

ISSN 1410 - 8720
Diterbitkan : Mei 2015



Perhimpunan Polimer Indonesia
(HPI)

PROSIDING

Seminar Nasional Polimer IX 2014

“Peranan Penelitian dan Industri Polimer dalam Mengurangi Ketergantungan Bahan Baku Polimer dan Kebutuhan Energi Nasional”

Hotel Prama Grand Preanger, Bandung
24 September 2014

DEWAN EDITOR:

Ketua: Dr. Ir. Myrtha Karina Sancoyorini, M.Agr. (LIPI)

Anggota: Prof. Dr. Cynthia L. Radiman (ITB)

Prof. Dr. I Made Arcana (ITB)

Dr. Sunit Hendrana (LIPI)

Dr. M. Chalid (UI)

Dr. Hermawan Judawisastra (ITB)

Dr. Chandra Liza (BPPT)

Dr. Yenny Meliana (LIPI)

Diterbitkan oleh:

PERHIMPUNAN POLIMER INDONESIA (HPI)

Didukung oleh:



Sponsor:



PROSIDING

SIMPOSIUM NASIONAL POLIMER IX 2014

*“Peranan Penelitian dan Industri Polimer dalam Mengurangi Ketergantungan
Bahan Baku Polimer dan Kebutuhan Energi Nasional”*

24 September 2014

Hotel Prama Grand Preanger, Bandung

Prosiding

Simposium Nasional Polimer IX 2014

ISSN : 1410 – 8720

Hak cipta © 2015 oleh Perhimpunan Polimer Indonesia (HPI)

Prosiding Simposium Nasional Polimer IX 2014

Dewan Editor :

Dr. Ir. Myrtha Karina Sancoyorini, M.Agr. (LIPI)
Prof. Dr. Cynthia L. Radiman (ITB)
Prof. Dr. I. Made Arcana (ITB)
Dr. Sunit Hendrana (LIPI)
Dr. M. Chalid (UI)
Dr. Hermawan Judawisastra (ITB)
Dr. Chandra Liza (BPPT)
Dr. Yenny Meliana (LIPI)

Technical Editing : Indriyati, M.Eng. (LIPI)

Diterbitkan oleh :

Perhimpunan Polimer Indonesia (HPI)

Sekretariat: Pusat Penelitian Kimia – LIPI

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314

Telp. (021) 7560929 Fax. (021) 7560929

E-mail : secretariat@hpi-polimer.org

Website : <http://hpi-polimer.org>

Prosiding

Simposium Nasional Polimer IX 2014

ISSN : 1410 – 8720

Hak cipta © 2015 oleh Perhimpunan Polimer Indonesia (HPI)

Prosiding Simposium Nasional Polimer IX 2014

Dewan Editor :

Dr. Ir. Myrtha Karina Sancoyorini, M.Agr. (LIPI)

Prof. Dr. Cynthia L. Radiman (ITB)

Prof. Dr. I. Made Arcana (ITB)

Dr. Sunit Hendrana (LIPI)

Dr. M. Chalid (UI)

Dr. Hermawan Judawisastra (ITB)

Dr. Chandra Liza (BPPT)

Dr. Yenny Meliana (LIPI)

Technical Editing : Indriyati, M.Eng. (LIPI)

Diterbitkan oleh :

Perhimpunan Polimer Indonesia (HPI)

Sekretariat: Pusat Penelitian Kimia – LIPI

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314

Telp. (021) 7560929 Fax. (021) 7560929

E-mail : secretariat@hpi-polimer.org

Website : <http://hpi-polimer.org>

Daftar Isi

Daftar Isi	iii
Dewan Editor SNP IX-2014	vi
Kata Pengantar	vii
Susunan Panitia	viii
SINTESIS DAN REAKSI POLIMER	
Pengaruh Konsentrasi Inisiator dan Komposisi <i>Styrene</i> dan <i>Maleic Anhydride</i> terhadap Berat Molekul pada Sintesis Kopolimer <i>Poly (Styrene-Maleic Anhydride)</i> (<i>Bambang Afrinaldi dan Jayatin</i>)	1
Sintesis Monomer 9-Metil Dekenoat dari Minyak Nabati dengan Metode Metatesis Menggunakan Katalis Grubbs II (<i>Desnelli, D.Mujahidin, Y. Permana, C.L. Radiman</i>)	2
Sintesis Nanozeolit Alam dengan Metode <i>Ball Milling</i> (<i>Makmur Sirait, Nurdin Bukit, Uster Simarmata</i>)	9
Sintesis Poli N-Isopropilakrilamida (PNIPA)/Poli Tyrosin (PTYR) <i>Interpenetrating Polymer Networks</i> (IPNs) Bertanda Iodium-125 (<i>Indra Saptiama, Herlina, Endang Sarmini, Karyadi, Abidin, Triani Widyaningrum, Rohadi Awaludin</i>)	10
Sintesis Hidrogel Kopolimer Pati Iles-Iles dengan Asam Akilat, Akrilamida dan Metilenabisakrilamida sebagai Pembunuh Tanah (<i>Achmad Sjaifullah, Sugeng Winarso, Agung Budi Santoso</i>)	11
Pembuatan Polioliol Berbasis Komponen Minyak Sawit sebagai Bahan Baku Busa Poliuretan (<i>Evi Triwulandari, Nuri Astrini, Agus Haryono</i>)	12
PEMROSESAN POLIMER DAN KOMPOSIT	
Pengolahan Bentonit Alam menjadi Nanopartikel sebagai Filler pada Termoplastik HDPE (<i>Nurdin Bukit, Eva Marlina Ginting, M. H. Harahap</i>)	13
<i>Acrylic</i> sebagai <i>Compatibilizer Agent</i> pada Plastik Pati Tapioka/Lateks Karet Alam (<i>Mardiyati dan Steven</i>)	14
Pengaruh Jenis <i>Delimiting Agent</i> dan Kecepatan Pengadukan pada Proses Penghilangan Kapur Kulit <i>Liming</i> Ikan Tuna (<i>Ono Suparno dan Dimas Hendryanto</i>)	15

Natrium Borat Sebagai Aditif Pengikat Silang pada Bioplastik Pati Tapioka/PVA (<i>Muhammad Wira Baskoro, Mardiyati, Steven</i>)	23
Stabilitas Karet Viskositas Mantap (<i>CV Rubber</i>) Berbahan <i>Hidrazine</i> Selama Penyimpanan (<i>Afrizal Vachlepi, Didin Suwardin, Mili Purbaya, Sherly Hanifarianty</i>)	32
Pengaruh Variasi Waktu Alkalisasi dan Konsentrasi Asam terhadap Karakteristik <i>Microcrystalline Cellulose</i> (MCC) Bambu Apus (<i>Gigantochloa apus</i>) (<i>R.R. Rizkiansyah, M.L. Sunoto, Mardiyati, Steven</i>)	33
Pengaruh TiO ₂ pada Sifat Mekanis dan Biodegradasi Kopolimer Tapioka-Polimetil Metakrilat-Karet Alam (<i>Sudradjat Iskandar</i>)	34
Pengolahan Abu Boiler Kelapa Sawit Menjadi Nanopartikel Sebagai Bahan Pengisi Termoplastik HDPE (<i>Eva Marlina Ginting, Basuki Wirjosentono, Nurdin Bukit, Harry Agusnar</i>)	42
Pengaruh Komposisi <i>Nanoclay</i> terhadap <i>d-spacing</i> antar Lapisan Nanokomposit <i>Nanoclay</i> Polistirena (<i>Jayatin, Saeful Rohman</i>)	43
Sifat Mekanik Membran Berbasis Paduan Kitosan Suksinat-Kitosan Terinsersi Litium (<i>L.O.A.N. Ramadhan, S.H. Sabarwati, Amiruddin, Harniati, Susanti</i>)	50
Pengaruh Kalsium Hidroksida dan Suhu pada Proses Pengapuran Kulit Ikan Tuna (<i>Ono Suparno dan Rinata Yudhatama</i>)	51
Pengaruh Parameter Sonikasi terhadap Rendemen Kitosan Terdegradasi dan Optimasinya dengan <i>Response Surface Methodology</i> (<i>Emma Savitri, Sumarno, Achmad Roesyadi</i>)	61
Pembuatan Mikrokrystalin Selulosa Rotan Manau serta Karakterisasinya (<i>Steven, Mardiyati, R. Suratman</i>)	72
Pembuatan Nanokertas Selulosa Bakteri dengan Penambahan <i>Pulp</i> yang Diisolasi dari Kulit Jeruk secara <i>In situ</i> (<i>Yugia Muis, R. Bulan, Darwin Y. Nasution, S. Aisyah, Saharman Gea</i>)	73
<i>Coating</i> Mikrokomposit Polimer sebagai Insulasi Panas dan Pencegah Korosi pada Peralatan Logam (<i>Fitri Ayu Radini, A. Zainal Abidin, H. Santoso, R. Sujarwadi, S. Johan Nasiri, Chandra Liza</i>)	74
Ekstraksi Serat Selulosa Kulit Jagung sebagai Bahan Baku Benang Tekstil (<i>Fathimah Azzahro, Mardiyati, Steven</i>)	86

Dewan Editor SNP IX-2014

Dr. Ir. Myrtha Karina Sancoyorini, M.Agr. (LIPI)
Prof. Dr. Cynthia L. Radiman (ITB)
Prof. Dr. I Made Arcana (ITB)
Dr. Sunit Hendrana (LIPI)
Dr. M. Chalid (UI)
Dr. Hermawan Judawisastra (ITB)
Dr. Chandra Liza (BPPT)
Dr. Yenny Meliana (LIPI)

Kata Pengantar

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Rasa syukur kami panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga Prosiding Simposium Nasional Polimer IX 2014, dengan tema "***Peranan Penelitian dan Industri Polimer dalam Mengurangi Ketergantungan Bahan Baku Polimer dan Kebutuhan Energi Nasional***", dapat diselesaikan. Prosiding ini merupakan kumpulan makalah yang telah dipresentasikan selama Simposium pada tanggal 24 September 2014 di Hotel Prama Grand Preanger, Bandung.

Simposium ini merupakan sarana diseminasi dan diskusi dalam rangka mencari solusi permasalahan yang dihadapi masyarakat dan industri di Indonesia dalam pemanfaatan dan penerapan hasil-hasil penelitian. Hal ini juga merupakan upaya untuk menghubungkan masyarakat dan dunia industri sebagai pemakai Iptek dengan para peneliti di lembaga penelitian dan perguruan tinggi. Simposium ini dihadiri oleh lebih dari 100 orang yang terdiri atas Peneliti, Mahasiswa, Dosen, serta praktisi industri dari berbagai daerah di Indonesia. Makalah yang diterima telah melalui proses *review* dan diklasifikasikan dalam 5 topik: (1) Sintesis dan Reaksi Polimer, (2) Pemrosesan Polimer dan Komposit, (3) Modifikasi Polimer, (4) Polimer Fungsional, dan (5) Polimer Energi dan Lingkungan.

Keberhasilan penyelenggaraan Simposium ini tidak terlepas dari dukungan dan bantuan dari berbagai pihak mulai dari rencana penyelenggaraan Simposium hingga penerbitan Prosiding ini. Oleh karena itu, Panitia mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak atas kerjasama yang telah terbangun selama ini.

Semoga penerbitan Prosiding ini dapat menjadi sarana untuk meningkatkan hasil penelitian dan kerjasama ilmiah yang berkualitas di bidang Polimer dalam mendukung riset nasional di Indonesia.

Ketua Panitia Simposium Nasional Polimer IX 2014
Perhimpunan Polimer Indonesia (HPI)

Dr. Rike Yudianti

Susunan Panitia Simposium Nasional Polimer IX 2014

- Pengarah** : Prof. Dr. Cynthia L. Radiman (ITB)
Prof. Dr. Suminar S. Achmadi (IPB)
Prof. Dr. I Made Arcana (ITB)
Dr. A. Zainal Abidin (ITB)
Dr. Sunit Hendrana (LIPI)
Drs. Sudirman, M.Si., APU (BATAN)
Ir. Nursyamsu Bahar, MSc. (BBPK Kemenperin)
Ir. Lies A. Wisojodharmo (BPPT)
- Ketua** : Dr. Rike Yudianti (LIPI)
- Sekretariat** : Yuyun Irmawati, S.Si. (LIPI)
Indriyati, M.Eng. (LIPI)
Elsy Rahimi Chaldun, M.T. (LIPI)
Arie Listyarini, M.Si. (BBKK Kemenperin)
- Bendahara** : Nuri Astrini, B.Sc. (LIPI)
- Seksi Makalah/Prosiding** : Dr. Ir. Myrtha Karina, M.Agr. (LIPI)
Dr. Edy Giri Rachman Putra (BATAN)
Prof. Dr. I Made Arcana (ITB)
Dr-Eng. Eniya Listyani Dewi (BPPT)
Dr. M. Chalid (UI)
- Seksi Acara** : Anung Syampurwadi, S.Mat. (LIPI)
Evi Triwulandari, M.Si. (LIPI)
Sonny Kurnia Wirawan, S.Si. (BPPK Kemenperin)
Dr. Yenny Meliana (LIPI)
- Seksi Dokumentasi** : Muhammad Ghozali, M.T. (LIPI)
- Seksi Perlengkapan** : Anung Syampurwadi, S.Mat. (LIPI)
- Seksi Awards** : Dra. Tita Puspitasari, M.Si. (BATAN)
Dr. Ir. Myrtha Karina, M.Agr. (LIPI)

Halaman ini sengaja dikosongkan

**PENGARUH PARAMETER SONIKASI TERHADAP RENDEMEN KITOSAN
TERDEGRADASI DAN OPTIMASINYA DENGAN *RESPONSE SURFACE
METHODOLOGY***

Emma Savitri, Sumarno, Achmad Roesyadi

*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, 60111*

Telp : (031) 5946240/5922934, Fax : (031) 5999282

E-mail : savitri_ma@yahoo.com

ABSTRAK

**PENGARUH PARAMETER SONIKASI TERHADAP RENDEMEN KITOSAN
TERDEGRADASI DAN OPTIMASINYA DENGAN *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY*.**

Penelitian ini bertujuan mengoptimasi perolehan hasil kitosan terdegradasi terlarut dan tidak terlarut menggunakan proses sonikasi. Proses dilakukan dengan tiga variabel yaitu suhu, waktu sonikasi, dan konsentrasi asam asetat yang dievaluasi menggunakan *Central Composite Design* (CCD) dan dioptimasi secara statistik menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). Hasil optimasi RSM menghasilkan persamaan sebagai berikut :

$$Y_{\text{kitosan terlarut}} = 44,6772 + 0,111662X_1 + 2,18441X_2 + 1,93378X_3 - 1,07158X_1^2 - 0,7357X_2^2 - 1,15643X_3^2 + 0,971250X_1X_2 - 2,72625X_1X_3 - 5,19625 X_2X_3$$

$$Y_{\text{kitosan tak larut}} = 49,6606 - 0,188779X_1 - 1,20235X_2 + 0,216473X_3 - 0,338951X_1^2 - 0,655381X_2^2 + 0,389369X_3^2 - 1,88125X_1X_2 - 0,523750X_1X_3 + 0,72625 X_2X_3$$

Dengan RSM, diperoleh rendemen kitosan terlarut optimum sebesar 55 % dengan parameter sonikasi pada suhu sonikasi 40°C, waktu sonikasi 30 menit dan konsentrasi asam asetat 1.17 % v/v. Terjadi perubahan derajat kristalinitas dan deasetilasi karena proses sonikasi.

Kata kunci: kitosan, sonikasi, *response surface methodology*, *central composite design*

ABSTRACT

THE EFFECT OF SONICATION PARAMETERS ON THE DEGRADED CHITOSAN YIELD AND ITS OPTIMIZATION WITH *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY*.

The research concerned on the optimizing degraded chitosan yield of both soluble and non-soluble chitosan using sonication process. The process depended on three variables such as sonication temperature, time, and acetic acid concentration. The interaction between yield and the process variables were evaluated using Central Composite Design (CCD) and statistically optimized using Response Surface Methodology (RSM). The optimization equation of RSM were

$$Y_{\text{dissolved kitosan}} = 44,6772 + 0,111662X_1 + 2,18441X_2 + 1,93378X_3 - 1,07158X_1^2 - 0,7357X_2^2 - 1,15643X_3^2 + 0,971250X_1X_2 - 2,72625X_1X_3 - 5,19625 X_2X_3$$

$$Y_{\text{non-dissolved kitosan}} = 49,6606 - 0,188779X_1 - 1,20235X_2 + 0,216473X_3 - 0,338951X_1^2 - 0,655381X_2^2 + 0,389369X_3^2 - 1,88125X_1X_2 - 0,523750X_1X_3 + 0,72625 X_2X_3$$

By RSM, the optimum yield of soluble chitosan was 55% at sonication temperature of 40 ° C, sonication time of 30 mins, and concentration of acetic acid of 1.17% v/v. The changes in degree of crystallinity and deacetylation were occurred because of sonication process.

Keywords: *chitosan, sonication, response surface methodology, central composite design*

PENDAHULUAN

Degradasi kitosan biasanya dilakukan untuk memperoleh kitosan dengan berat molekul rendah, oligomer kitosan maupun glukosamin. Produk turunan kitosan ini banyak digunakan dalam aplikasi medis dan farmasi karena kelebihan yang dimilikinya seperti kelarutan yang baik dan

memiliki ikatan yang kuat terhadap permukaan bermuatan negatif sehingga banyak bermanfaat pada bidang – bidang yang terkait dengan aktivitas biologis [1] terutama aktivitas anti jamur [2], anti bakteri [3-6], dan anti tumor [7-9].

Degradasi ikatan glikosidik dari kitosan dengan berbagai metode telah menghasilkan oligokitosan dengan berbagai variasi derajat polimerisasi, glukosamin, dan N-asetil glukosamin. Metode kimia dan enzimatis banyak digunakan untuk menghasilkan oligokitosan. Meskipun hidrolisis kimiawi sering dilakukan pada skala industri tetapi hidrolisis ini mempunyai kelemahan antara lain dihasilkannya produk samping yang beracun, menimbulkan polusi lingkungan, hasil produksi oligokitosan rendah, dan jumlah d-glukosamin tinggi. Proses enzimatis biasanya lebih mudah dalam pengoperasiannya, tetapi secara ekonomis tidak menguntungkan dibandingkan dengan proses hidrolisis kimiawi [1]. Salah satu usaha yang dapat dilakukan untuk meminimalisasi kelemahan dari proses kimiawi dengan melakukan proses sonikasi. Proses sonikasi merupakan teknologi yang ramah lingkungan dan efektif dalam proses degradasi jika dikombinasikan dengan penambahan sedikit asam [10].

Radiasi sonikasi intensitas tinggi dapat digunakan untuk memecah kitosan. Parameter yang berpengaruh pada proses ini antara lain daya, waktu, suhu sonikasi, konsentrasi kitosan, dan derajat asetilasi dari kitosan [10-11]. Penelitian sebelumnya [12] menunjukkan bahwa kitosan yang didegradasi dengan sonikasi akan mengalami depolimerisasi lebih cepat pada larutan encer dan suhu rendah. Degradasi juga meningkat seiring dengan peningkatan waktu sonikasi. Derajat deasetilasi (DD) kitosan juga mempengaruhi kecepatan degradasi kitosan, meskipun terjadi perbedaan hasil antara beberapa peneliti [13]. Hasil studi lain menunjukkan bahwa proses sonikasi dapat menurunkan DD kitosan jika DD awal < 90 % dan tidak mempengaruhi DD (perubahan tidak lebih dari 2 %) jika DD > 90 % kecuali untuk waktu sonikasi yang singkat [14].

Berdasarkan hasil-hasil penelitian sebelumnya diketahui bahwa banyak faktor sonikasi seperti suhu, waktu, konsentrasi kitosan, amplitudo, berat molekul awal, dan derajat deasetilasi kitosan berpengaruh terhadap degradasi kitosan. Faktor – faktor tersebut banyak dipelajari secara terpisah dan tidak melihat interaksi antara faktor-faktor yang berpengaruh. Untuk itu perlu dilakukan upaya untuk mengoptimasi faktor – faktor yang berpengaruh terhadap rendemen hasil degradasi serta melihat interaksi antara faktor – faktor tersebut. *Response Surface Methodology* merupakan teknik matematis dan statistik yang dapat digunakan untuk mengevaluasi interaksi antara beberapa faktor proses yang signifikan dan mengoptimasikannya dengan jumlah eksperimen yang tidak terlalu banyak [15]. Dalam penelitian ini akan dianalisis faktor – faktor yang berpengaruh seperti suhu, waktu sonikasi serta konsentrasi asam asetat yang digunakan terhadap nilai rendemen dari produk degradasi kitosan yaitu hasil tak terlarut atau kitosan berat molekul

rendah dan hasil terlarut yaitu oligomer dan monomer dari kitosan menggunakan metode *Response Surface Methodology*.

METODOLOGI

Bahan

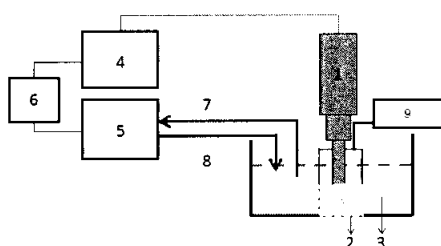
Kitosan yang digunakan merupakan kitosan untuk keperluan medis yang diperoleh dari PT Biotech Surindo (Cirebon, Indonesia). Kitosan memiliki berat molekul 3.783 kDa; derajat kristalinitas 19,16 % dan derajat deasetilasi 80 %. Asam asetat dan natrium hidroksida yang digunakan berasal dari *Merck*, Jerman.

Metode

Sonikator yang digunakan merupakan *High Intensity Ultrasonic Processor VCX 500* Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz) yang dilengkapi dengan *probe transducer Titanium Alloy*. Konverter *piezoelectric* terbuat dari kristal timbal zirconat titanat. Ujung dari probe berdiameter 1,3 cm dan tercelup 1 cm dari dasar reaktor. Rangkaian alat sonikasi dapat dilihat seperti Gambar 1.

Kitosan dalam larutan asam asetat konsentrasi tertentu dan perbandingan 2 : 200 (b/v) dimasukkan ke dalam reaktor *stainless steel* kapasitas 400 mL. Reaktor dimasukkan ke dalam bak air yang telah diatur suhunya dan sonikasi dijalankan selama waktu yang telah ditetapkan. Setelah sonikasi selesai, proses dihentikan dan campuran dalam reaktor dikeluarkan dan ditambahkan larutan encer NaOH untuk memisahkan produknya. Produk yang dihasilkan berupa campuran kitosan dengan berat molekul rendah dan produk terlarut berupa oligomer dan monomer (glukosamin). Hasil kitosan dihitung berdasarkan persamaan (1).

$$\% \text{ hasil} = \frac{\text{massa kitosan terlarut/tidak terlarut setelah proses sonikasi}}{\text{massa kitosan dalam pelarut mula-mula}} \times 100 \% \quad (1)$$



Gambar 1. Skema peralatan sonikasi

1. Probe sonikator; 2. Reaktor; 3. Bak Air; 4. *Sonicator Processor*; 5. *Water Bath*; 6. Sumber Listrik; 7. Pipa Masuk *Water Bath*; 8. Pipa Keluar *Water Bath*; 9. Kondensor

Response Surface Methodology (RSM) - CCD

Central Composite Design (CCD) dari eksperimen diformulasikan untuk menginvestigasi 3 parameter yang berpengaruh terhadap hasil kitosan setelah proses sonikasi. Parameter dirancang menurut nilai *orthogonal* dari CCD (Tabel 1). Eksperimen dengan 3 tingkat faktorial dengan 6 titik pusat dan 6 titik bintang (*star point*) di desain menggunakan *Minitab Release 14* dan kualitas model didasarkan pada *Design of Experiment* (DOE) *Response Surface*. Respon variabel ($Y_{\text{kitosan terlarut}}$ dan $Y_{\text{Kitosan tidak terlarut}}$) didekati dengan persamaan polinomial orde 2 seperti persamaan berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

dengan Y adalah prediksi respon, β_0 adalah konstanta, X_1 sampai dengan X_3 adalah variabel masukan, β_1 sampai dengan β_3 adalah koefisien linier, β_{12} sampai dengan β_{23} adalah koefisien interaksi orde 2 dan β_{11} sampai dengan β_{33} adalah koefisien kuadrat. Nilai sebenarnya dari tingkat terkode untuk parameter berbeda : Suhu sonikasi (X_1), waktu sonikasi (X_2) dan konsentrasi asam (X_3) dicantumkan dalam Tabel 1 dan pengaruhnya pada hasil kitosan terlarut/tidak terlarut dinyatakan sebagai Y, respon variabel, yang dipelajari.

Tabel 1. Nilai Kode untuk 3 Variabel yang Digunakan pada Penelitian

Kode	Variabel	-1,682	-1	0	1	1,682
X_1	suhu	33	40	50	60	67
X_2	waktu	6	30	65	100	124
X_3	konsentrasi	0,33	0,5	0,75	1	1,17

Range percobaan yang dilakukan ini berdasarkan data penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dengan suhu sonikasi 40 – 60 °C, waktu sonikasi 30 – 120 menit, dan konsentrasi 0,3 – 1 % v/v [16].

Analisis *Fourier Transform Infra Red Spectrometer* (FT-IR)

FTIR 8400S Shimadzu, Jepang digunakan untuk menentukan derajat deasetilasi dari kitosan setelah didegradasi dengan teknik pelet KBr. Pengukuran dilakukan dalam *range* 400 – 4000 cm^{-1} . Semua spektra diukur pada suhu lingkungan dengan resolusi 4 cm^{-1} untuk 45 *scann*. Baxter dkk. [17] menggunakan persamaan (2) untuk menentukan derajat deasetilasi dari kitosan terdegradasi

$$DD = 1 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 115 \quad (2)$$

dengan DD adalah derajat deasetilasi, A_{1655} adalah absorbansi pada 1655 cm^{-1} dan A_{3450} adalah absorbansi pada 3450 cm^{-1}

Analisis *X-Ray Diffraction*

Pengukuran *X-ray diffraction* (XRD) dilakukan menggunakan PANalytical PW 3373/00 X'Pert *X-ray diffractometer*, Belanda, dengan $\text{CuK}\alpha$ 1,54 Å pada 40 kV dan 30 mA. Intensitas relatif dicatat dengan *range* 2θ antara 0 – 90°. Derajat kristalinitas dihitung sebagai perbandingan integral intensitas puncak dari daerah kristalin terhadap integral intensitas dari total puncak sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sistem analisis dilakukan menggunakan *Central Composite Design Analysis* (CCD). Optimasi CCD 3 (tiga) variabel bebas dilakukan menggunakan 20 percobaan dengan 6 percobaan pada titik sentral. Analisis *multiple* regresi linier menggunakan persamaan polinomial orde dua menghasilkan persamaan sebagai berikut :

$$Y_{\text{kitosan terlarut}} = 44,6772 + 0,111662X_1 + 2,18441X_2 + 1,93378X_3 - 1,07158X_1^2 - 0,7357X_2^2 - 1,15643X_3^2 + 0,971250X_1X_2 - 2,72625X_1X_3 - 5,19625 X_2X_3 \quad (3)$$

$$Y_{\text{kitosan tak larut}} = 49,6606 - 0,188779X_1 - 1,20235X_2 + 0,216473X_3 - 0,338951X_1^2 - 0,655381X_2^2 + 0,389369X_3^2 - 1,88125X_1X_2 - 0,523750X_1X_3 + 0,72625 X_2X_3 \quad (4)$$

dengan $Y_{\text{kitosan terlarut}}$ dan $Y_{\text{kitosan tak larut}}$ merupakan respon variabel dari X_1 , X_2 , dan X_3 (merupakan efek linear dari variabel bebas), X_1X_2 , X_1X_3 , dan X_2X_3 (merupakan komponen interaksi antar variabel) dan X_1^2 , X_2^2 dan X_3^2 (merupakan komponen kuadrat dari variabel).

Ketepatan dari persamaan regresi dapat diukur melalui koefisien determinasi (R^2). Untuk respon $Y_{\text{kitosan terlarut}}$ nilai R^2 sebesar 0,952 and R^2 (*adjusted*) 0,908 menunjukkan bahwa model dapat memprediksi secara signifikan respon dan menjelaskan 91 % dari data, sedangkan untuk respon $Y_{\text{kitosan tak larut}}$ nilai R^2 sebesar 0,923 and R^2 (*adjusted*) 0,853 menunjukkan bahwa model dapat

memprediksi secara signifikan respon dan menjelaskan 85 % dari data. Tabel ANOVA ditampilkan pada Tabel 2.

Nilai p regresi terhitung ($p = 0,000$) untuk $Y_{\text{kitosan terlarut}}$ menunjukkan bahwa model sangat signifikan. Dari tabel terlihat bahwa koefisien pengaruh kuadrat ($p = 0,017$), linier ($p = 0,000$) dan interaksi ($p = 0,000$) bernilai signifikan. Nilai probabilitas (p) lebih rendah ($p < 0,05$) merupakan batas nilai signifikan. Koefisien dari respon yaitu X_2 , X_3 , X_1^2 , X_3^2 , X_1X_3 , dan X_2X_3 , merupakan nilai yang signifikan dari model ini ($p < 0,05$). Nilai p regresi terhitung ($p = 0,000$) untuk $Y_{\text{kitosan tak larut}}$ menunjukkan bahwa model sangat signifikan. Untuk persamaan ini nilai p dari komponen linier, kuadrat dan interaksi masing – masing sebesar 0,001; 0,011 dan 0,000. Nilai ini menunjukkan nilai yang signifikan. Koefisien dari respon X_2 , X_2^2 , X_1X_2 , dan X_2X_3 memberikan nilai yang signifikan pada model ini ($p < 0,05$).

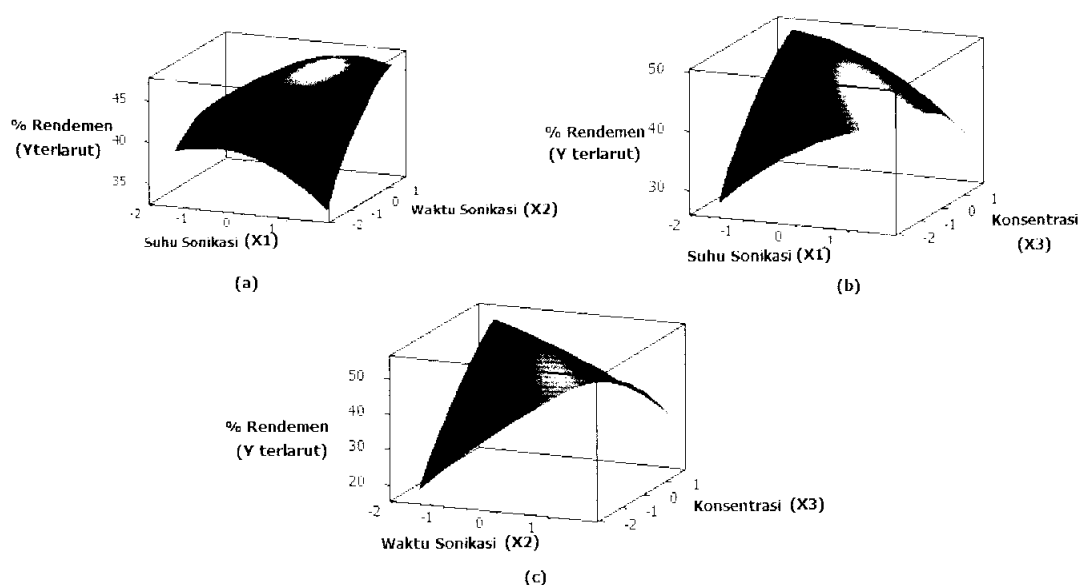
Tabel 2. Tabel ANOVA untuk Fungsi Respon Permukaan pada Hasil Proses Sonikasi Kitosan

Sumber	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Regresi $Y_{\text{kito terlarut}}$	9	436,207	436,207	48,4675	21,87	0,000
<i>Linear</i>	3	116,406	116,406	38,8019	17,51	0,000
Kuadrat	3	36,787	36,787	12,2624	5,53	0,017
Interaksi	3	283,14	283,14	94,3381	42,57	0,000
<i>Residual Error</i>	10	22,160	22,160	2,2160		
Total	19	458,367				
Regresi $Y_{\text{kito tidak larut}}$	9	66,248	66,248	7,3609	13,25	0,000
<i>Linear</i>	3	20,870	20,870	6,9655	12,52	0,001
Kuadrat	3	10,651	10,651	3,5504	6,39	0,011
Interaksi	3	34,727	34,727	11,5756	20,83	0,000
<i>Residual Error</i>	10	5,557	5,557	0,5557		
Total	19	71,805				

DF, *degree of freedom*; Seq SS, *sequential sum of squares*; Adj SS, *adjusted sum of squares*; F, Fischer's test; p, *probability value*

Plot respon permukaan tiga dimensi untuk hasil kitosan terlarut ditunjukkan pada Gambar 2, sedangkan untuk plot respon untuk hasil kitosan tidak terlarut ditampilkan pada Gambar 3. Dari

respon permukaan diindikasikan adanya pengaruh dari variabel – variabel yang dipelajari terhadap hasil proses yaitu untuk kitosan yang terlarut dan hasil kitosan tidak terlarut. Dari Gambar 2a dan 2b terlihat bahwa waktu sonikasi serta konsentrasi asam pada *range* percobaan memberikan profil respon hasil kitosan terlarut yang berbeda pada suhu sonikasi sama. Pada waktu sonikasi yang lama, hasil kitosan terlarut akan meningkat ketika sonikasi dilakukan pada suhu lebih tinggi karena dengan peningkatan suhu dan waktu sonikasi kemungkinan jumlah ion hidrogen yang terbentuk selama kavitasi akan makin banyak dan kitosan terdegradasi akan makin banyak. Hal ini agak berbeda ketika dilakukan pada waktu sonikasi yang sangat singkat, pada kondisi ini suhu sonikasi yang rendah memberikan nilai hasil kitosan terlarut yang lebih tinggi meskipun perbedaannya tidak signifikan. Pada Gambar 2c terlihat pula bahwa konsentrasi asam yang rendah

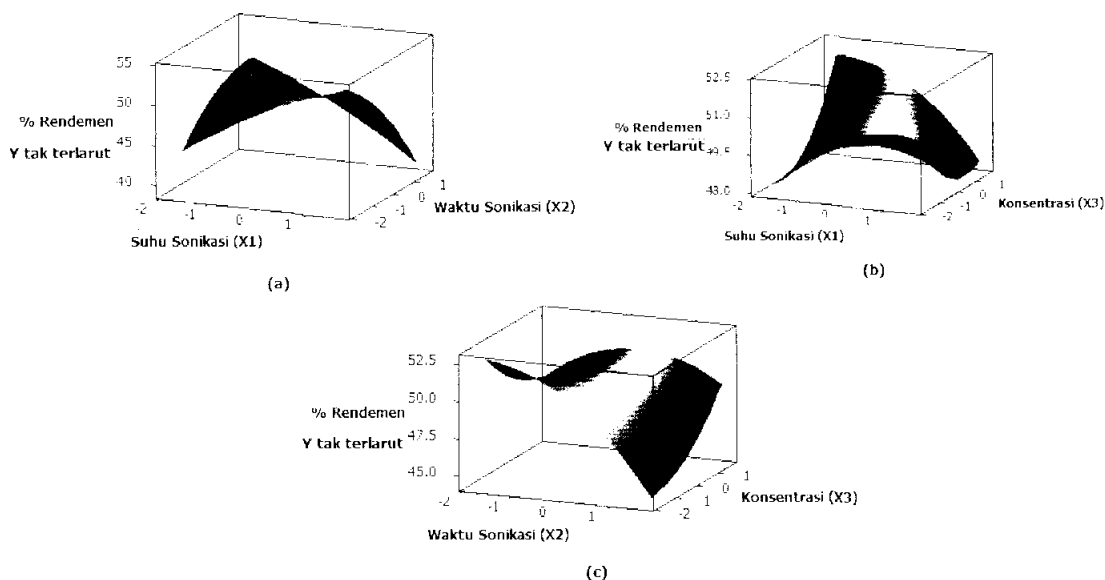


Gambar 2. Plot Respon Permukaan untuk Hasil Kitosan Terlarut sebagai fungsi dari a) Suhu dan Waktu Sonikasi; b) Suhu Sonikasi dan Konsentrasi Asam Asetat; c) Waktu Sonikasi dan Konsentrasi Asam Asetat

memberikan respon hasil kitosan terlarut yang cenderung meningkat pada waktu sonikasi yang lama, sedangkan hasil kitosan terlarut akan cenderung menurun ketika sonikasi dilakukan pada konsentrasi asam yang tinggi meskipun waktu sonikasi semakin panjang. Ketika sonikasi dilakukan pada konsentrasi asam yang rendah maka campuran kitosan merupakan campuran heterogen yaitu kitosan tidak larut sempurna. Dengan makin lamanya waktu sonikasi dan dengan terbentuknya ion H^+ yang membantu kelarutan kitosan jumlah kitosan yang terdegradasi meningkat seiring dengan makin panjangnya waktu sonikasi. Pada konsentrasi asam yang tinggi dan campuran kitosan telah

merupakan larutan yang homogen dari awal proses sonikasi, akan terjadi kemungkinan hilangnya produk kitosan terlarut karena degradasi lanjut dan perubahan fasa.

Meskipun optimasi dilakukan hanya pada persamaan respon untuk hasil dari kitosan terlarut, tetapi profil respon hasil dari kitosan tidak terlarut juga ditampilkan untuk validasi hasil kitosan terlarut. Dari respon permukaan diindikasikan adanya pengaruh dari variabel – variabel yang dipelajari terhadap hasil kitosan tidak terlarut (Gambar 3). Profil respon yang diperoleh untuk hasil kitosan tidak terlarut terlihat berbeda dari profil respon hasil kitosan terlarut. Dari Gambar 3a terlihat bahwa hasil kitosan tidak terlarut akan lebih rendah jika dilakukan pada sonikasi suhu tinggi dalam waktu sonikasi yang sama, meskipun nilai hasil untuk waktu sonikasi yang lama menghasilkan nilai hasil kitosan tidak terlarut yang lebih rendah. Hal ini sesuai dengan hasil plot dari hasil kitosan terlarut (Gambar 2a) yang merupakan kebalikan dari respon ini. Dengan rendahnya nilai hasil kitosan tidak terlarut maka hasil kitosan terlarut tinggi pada suhu sonikasi tinggi dan waktu sonikasi lebih lama. Profil Gambar 3b menunjukkan bahwa konsentrasi asam yang rendah akan memberikan respon hasil kitosan tidak terlarut cenderung meningkat pada suhu sonikasi semakin tinggi, sedangkan hasil kitosan tidak terlarut cenderung menurun ketika sonikasi dilakukan pada konsentrasi asam dan suhu tinggi, meskipun hal tersebut tidak berlaku pada konsentrasi di antara konsentrasi rendah dan tinggi yang dipelajari. Gambar 3c menunjukkan bahwa konsentrasi asam cenderung memberikan pengaruh yang linier terhadap hasil kitosan tidak terlarut pada suhu tetap dan *range* waktu sonikasi yang dipelajari. Dari gambar terlihat bahwa pada waktu sonikasi yang singkat, nilai hasil kitosan tidak terlarut menurun secara linear dengan semakin besarnya konsentrasi asam asetat yang digunakan, tetapi pada waktu sonikasi yang lama, hasil kitosan tidak terlarut meningkat secara linear terhadap peningkatan konsentrasi asam asetat yang digunakan.



Gambar 3. Plot Respon Permukaan untuk Hasil Kitosan Tidak Terlarut Sebagai Fungsi a) Suhu dan Waktu Sonikasi; b) Suhu Sonikasi dan Konsentrasi Asam Asetat; c) Waktu Sonikasi dan Konsentrasi Asam Asetat

Dengan menganalisis respon plot permukaan, nilai optimal dari variabel uji untuk memperoleh hasil kitosan terlarut tertinggi adalah pada suhu sonikasi 40 °C selama waktu sonikasi 30 menit dan konsentrasi asam 1,17 % v/v.

Perubahan sifat fisika dan kimia dari kitosan terdegradasi yang tidak larut juga dianalisis menggunakan XRD dan FTIR untuk mengetahui perubahan derajat kristalinitas dan derajat deasetilasinya. Perubahan derajat kristalinitas dan derajat deasetilasi dari produk terdegradasi untuk beberapa variabel proses dicantumkan pada Tabel 3. Tabel 3 menunjukkan bahwa proses sonikasi yang dijalankan memberikan perubahan terhadap derajat kristalinitas dan derajat deasetilasi dari kitosan tidak terlarut. Dari data terlihat bahwa proses sonikasi menyebabkan kenaikan dari derajat kristalinitas kitosan mula – mula yang awalnya bernilai 19,16 % kecuali untuk proses variabel 1 % asam asetat. Kenaikan derajat kristalinitas ini disebabkan oleh hilangnya bagian amorf dari kitosan karena proses degradasi, sedangkan derajat deasetilasi dari kitosan cenderung mengalami penurunan yang berarti jumlah gugus $-NH_2$ dalam residu kitosan setelah proses degradasi mengalami penurunan karena terpotong dan menjadi produk terlarut dalam filtrat. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh oleh Liu dkk [14] bahwa ikatan glikosidik GlcN-GlcN mempunyai energi hidrasi yang terkecil (0,65 – 0,67 kcal/mol) dibandingkan dengan ikatan glikosidik dari GlcN-GlcNAc atau GLcNAc-GLcNAc. Energi hidrasi dari ikatan glikosidik kitosan berhubungan dengan kemudahan dari ikatan untuk putus karena proses sonikasi. Dari hasil ini terlihat bahwa unit

GlcN terdegradasi dan terlarut sebagai produk dalam larutan sehingga meninggalkan kitosan yang tidak terlarut dengan jumlah GlcNAc yang lebih tinggi sehingga menurunkan derajat deasetilasinya.

Tabel 3. Perubahan Derajat Kristalinitas Dan Deasetilasi Kitosan Terdegradasi

Variabel Proses	Derajat Kristalinitas, %	Derajat Deasetilasi, %
40 °C; 30 menit; 0,5 %	19,6	74,65
60 °C; 100 menit; 0,5 %	21,5	76,62
40 °C; 30 menit; 1 %	11,9	78,78
60 °C; 100 menit; 1 %	13,1	75,21
67 °C; 65 menit; 0,75 %	23,3	78,52
50 °C; 6 menit; 0,75 %	23,5	76,08
50 °C; 124 menit; 0,75 %	30,2	77,20
50 °C; 65 menit; 0,75 %	23,4	75,95

Penurunan berat molekul kitosan hasil degradasi dengan sonikasi pada *range* percobaan 40 dan 60 °C selama 30 menit pada berbagai konsentrasi asam asetat telah diperoleh dari penelitian sebelumnya [16] seperti yang tercantum pada Tabel 4. Berat molekul rata – rata viskositas kitosan mula – mula sebesar 3.783 kDa.

Tabel 4. Berat Molekul (Mn) Kitosan Hasil Degradasi dengan Sonikasi [16]

Variabel Proses	Mn, Da
40 °C 30 menit 1 %	67.313
40 °C 30 menit 0,6 %	67.558
40 °C 30 menit 0,5 %	68.072
40 °C 30 menit 0,3 %	70.485
60 °C 30 menit 0,8 %	59.312
60 °C 30 menit 0,5 %	67.607
60 °C 30 menit 0,3 %	75.373
60 °C 30 menit 0,2 %	80.353

KESIMPULAN

Dengan RSM, rendemen kitosan terlarut optimum diperoleh sebesar 55% pada suhu sonikasi 40°C, waktu sonikasi 30 menit, dan konsentrasi asam asetat yang digunakan 1,17 % v/v. Dari persamaan yang diperoleh dapat diketahui bahwa hasil optimum diperoleh pada suhu sonikasi yang tidak terlalu tinggi dengan waktu sonikasi yang singkat tetapi dengan konsentrasi asam asetat yang tinggi. Proses sonikasi juga telah mengubah derajat kristalinitas dan derajat deasetilasi dari produk degradasi kitosan yang tidak terlarut.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Direktorat Jenderal Perguruan Tinggi (DIKTI) untuk dukungan dana penelitian melalui skema Hibah Doktor tahun anggaran 2014, No. 004/SP2H/P/K7/KM/2014 tanggal 3 April 2014.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S.K. Kim, N. Rajapakse, "Enzymatic Production and Biological Activities of Chitosan Oligosaccharides (COS) : A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 62, pp. 357-368, 2005.
- [2] S. Hirano, N. Nagao, "Effect of chitosan, pectic acid, lysozyme and chitinase on growth of several phytopathogens," *Agr. Biol. Chem. Tokyo*, vol. 53, pp. 3065-3066, 1989.
- [3] A. Domard, G.A Roberts, K.M Varum, *Chitin and chitosan*, Elsevier, London, 1989 .
- [4] Y.J. Jeon, S.K Kim, "Production of chitoooligosaccharides using an ultrafiltration membrane reactor and their antibacterial activity," *Carbohydr. Polym.*, vol. 41, pp.133-146, 2000.
- [5] Y.J. Jeon, S.K. Kim, "Effect of antimicrobial activity by chitosan oligosaccharides N-conjugated with asparagines," *J.Microbiol. biotechn*, vol. 11, pp. 281-286, 2001.
- [6] Y.J. Jeon, P.J. Park, S.K. Kim, " Antimicrobial effect of Chitoooligosaccharides produced by bioreactor," *Carbohydr. Polym.*, vol. 44, pp. 71-76, 2001.
- [7] K. Tsukada, T. Matsumoto, K. Aizawa, A.Tokoro, R. Naruse, S. Suzuki, "Antimetastatic and growth-inhibitory effects of N-acetylchitohexaose in mice bearing Lewis lung carcinoma," *Jpn. J. Cancer Res.*, , vol. 81, pp. 259-263, 1990.
- [8] Y.J. Jeon, S.K Kim, "Antitumor activity of chitosan oligosaccharides produced in an ultra filtration membrane reactor system," *J. Microbiol. Biotechn.*, vol. 12, pp. 503-507, 2002.
- [9] K.S. Nam, M.K. Kim, Y.H. Shon, "Inhibition of Proinflammatory Cytokine-Induced Invasiveness of HT-29 Cells by Chitosan Oligo-saccharide," *J. Microbiol. Biotechn.*, vol. 17, pp. 2042 – 2045, 2007.
- [10] M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet, " Fragmentation of Chitosan by Ultrasonic Irradiation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, pp. 1001–1008, 2008.
- [11] H. Liu, Y Du, J. Kennedy, "Hydration energy of the 1,4-bonds of chitosan and their breakdown by ultrasonic treatment," *Carbohydr. Polym.*, vol. 68, pp. 598-600, 2007.
- [12] R.H. Chen, J.R. Chang, J.S Shyur, " Effect of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan," *Carbohydr. Res.*, vol. 299, pp. 287-294, 1997.
- [13] M.L. Tsaih, R.H. Chen, "Effect of degree of deacetylation of chitosan on the kinetics of ultrasonic degradation of chitosan," *J. Appl. Polym. Sci.* , vol. 90, pp. 3526-3531, 2003
- [14] H. Liu, J.G. Bao, Y.M. Du, X. Zhou, J.F. Kennedy, " Effect of ultrasonic treatment on the biochemophysical properties of chitosan. " *Carbohydr. Polym.*, vol. 64, pp. 553-559, 2006
- [15] H. Zheng, Z. Gao, J. Yin, X.Tang, X. Ji, H. Huang, " Harvesting of microalgae by flocculation with poly(γ -glutamic acid)," *Bioresource Technol.*, vol. 112, pp. 212–220, 2012
- [16] E. Savitri, S.R.Julastuti, A. Handaratri, Sumarno, A. Roesyadi, " Degradation of chitosan by sonication in very-low-concentration acetic acid " *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 110, pp. 344-352, 2014
- [17] A. Baxter, M. Dillon, K.D.A. Taylor, G.A.F. Roberts, "Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan," *Int. J.Biol. Macromol.*, vol. 14, pp. 166-169, 1992.