristal tersebut. Nilai FWHM dari komposit variasi 0,05 : 5 lebih kecil jika dibandingkan dengan komposit variasi 0,025 :

5. Sehingga komposit variasi 0,05 : 5 memiliki ukuran kristal yang lebih besar dari pada komposit variasi 0,025 : 5.

Dalam penelitian ini juga dilakukan Analisa XRD untuk variasi suhu pengeringan komposit kitin/kitosan. Konsentrasi yang dipakai adalah perbandingan 0,075 : 5 dengan variasi suhu 60°C, 80°C, dan 100°C. Pola XRD yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 13.



Gambar 13. Difraktogram XRD dari komposit variasi suhu pengeringan 60 °C, 80 °C, dan 100 °C

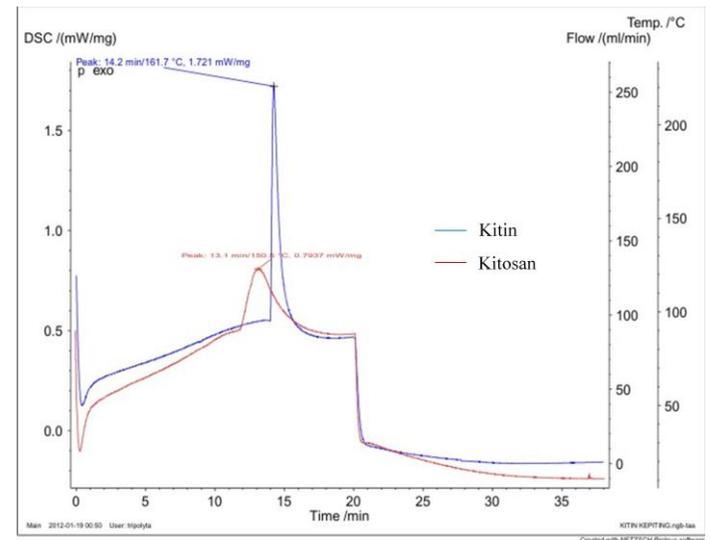
Gambar 13. Menunjukkan difraktogram XRD dari komposit kitin/kitosan dengan variasi suhu pengeringan. Pada suhu pengeringan 60°C salah satu puncak spesifik kitin dan kitosan muncul pada $2\theta = 29,255^\circ$, hal ini ditunjukkan dengan intensitasnya yang paling tinggi. Pada suhu pengeringan 80°C puncak tertinggi terdapat pada $2\theta = 9,185^\circ$. Puncak tersebut merupakan salah satu puncak spesifik kitin dan kitosan. Sedangkan pada sudut $2\theta = 19,245^\circ$ intensitas puncaknya semakin tinggi dibandingkan dengan suhu 60°C. Pada suhu pengeringan 100°C puncak tertinggi pada $2\theta = 29,435^\circ$ dimana juga memperlihatkan salah satu puncak spesifik dari kitin dan kitosan. Puncak spesifik kitin dan kitosan lainnya muncul pada $2\theta = 9,0^\circ$. Intensitas puncak yang dihasilkan sangat kecil jika dibandingkan dengan intensitas puncak pada suhu pengeringan 80°C. Seperti pada suhu

pengeringan 80°C, puncak yang terdapat pada $2\theta = 19,425^\circ$ intensitas puncaknya semakin tinggi.

Berdasarkan data XRD pada Gambar 13. tersebut, dapat dilihat bahwa suhu pengeringan 80°C lebih bagus dibandingkan dengan suhu pengeringan lainnya karena komposit yang dihasilkan memiliki intensitas puncak-puncak spesifik yang cukup tinggi. Hal ini juga didukung oleh foto SEM pada Gambar 10b. yang memperlihatkan morfologi komposit yang dihasilkan lebih homogen dan penyebaran partikelnya lebih merata.

3.5 Analisis (DSC) *Differential Scan Calorimetry*

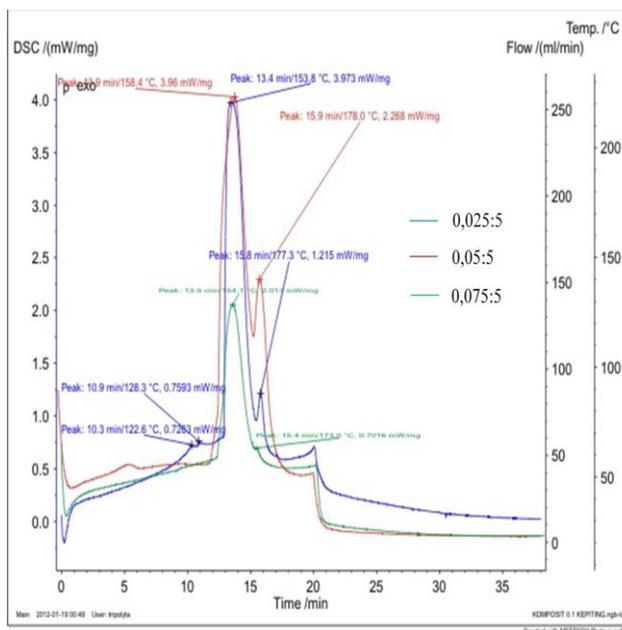
Analisis DSC dapat memberi informasi perubahan pengurangan berat sampel sebagai fungsi dari temperatur. Produk akhir dikalkulasikan berdasarkan perbedaan komposisi sampel akhir dan awal yang telah mengeluarkan pelarut, air dan gas dan memberikan produk akhir dengan temperatur yang konstan. Gambar memperlihatkan pola DSC pada pengurangan berat dari masing – masing senyawa yaitu kitin dan kitosan.



Gambar 14. Pola DSC kitin dan kitosan

Gambar 14. menunjukkan pola DSC kitin, pada suhu 161,7°C terjadi dekomposisi kitin dengan pengurangan berat sebanyak 1,721 mg. Hal ini dapat diasumsikan kitin tidak bisa

terbentuk lagi di atas suhu 161,7°C. Sedangkan DSC untuk kitosan pada suhu 150,5°C terjadi dekomposisi kitosan dengan pengurangan berat sebanyak 0,7937 mg, artinya kitosan tidak bisa terbentuk di atas suhu 150,5°C.



Gambar 15. Pola DSC Komposit variasi (0,025:5 ; 0,05:5 ; 0,075:5)

Gambar 15. memperlihatkan pola DSC pada pengurangan berat dari masing-masing komposit dengan komposit variasi kitin/kitosan. Gambar 15. tersebut menunjukkan pola DSC komposit kitin/kitosan 0,025 : 5, pada suhu 153,8 °C terjadi dekomposisi kitosan dengan pengurangan berat sebanyak 3,973 mg. Pada suhu 177,3°C terjadi dekomposisi kitin dengan pengurangan berat sebanyak 1,215 mg. Pola DSC komposit kitin/kitosan 0,05 : 5, pada suhu 158,4°C terjadi dekomposisi kitosan dengan pengurangan berat sebanyak 3,96 mg. Pada suhu 178,0°C terjadi dekomposisi kitin dengan pengurangan berat sebanyak 2,268 mg.

Pola DSC komposit kitin/kitosan 0,075 : 5, pada suhu 154,1 °C terjadi dekomposisi kitosan dengan pengurangan berat sebanyak 2,013 mg. Pada suhu 173,0°C terjadi dekomposisi kitin dengan pengurangan berat

sebanyak 0,7016 mg. Dari Pola DSC memperlihatkan komposit yang dihasilkan memiliki sifat termal yang lebih baik dari kitin dan kitosannya. Sifat termal yang paling baik terlihat pada komposit kitin/kitosan variasi 0,05 : 5 hal ini diasumsikan karena hasil SEM pada Gambar 9. Bentuk morfologi dari komposit seperti kristal.

IV KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan kitin dan kitosan dapat dihasilkan dengan cara mengekstraknya dari limbah cangkang kepiting. Spektrum FT-IR kitin dan kitosan menunjukkan adanya gugus OH, NH₂, CH, C=O, CH₃, dan C-O-C yang muncul pada bilangan gelombang spesifiknya. Namun pada kitosan, gugus C=O tidak muncul, hal ini disebabkan karena proses deasetilasi yang menyebabkan ikatan C=O putus. Data SEM memperlihatkan bentuk morfologi komposit yang terbentuk dengan variasi konsentrasi kitin/kitosan dan suhu pengeringan. Analisa SEM memperlihatkan bentuk permukaan dari komposit yang terbentuk seperti butiran yang homogen pada komposisi 0,025:5. Pola XRD dari komposit memperlihatkan puncak-puncak dari kitin, kitosan dan CaCO₃. Berdasarkan data XRD, sampel yang diukur tidak memiliki puncak spesifik pada 2θ di bawah 20,0°; tetapi puncak lain muncul pada 2θ = 29,456° yang merupakan puncak CaCO₃. Tingginya intensitas CaCO₃ ini disebabkan proses demineralisasi yang kurang sempurna sehingga sampel masih mengandung CaCO₃. Pola XRD pada komposit variasi suhu 80°C menunjukkan puncak tertinggi pada 2θ = 9.185°. Puncak tersebut merupakan puncak spesifik dari kitin dan kitosan. Komposit yang terbentuk pada suhu pengeringan 80°C lebih baik dibandingkan pada suhu lain. Hal ini didukung oleh foto SEM yang memperlihatkan morfologi permukaan partikelnya yang lebih homogen. Pola DSC memperlihatkan sifat termal komposit meningkat dari pada kitin dan kitosan.

DAFTAR PUSTAKA

1. D. Hull, *An Introduction to Composite Material*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
2. E. Johnson, and Peniston, *Process for the Manufacture of Chitosan*, US Patent, US, 1982.
3. Marganof, *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan*. Makalah Pribadi. IPB, 2003
4. Z.Wank, Chitin Fiber and Chitosan 3D Composite Rods, *International Journal of Polymer Science*, 369759, 2010.
5. D. Knorr, Functional Property of Chitin and Chitosan, *Journal Food Science* 40 : 298, (1982)
6. Bastaman, *Penelitian Limbah Udang sebagai Bahan Industri Kitin dan Kitosan*, BBIHP, Bogor, 1990.
7. JV Ornum, *Shrimp Waste Must It Be Wasted*, Infofish, 1992.
8. R.A.A Muzarelli, *Chitin*. Pergamon, Oxford, 1984.
9. Roger M. Rowell, *A New Generation of Composite Materials from Agro-based Fiber, Polymers and other advanced materials: emerging technologies and business opportunities*. Plenum Press, New York, 1995, 659-665.
10. J. Venkatesan and Se-Kwon Kim, Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering, *Marine Drugs Journal*. 8 : 2252-2266, 2010.
11. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
12. Silverstein, M.R. dkk. *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 3rd ed. John Wiley and Sons, Canada. 1974. Hal : 90 – 100.
13. K.M. Mackay dan W. Handerson. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. 6 th Edition. Neson Thomas Ltd. London. 2000.
14. Anonim, XRD, http://batan.go.id/ptbn/html/indo_fasilitas.html, 11/12/2011
15. M. T. Weller. 1994. *Inorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, Tokyo, pp. 15-25.
16. S.M Khopkar, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta, 2008.
17. W. J Boettinger and U. R. Kattner, *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*. National Institute of Standards and Technology, U.S. Government Printing Office, Washington, 2006.
18. P Sugita, T. Wukirsari, A. Sjahriza dan D. Wahyono, *Kitosan Sumber Biomaterial Masa Depan*, IPB – Press, Bogor, 2009.
19. Eriawan Rismana, *Serat Kitosan Mengikat Lemak*. Suara Indonesia, Jakarta, 2003.
20. N.M Puspawati, dan I.N. Simpen, Optimasi Deasetilasi Khitin dari Kulit Udang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood menjadi Khitosan melalui Variasi Konsentrasi NaOH, *Jurnal Kimia*, 1907-9850, 2010.
21. C.J.Clifford, *Analisis Spektrum Senyawa Organik*, ITB, Bandung, 1984