



OPTIMASI PROSES EKSTRAKSI KITIN MENJADI KITOSAN DARI LIMBAH KULIT ULAT HONGKONG (TENEBRIO MOLITOR)

Asih Budiutami, Nurhwa Kumala Sari, Slamet Priyanto^{*)}

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang, 5039, Telp/Fax (024) 74600058

Abstrak

Kitosan memiliki manfaat diantaranya sebagai antifungi, antibakteri, pelapis (coating), penyerap air dan lemak. Selama ini penelitian yang mengarah pada proses pembuatan kitosan banyak memanfaatkan limbah dari crustacea seperti kulit udang, kulit rajungan, kulit kepiting dan lain-lain. Namun dalam kenyataannya, masih banyak jenis arthropoda lain yang mengandung kitin. Diantaranya adalah golongan insecta seperti Tenebrio Molitor (ulat hongkong). Ulat Hongkong mengandung Zat Kitin yang terdapat pada bagian kulit. Larva atau ulat hongkong ini akan mengalami pergantian kulit sebanyak 15 kali sebelum akhirnya berubah menjadi kepompong. Kulit inilah yang menjadi limbah dalam pembudidayaan ulat hongkong dan masih kaya akan kandungan kitin. Untuk mengekstraksi kitin menjadi kitosan terdiri dari tiga tahap yaitu deprotenisasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi solven dan suhu operasi maka kandungan protein akan semakin menurun, kadar mineral semakin menurun dan derajat deasetilasi meningkat. Kondisi optimum pada proses deproteinisasi didapatkan pada saat konsentrasi 3% w/v NaOH dan suhu 90°C dengan kandungan protein 4,25%. Kondisi optimum pada proses demineralisasi didapatkan pada konsentrasi HCl 2,5N dengan kandungan Ca adalah 0,76% dan kandungan Mg adalah 2,44mg/100gr. Kondisi optimum pada proses deasetilasi didapatkan pada konsentrasi NaOH 5%w/v dan suhu 100°C dengan derajat deasetilasi adalah 61,2% dan rendemen yang dihasilkan adalah 33,1%.

Kata Kunci : Kitosan, Kitin, Ulat Hongkong

Abstract

Chitosan has a lot of benefits such as antifungal, antibacterial, coatings, absorbing water and fat. Most of research to process chitosan use a waste from crustaceans such as shrimp, small crab skins, leather and other crabs. But in reality, there are many other types of arthropoda that contain chitin, for example is the class of Insecta as Tenebrio Molitor (meal worm). Meal worm contain the chitin in the skin. Meal worm change of skin as much as 15 times before it finally turns into a cocoon. it is the waste in meal worm cultivation and still have rich in chitin. To extract the chitin into chitosan consists of three stages namely deprotenisasi, demineralization and deacetylation. Product of in this research is if with increase of concentration NaOH and increase of operation temperature so protein contain will be decrease, mineral contain so much the decrease, and deacetylation of degree be increase. Optimum condition of deproteinisation process at 3% w/v concentration of NaOH and temperature at 90 °C with protein contain 4,25%. Optimum condition of demineralization process at 2,5 N concentration of HCl with Ca contain 0,76% and Mg contain 2,44 mg/100gr. Optimum condition of deacetylation process at 5% w/v concentration of NaOH and temperature at 100°C with deacetylation of degree is 61,2% and product of rendemen is 33,1%.

Keywords: Chitosan, Chitin, Meal Worm

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)

I. Pendahuluan

Tenebrio molitor lebih dikenal sebagai ulat hongkong, merupakan larva dari kumbang beras anggota marga *Tenebrio* dan *Tribolium* (ordo Coleoptera). Warna awal larva adalah kuning pucat kemudian perlahan-lahan berubah menjadi kuning kecoklatan. Larva *Tenebrio Molitor* (ulat hongkong) rata-rata mengalami 15 kali molting sebelum menjadi pupa. Pada suhu ruangan, larva akan tumbuh maksimal dan matang dalam waktu sekitar 3 sampai 3½ bulan. Larva yang mengalami pergantian kulit lebih dari 15 kali bahkan 20 kali pergantian kulit biasanya memerlukan waktu perkembangan lebih lama, yaitu empat hingga 6 bulan (NUS, 1998).

Ulat Hongkong mengandung Zat Kitin yang terdapat pada bagian kulit. Kitin merupakan bahan yang tidak bisa dicerna oleh ikan. Oleh karena itu sering direkomendasikan agar ulat hongkong diberikan pada saat baru ganti kulit. Kulit inilah yang menjadi limbah dalam pembudidayaan ulat hongkong dan masih kaya akan kandungan kitin (O-fish, 2004). Kulit ulat hongkong akan menyebabkan kematian pada ulat apabila termakan oleh ulat tersebut.



(1)



(2)

Gambar 1 : (1). Ulat hongkong, (2). Kulit ulat hongkong

Selama ini pembuatan kitosan yang sering digunakan adalah berbahan dasar cangkang udang maupun cangkang hewan laut lainnya. Namun kandungan zat kitin juga banyak terdapat pada hewan invertebrata lainnya seperti *Tenebrio Molitor*. Produksi kitosan hanya terdapat di kota Cirebon dimana potensi laut yang cukup besar. Saat ini pembudidaya ulat hongkong hanya terdapat di kota Magelang dimana sebagian masyarakat di desa Ngluwar, Magelang berprofesi sebagai pembudidaya ulat hongkong.

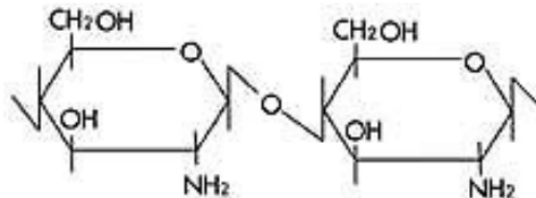
Potensi habitat dan budidaya ulat hongkong di Magelang Jawa Tengah sangat tinggi. Secara umum kulit ulat hongkong mengandung protein 9,52%, mineral Mg 3,3% , mineral K 2,88% , kitin 12,8%, dan komponen lain seperti zat terlarut, lemak sebesar 13,43%.

Kitin merupakan poli (2-asetamido-2-deoksi- β -(1 \rightarrow 4)-D-glukopiranos) dengan rumus molekul $(C_8H_{13}NO_5)_n$ yang tersusun atas 47% C, 6% H, 7% N, dan 40% O. Kitin bersifat non toxic (tidak beracun) dan biodegradable sehingga kitin banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang. Lebih lanjut kitin dapat mengalami proses deasetilasi menghasilkan chitosan. Salah satu penerapan chitosan yang penting dan dibutuhkan dewasa ini adalah sebagai pengawet bahan makanan pengganti formalin. Chitosan adalah senyawa alami yang sangat potensial untuk pengawet produk atau komoditi hasil pertanian. (Poewardi, 2006)

Kitosan adalah produk deasetilasi kitin oleh deasetilasi alkali heterogen dengan menggunakan larutan NaOH yang konsentrasinya pekat (Hwang dan Shin, 2001) Perbedaan kandungan amina adalah sebagai patokan untuk menentukan apakah polimer ini dapat dibentuk menjadi kitin atau kitosan. Dimana kitosan mengandung gugus amina lebih besar dari 60%, sebaliknya kitin mengandung amina lebih kecil dari 60% (Robert, 1978).

Kitosan bersifat biokompatibel artinya sebagai polimer alami sifatnya tidak mempunyai akibat samping, tidak beracun, mudah diuraikan oleh mikroba (biodegradable), Dapat berikatan dengan sel mamalia dan mikroba secara agresif, Mampu meningkatkan pembentukan yang berperan dalam pembentukan tulang, Bersifat hemostatik, fungistatik, spermisidal, antitumor, antikoolesterol, Bersifat sebagai depresan pada sistem saraf pusat (Rismana, 2002).

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui kondisi optimum meliputi suhu dan konsentrasi pada proses deprotenisasi, mengetahui kondisi optimum meliputi konsentrasi pada proses demineralisasi, dan mengetahui kondisi optimum meliputi suhu dan konsentrasi pada proses deasetilasi.



Gambar 2: Struktur chitosan

Adapun proses pembuatan kitin dimulai dengan menghaluskan kulit ulat hongkong. setelah itu dilakukan proses sebagai berikut :

- Proses deprotenisasi :Pada prinsipnya proses deproteinisasi adalah melepaskan ikatan-ikatan protein dan kitin. Proses ini umumnya dilakukan dengan perlakuan menggunakan larutan NaOH dan waktu relatif lama. Dengan perlakuan ini protein akan terlepas dan membentuk natrium-proteinat yang dapat larut. Deproteinisasi biasanya dilakukan dengan menggunakan larutan hidroksida seperti larutan NaOH. (Suhardi, 1993).
- Proses demineralisasi : Proses demineralisasi ini bertujuan untuk menghilangkan garam-garam organik atau kandungan mineral yang terdapat didalam kitin. Mineral dapat dihilangkan dengan menggunakan larutan HCl encer pada suhu kamar atau dengan asam sulfat dan larutan EDTA (Ethilence diamintetracetic acid) (Suhardi, 1993).
- Proses deasetilasi :Kitosan dapat dihasilkan dari kitin dengan menghasilkan gugus acetyl ($\text{CH}_3\text{-CO}$) sehingga molekul dapat larut dalam larutan asam, proses ini disebut sebagai deasetilasi yaitu melepaskan gugus amina (-NH) agar kitosan memiliki karakteristik sebagai kation. Secara umum derajat deasetilasi untuk kitosan yang mengalami deasetilasi untuk kitosan sekitar 60% dan sekitar 90-100% untuk kitosan yang mengalami deasetilasi penuh, harga ini bergantung dari bahan baku kitin yang digunakan dan proses yang dijalankan (Suhardi, 1992).

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1. Bahan penelitian

Kulit ulat hongkong didapatkan dari Pembudidaya Ulat Hongkong di desa Ngluwar, Magelang, Jawa tengah. Sampel yang digunakan sebanyak 30 gram dengan ukuran 0,425-0,60 mm dengan spesifikasi wujud cair. Padatan NaOH berwarna putih dan bentuk granular, HCL dengan konsentrasi 32,5% wujud cair didapat dari Toko Kimia Indrasari Semarang, dan Aquadest.

Variabel penelitian

Variabel Tetappada penelitian ini diantaranya pengadukan dengan skala 5, berat sampel 30 gram, rasio sampel : solven 1: 15, ukuran sampel 0,425-0,60 mm dan waktu selama 120 menit. Variabel berubah pada penelitian ini adalah pada proses deproteinisasi pada suhu 50, 60, 70, 80, 90 ($^{\circ}\text{C}$) dan konsentrasi NaOH 1,1.5,2,2.5,3 (%w). Pada proses demineralisasi yaitu pada konsentrasi HCl 0.5,1,1.5,2,2.5 (N). Pada proses deasetilasi yaitu pada suhu 60,70,80,90,100 ($^{\circ}\text{C}$) dan konsentrasi NaOH 1,2 ,3, 4,5 (%W).

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)



2.2. Metode Penelitian

Perlakuan Pendahuluan

Pembuatan kitosan dari limbah kulit ulat hongkong diawali dengan menganalisa kandungan pada kulit ulat hongkong kemudian dilakukan pengecilan ukuran (size reduction) menggunakan blender dan di screening sampai diperoleh ukuran yang seragam yaitu 0,425-0,60 mm.

Proses Deproteinisasi

Melarutkan kulit ulat hongkong sebanyak 30 gram dengan larutan NaOH pada konsentrasi 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 % (w/v) dalam beaker glass. Perbandingan kulit ulat hongkong : larutan NaOH adalah 1:10. Pada proses deproteinisasi, kemudian larutan di panaskan pada suhu 70°C selama 120 menit sebagai patokan pada variabel berubah suhu dan mengetahui kondisi optimum pada variabel konsentrasi. Selanjutnya proses menggunakan variasi suhu deproteinisasi 50, 60, 70, 80, 90 °C dan larutan NaOH yang digunakan adalah konsentrasi optimum pada proses deproteinisasi yang pertama. Setelah 120 menit endapan dinetralkan dengan aquadest hingga pH netral dan disaring dengan kain saring kemudian dikeringkan pada suhu ruangan.

Proses Demineralisasi

Proses demineralisasi, dengan melarutkan sampel hasil deproteinisasi dengan larutan HCl pada konsentrasi 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 N dalam beaker glass. Perbandingan berat sampel : larutan HCl adalah 1:10. Memanaskan larutan pada suhu ruangan dan pengadukan pada skala 5 selama 120 menit. Setelah 120 menit endapan dinetralkan dengan aquadest hingga pH netral dan disaring dengan kain saring kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Pada proses ini diharapkan kitin sudah terbentuk.

Proses Demineralisasi

Proses deasetilasi, dengan melarutkan sampel hasil proses demineralisasi dengan larutan NaOH pada konsentrasi 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 % (w/v) dalam beaker glass. Perbandingan kulit ulat hongkong : larutan NaOH adalah 1:15. Pada proses deasetilasi pertama, larutan tersebut dipanaskan pada suhu 80°C selama 120 menit sebagai patokan pada variasi suhu dan untuk mendapatkan konsentrasi optimum. Selanjutnya proses menggunakan variasi suhu pada 60, 70, 80, 90, 100 °C dengan konsentrasi optimum yang sudah didapatkan pada proses deasetilasi yang pertama. Setelah 120 menit endapan dinetralkan dengan aquadest hingga pH netral dan disaring dengan kain saring kemudian dikeringkan pada suhu ruangan.

Analisa Derajat Deasetilasi

Analisa Derajat Deasetilasi (DD) menggunakan metode FTIR :

Chitosan yang di hasilkan dapat di analisa % DD dengan metode garis Moore dan Robert dengan menggunakan persamaan dibawah ini :

$$DD = \frac{1-A_{3410}}{A_{1588}} \times \frac{1}{1.33}$$

Dimana nilai $A = \log (Po/P) = \text{Absorbansi}$

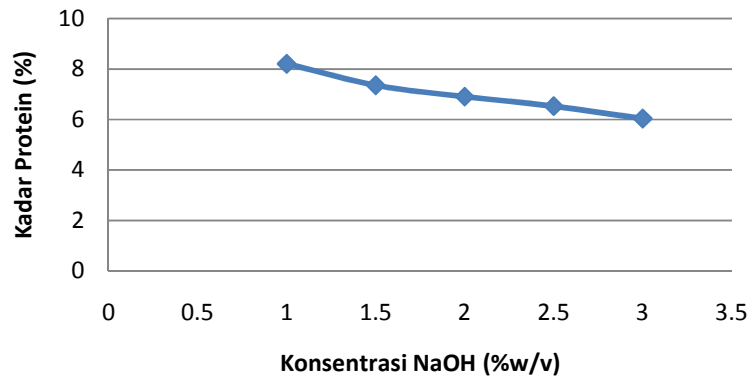
A_{3410} = Absorbansi pada panjang gelombang 3410 cm^{-1} untuk serapan gugus hidroksi/amin (-OH, -NH₂)

A_{1588} = Absorbansi pada panjang gelombang 1588 cm^{-1} untuk serapan gugus asetamida (CH₃COONH-)

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Deproteinisasi

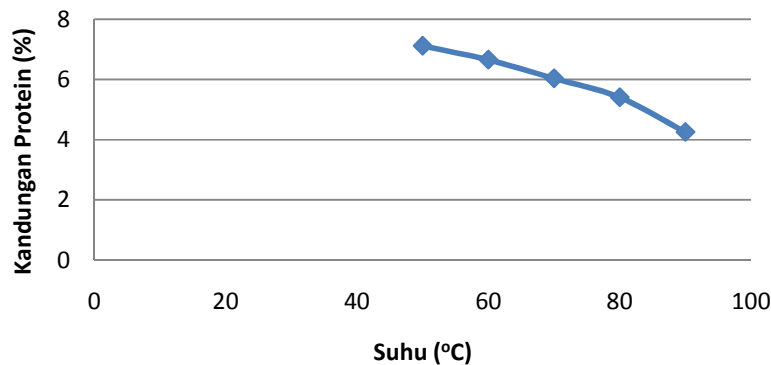
Pengaruh konsentrasi larutan NaOH terhadap hasil deproteinisasi



Grafik 1. Grafik Hubungan Konsentrasi Vs Kadar Protein

Pada variabel ini diperoleh hasil semakin tinggi konsentrasi NaOH maka kandungan protein semakin menurun. Proses deproteinisasi bertujuan untuk memutuskan ikatan antara kitin dan protein yang dapat dilakukan dengan menambahkan natrium hidroksida. Semakin besar konsentrasi NaOH maka protein yang terlepas semakin banyak hal ini dikarenakan semakin banyak NaOH maka semakin banyak pula protein yang terdegradasi dan membentuk natrium proteanat dengan rantai molekul yang lebih pendek dari sebelumnya yang bersifat larut dalam larutan. Pada proses ini optimasi diperoleh pada saat konsentrasi 3% dan menghasilkan kitin dengan kadar protein sebanyak 6,03%.

Pengaruh suhu terhadap hasil deproteinisasi



Grafik 2 Grafik Hubungan Suhu Vs Kadar Protein

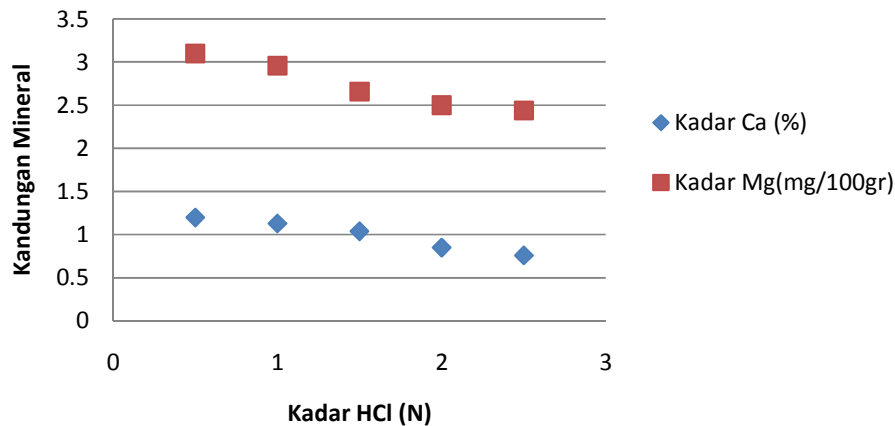
Pada variable ini diperoleh semakin besar suhu operasi maka semakin kecil kandungan protein yang terkandung didalam kitin. Hal ini dikarenakan semakin besar suhu yang digunakan maka kecepatan reaksi akan meningkat sesuai persamaan arhenius $k = Ae^{-E/RT}$ dimana semakin tinggi suhu maka reaksi akan berjalan

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)

semakin cepat dan semakin banyak natrium proteanat yang terbentuk. Pada variable ini kondisi optimum diperoleh pada saat suhu deprotenisasi 90°C dan menghasilkan kadar protein sebanyak 4,25%.

3.2. Demineralisasi

Pengaruh konsentrasi larutan HCl terhadap hasil demineralisasi

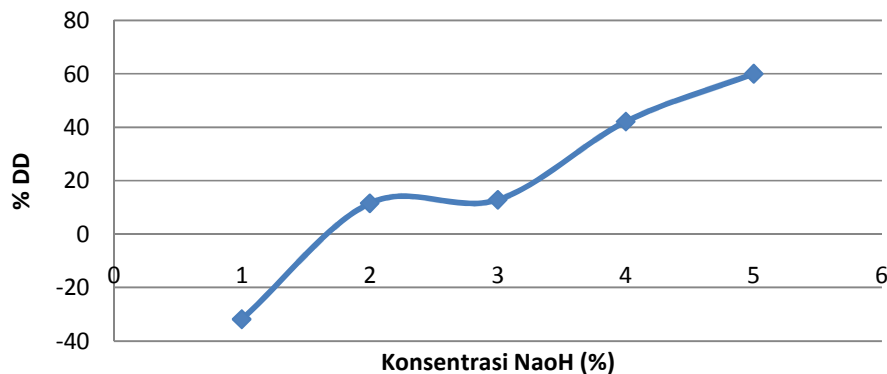


Grafik 3. Grafik Hubungan Konsentrasi HCl Vs Kadar Mineral

Pada proses deprotenisasi diperoleh kondisi optimum adalah dengan penambahan NaOH 3% dan suhu 90°C. Selanjutnya dilakukan proses demineralisasi untuk mengurangi kandungan mineral yang terdapat didalam kitin dengan menggunakan larutan asam klorida. Semakin besar konsentrasi HCl maka kandungan mineral semakin sedikit. Dari table dan grafik tersebut dapat dilihat bahwa konsentrasi HCl yang paling berpengaruh pada proses demineralisasi adalah pada konsentrasi 2,5 N dimana kandungan mineralnya paling sedikit yang berarti pada penambahan HCL 2,5N banyak mineral yang dihilangkan dari kitin.

3.3. Deasetilasi

Pengaruh konsentrasi larutan NaOH terhadap derajat deasetilasi



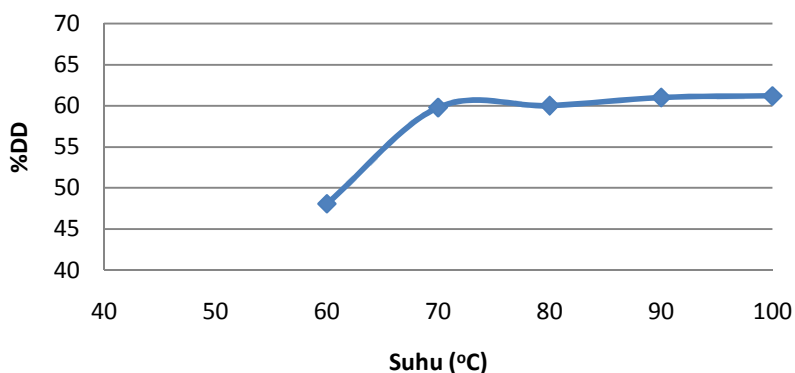
Grafik 4. Hubungan Konsentrasi NaoH vs % DD

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)



Berdasarkan grafik di atas dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi penambahan NaOH maka derajat deasetilasi semakin naik. Hal ini disebabkan semakin besar konsentrasi NaOH maka jumlah gugus asetil yang hilang semakin banyak. Konsentrasi NaOH semakin tinggi, akan menyumbangkan gugus - OH yang semakin banyak, sehingga gugus CH₃COO- yang tereliminasi juga akan semakin banyak dan menghasilkan suatu gugus amida pada molekul chitosan yang semakin banyak yang diindikasikan dengan kenaikan derajat deasetilasi. Sehingga kondisi optimum dengan variabel berubah konsentrasi NaOH dan variabel tetap 80°C adalah saat konsentrasi 5% (w/v). Pada penelitian selanjutnya, dilakukan pada variabel konstan konsentrasi 5% (w/v).

Pengaruh Suhu terhadap derajat deasetilasi



Grafik 5. Hubungan Suhu vs %DD

Berdasarkan grafik di atas dapat disimpulkan bahwa kenaikan temperature menghasilkan harga DD yang semakin tinggi. Semakin tinggi suhu maka akan meningkatkan kecepatan reaksi dalam deasetilasi molekul chitin menjadi chitosan. Hal ini disebabkan pada suhu yang semakin tinggi akan membuat ikatan antara sesama molekul menjadi semakin lemah dan molekul bergerak semakin cepat sehingga kecepatan reaksi dalam proses deasetilasi chitin akan berjalan semakin cepat. Proses pelepasan gugus asetil yang dipengaruhi oleh suhu ini sesuai dengan hubungan Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

dimana kecepatan reaksi akan bertambah dengan bertambahnya temperature. Kenaikan derajat deasetilasi yang optimum adalah pada suhu 100°C.

Interaksi Ketiga Variabel

Ketiga variabel sangat berpengaruh terhadap menurunnya rendemen dan peningkatan derajat deasetilasi pada pembuatan kitosan. Pada interaksi ketiga variabel ini, interaksi terbaik dicapai pada konsentrasi NaOH 3% dan suhu 90°C, konsentrasi HCl 2,5 N dan konsentrasi NaOH 5% pada suhu 100°C dengan derajat deasetilasi 61,2% dan rendemen kitosan sebesar 33,1 %.

KESIMPULAN

1. Kondisi optimum proses deprotenisasi adalah pada konsentrasi NaOH 3% w/v dan suhu 90°C selama 2 jam yang memberikan kandungan protein 4,25%.
2. Kondisi optimum proses demineralisasi adalah pada konsentrasi 2,5 N pada suhu kamar selama 2 jam yang memberikan kandungan Ca sebesar 0,76% dan Mg sebesar 2,44 mg/100gr.

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)



3. Kondisi optimum proses deasetilasi kitin menjadi kitosan adalah pada konsentrasi NaOH 5% w/v dan suhu 100°C selama 2 jam yang memberikan derajat deasetilasi sebesar 61,2%.

Ucapan Terima kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Ditjen DIKTI atas kontribusinya sebagai sumber dana melalui Program Kreativitas Mahasiswa dan kepada Laboratorium Pengolahan Limbah atas kontribusinya sebagai tempat penelitian ini.

Daftar Pustaka

- NUS, National University Singapore. 1998. *Mealworm Culture*. National University Singapore Extension Sheet. <http://www.Science.nus.edu.sg/research/fish/livefood/mealworm.html>
- Poerwadi, B. 2006. Jurnal: *Slow Release Pupuk Cair NPK dengan Membran Komposit Selulosa-Kitosan*. Malang: F-MIPA Universitas Brawijaya
- Rismana, E. 2003. *Serat Kitosan Mengikat Lemak*. Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Jakarta www.kompascybermedia/IPTEK
- Roberts, G.A.F., (1997). *Determination of the Degree of N-Acetylation of Chitin and Chitosan*. Di dalam R.A.A. Muzzarelli dan M.G. Peter (editor). *Chitin Handbook*. hal 127-132. European Chitin Soc., Grottamare
- Suhardi. 1993. *Khitin dan Khitosan*. Buku Monograf, Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi UGM. Yogyakarta. Sumeru

A
t
a
s

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: slamet_priyanto2010@yahoo.co.id)