

Pemanfaatan Chitosan Dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) sebagai Adsorben Logam Timbal (Pb)

Endang Supriyantini*, Bambang Yulianto, Ali Ridlo, Sri Sedjati dan Amtoni Caesario Nainggolan

Departemen Ilmu Kelautan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. H. Soedharto, SH, Tembalang Semarang. 50275
Email : supri_yantini@yahoo.com

Abstract

Utilization of Chitosan From Wastewater Shell (*Portunus pelagicus*) as Lead Metal Adsorbent (Pb)

Chitosan is able to be one solution to reducing the pollution of heavy metals in waters, as capable of binding of heavy metal ions by utilizing the amine and hydroxyl groups on chitosan. This research aims to know the adsorption ability of chitosan against heavy metals lead (Pb). Chitosan is made from the waste of a small crab attaching shells were taken from the village of Betahwalang, Demak. The method used is the method with the demineralisasi using 1 N HCl for 1 hour, deproteinasi with 3.5% NaOH for 1 h, and deasetilasi using NaOH 50% for 2 hours. FTIR analysis of the results showed the degree of Deasetilasi Chitosan of 80.30% with 36.84% yield. Solution of Pb of Pb(CH₃COO)₂ at a concentration of 10 mg/L is used as pollutants, and the concentration of chitosan used in adsorption process i.e. 1, 2, 4, and 8%. Stirring on the process of adsorption using a magnetic stirrer with a speed of 200 rpm for 30 minutes. The metal content of Pb in the chitosan is then analyzed using AAS (Atomic Absorption Spectrophotometric). The results showed that chitosan obtained from shell small crab attaching has the potential as a bioadsorben metals Pb, the concentration of chitosan 1, 2, 4, 8% & each have an absorbance of 8.31; 35.62; 45.24 & 57.74%.

Keywords: Chitosan, metals Pb, Adsorption, crab Shells

Abstrak

Kitosan mampu menjadi salah satu solusi mengurangi pencemaran logam berat di perairan, karena mampu mengikat ion-ion logam berat dengan memanfaatkan gugus hidroksil dan amina yang terdapat pada chitosan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi chitosan terhadap logam berat Timbal (Pb). Chitosan dibuat dari limbah cangkang rajungan yang diambil dari desa Betahwalang, Demak. Metode yang digunakan adalah metode kimia dengan demineralisasi menggunakan HCl 1 N selama 1 jam, deproteinasi dengan NaOH 3,5 % selama 1 jam, dan deasetilasi menggunakan NaOH 50 % selama 2 jam. Hasil analisis FTIR menunjukkan Derajat Deasetilasi kitosan sebesar 80,30 % dengan rendemen 36,84 %. Larutan Pb dari Pb(CH₃COO)₂ pada konsentrasi 10 mg/L digunakan sebagai polutan, dan konsentrasi chitosan yang digunakan pada proses adsorpsi yaitu 1, 2, 4, dan 8 %. Pengadukan pada proses adsorpsi menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 200 rpm selama 30 menit. Kandungan logam Pb yang ada di dalam chitosan kemudian dianalisis dengan menggunakan metode AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometric*). Hasil penelitian menunjukkan bahwa chitosan yang didapatkan dari cangkang rajungan mempunyai potensi sebagai bioadsorben logam Pb, konsentrasi chitosan 1, 2, 4, & 8 % masing-masing memiliki daya serap sebesar 8,31; 35,62 ; 45,24 & 57,74 %.

Kata Kunci : Chitosan, logam Pb, Adsorpsi, Cangkang Rajungan

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki kawasan perairan yang sangat luas dan merupakan salah satu negara pengekspor komoditas rajungan. Komoditas rajungan tersebut diekspor dalam bentuk beku, dimana bagian kepala dan cangkang dipisahkan yang pada akhirnya menyisakan limbah cangkang yang berpotensi mencemarkan lingkungan. Tahun 2011 Indonesia mengekspor kepiting dan rajungan mencapai 250 juta dollar AS, meningkat 10-20 % dari tahun 2010 yaitu sebesar 208,4 juta dollar AS (Kementerian Kelautan & Perikanan, 2011). Peningkatan produksi akan diikuti dengan peningkatan jumlah limbah yang dihasilkan, baik limbah padat berupa cangkang atau kulit dan limbah cair berupa air rebusan (Hastuti *et al.*, 2012).

Chitosan disebut juga dengan β -(1,4)-2-amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan polisakarida linier yang berasal dari zat kitin yang telah dihilangkan gugus asetilnya dengan menggunakan basa kuat (Puspawati dan Simpen, 2010). Chitosan dapat berfungsi sebagai adsorben terhadap logam dalam air karena chitosan mempunyai gugus amino bebas ($-NH_2$) dan hidroksil yang berfungsi sebagai situs *chelation* (situs ikatan koordinasi) ion logam guna membentuk *chelate* (Ahmad *et al.*, 2015).

Pemanfaatan chitosan sebagai adsorben logam berat telah banyak dilakukan. Widodo (2005), menggunakan chitosan berbahan dasar cangkang udang untuk menyerap Cu pada air limbah industri tekstil. Penelitian lain dilaporkan oleh Tiara (2014), chitosan dapat mengadsorpsi ion timbal (Pb^{2+}) pada air limbah pertambangan Bangka Belitung dengan persen adsorpsi hingga 55 %. Chitosan juga dapat digunakan sebagai bahan koagulan untuk menurunkan kadar warna limbah cair sasirangan pada dosis 600 mg/L (efisiensi 50,5 %) (Arifin *et al.*, 2017). Chitosan mampu mengikat ion logam 5-6 kali lebih besar dari pada kitin (Muhaemin, 2005; Sanjaya dan Yuanita, 2007).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi chitosan

yang berbahan dasar cangkang rajungan terhadap logam berat Timbal (Pb).

MATERI DAN METODE

Materi yang digunakan adalah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) yang diambil dari desa Betahwalang, Demak.

Preparasi Sampel

Cangkang rajungan dipisahkan dari sisa-sisa daging yang masih menempel, dicuci bersih dengan air, kemudian, dikeringkan di bawah sinar matahari (± 2 hari), selanjutnya dihaluskan menggunakan blender dan di ayak menggunakan sieve shaker sehingga didapatkan serbuk berukuran 60 mesh atau 250 *micron*.

Pembuatan Kitosan dari Cangkang Rajungan

Demineralisasi : Serbuk cangkang rajungan ditambahkan larutan HCl 1 N dengan perbandingan 1:7 (b/v). Cangkang diaduk menggunakan *magnetic stirrer* kecepatan 200 rpm hingga terbentuk busa (± 30 menit). Dipanaskan pada suhu 80-90°C selama 1 jam (Rahayu dan Purnavita, 2007), kemudian didinginkan. Setelah dingin, disaring dan padatan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C hingga berat konstan. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar dan ditimbang berat akhirnya.

Deproteinasi : Produk demineralisasi ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (b/v), diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan pada suhu 70 - 80° C (Dompeipen *et al.*, 2016) selama 1 jam. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar. Setelah dingin endapan disaring. Endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C hingga berat konstan. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar dan ditimbang berat akhirnya.

Deasetilasi : Endapan kitin dari proses deproteinasi dilarutkan dengan NaOH 50% dengan perbandingan 1:15 (b/v) (Azhar *et*

Besarnya derajat deasetilasi produk chitosan akan berpengaruh terhadap penggunaannya sebagai adsorben (pengkhelat) ion logam. Semakin tinggi derajat deasetilasi chitosan, berarti semakin banyak gugus amina (-NH₂) dalam polimer yang berfungsi sebagai tempat terjadinya pengkhelatan, sehingga akan semakin memperbesar kemampuan chitosan dalam mengikat ion logam. Menurut Lertsutthiwong *et al.* (2002) dan Toan (2009), konsentrasi NaOH, suhu reaksi, dan interaksi antara keduanya berperan dominan dalam menentukan derajat deasetilasi.

Rendemen Chitosan

Chitosan diperoleh dari hasil deasetilasi kitin. Rendemen chitosan berdasarkan berat chitosan yang dihasilkan dibagi dengan berat kitin yang diperoleh dalam penelitian ini yaitu sebesar 36,84 %. Hasil ini masih lebih rendah bila dibandingkan dengan penelitian Widayanti (2009), pada isolasi chitosan dari limbah cangkang rajungan dengan menggunakan NaOH 50 % dengan perbandingan 1:15 (v/b) pada suhu 110° C selama 1 jam, menghasilkan rendemen chitosan sebesar 52 %. Menurut Bastaman (1989) dalam Dompeipen *et al.* (2016), bahwa ada kaitannya antara berat molekul dengan rendemen. Rendemen chitosan menurun sejalan dengan meningkatnya konsentrasi larutan NaOH dan suhu. Rendemen chitosan hasil penelitian disajikan pada Tabel 1.

Penyerapan Logam Berat Timbal (Pb) oleh Chitosan

Hasil kemampuan daya serap berbagai konsentrasi chitosan pada larutan logam berat timbal (Pb) disajikan pada Tabel 2. Hasil analisis menunjukkan bahwa variabel control memiliki kandungan logam berat dengan konsentrasi sebesar 8,04 mg/L. Hasil menunjukkan tingkat penyerapan yang relatif berbeda ($p < 0,05$) pada masing-masing konsentrasi chitosan.

Tingkat konsentrasi chitosan berpengaruh terhadap prosentase hasil adsorpsi logam Pb. Semakin tinggi konsentrasi

chitosan maka semakin tinggi pula daya serap logam Pb (Gambar 2). Hasil penyerapan logam Pb tertinggi terdapat pada konsentrasi chitosan 8 % yaitu sebesar 57,47 %, sedangkan hasil penyerapan logam Pb terendah terdapat pada kontrol yakni 0 % (tidak ada penyerapan). Hal ini menunjukkan bahwa gugus amida yang terbentuk pada chitosan telah aktif sehingga dapat menyerap logam Pb.

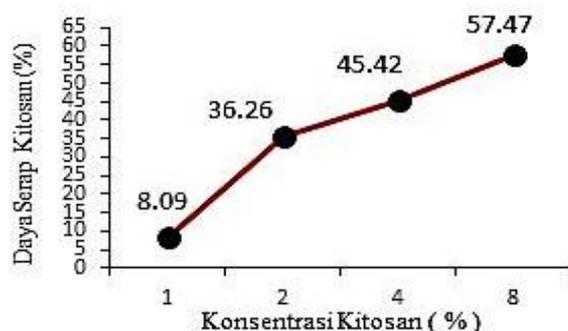
Tabel 1. Rendemen Hasil Tahapan Proses Pembuatan Chitosan

Tahap	Massa Produk (g)	Rendemen (%)
Demineralisasi	78,34	78,34
Deproteinasi	55,49	55,49
Deasetilase	36,84	36,84

Tabel 2. Prosentase Kemampuan Daya Serap Chitosan terhadap Logam Berat Timbal (Pb)

Perlakuan Uraian	Kadar Logam Berat Pb (%)			
	A	B	C	D
1	7,48	38,15	45,88	57,35
2	5,37	36,00	43,50	62,62
3	12,06	32,75	46,42	52,58
4	7,48	38,15	45,88	57,35
Rata - rata	8,09	36,26	45,42	57,47

Ket: A: 1 % chitosan; B: 2 % chitosan; C: 4 % chitosan; D: 8 % chitosan



Gambar 2. Daya Serap Chitosan terhadap Kadar Logam Berat Timbal (Pb)

Gugus amino hasil deasetilasi tersebut menyebabkan chitosan mempunyai kemampuan lebih besar dalam menyerap logam Pb, dikarenakan gugus tersebut mempunyai reaktivitas yang tinggi dan dapat berperan sebagai amino pengganti (*amino exchanger*) karena sifatnya yang polielektrolit kation.

Hasil uji daya serap chitosan terlihat kemampuan penyerapan chitosan terhadap logam berat mengalami peningkatan disetiap penambahan konsentrasi chitosan. Hasil penelitian menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan terhadap kontrol ($p < 0,05$). Konsentrasi chitosan 1% memiliki daya serap 8,09 %, kitosan dengan konsentrasi 2% memiliki daya serap 36,26 %, chitosan dengan konsentrasi 4% memiliki daya serap 45,42 %, dan chitosan dengan konsentrasi 8% dengan daya serap 57,47 %. Menurut Riswanda (2014), semakin tinggi jumlah konsentrasi chitosan maka akan semakin besar logam berat yang terserap oleh chitosan sebelum mencapai titik kesetimbangan, karena jumlah gugus amino (NH_2) yang semakin banyak.

Pada penelitian ini daya serap chitosan tertinggi hanya mencapai 57,47%. Salah satu faktor yang menyebabkan chitosan tidak bisa mencapai daya serap yang lebih besar adalah ukuran partikel. Ukuran partikel yang semakin kecil akan menyebabkan semakin luasnya permukaan kontak yang mempengaruhi proses adsorpsi. Ukuran partikel dapat mempengaruhi daya adsorpsi chitosan terhadap logam berat. Semakin besar ukuran partikel maka kecepatan penyerapan logam akan menurun, sebaliknya semakin kecil ukuran butiran maka kecepatan penyerapan logam akan meningkat. Hal ini sesuai dengan pernyataan Victor *et al.* (2016), membuktikan chitosan dengan ukuran 355 *micron* memiliki daya serap hingga 89,58% dibandingkan chitosan dengan ukuran partikel 250 *micron* dengan daya serap 83,78%. Ukuran partikel chitosan penelitian ini adalah 250 *micron* yang menjadi faktor kurang maksimalnya pengikatan logam berat.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan chitosan berbahan dasar limbah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) dapat digunakan sebagai bahan bioadsorben untuk menurunkan kadar logam berat Pb didalam limbah cair. Nilai daya serap chitosan dengan konsentrasi 1, 2, 4, dan 8 % berturut – turut adalah 8,09; 36,26; 45,42 dan 57,47 % dengan lama waktu pengadukan 30 menit. Semakin tinggi konsentrasi kitosan yang digunakan maka akan semakin tinggi pula nilai daya adsorpsi terhadap kadar logam berat timbal (Pb).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lab. Kimia FPIK, Undip dan Lab. Terpadu, Undip yang telah menyediakan sarana dan prasarana selama penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, M., Ahmed, S., Swami, B.L. & Ikram, S.2015. Adsorption of Heavy Metal Ions: Role of Chitosan and Cel Water Treatment. *Int. J. .Pharmacog.* 2(6):280-289.
- Arifin, Karlina, A. & Khair, A. 2017. Pengaruh Dosis Kitosan terhadap Kadar Warna Limbah Cair Home Industri Sasirangan “ Oriens Handicraft” Landasan Ulin. *J. Health Sci. Preven.* 1(2):58-67.
- Asni, N., Saadilah, M.A. & Saleh, D. 2014. Optimalisasi Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting sebagai Adsorben Logam Berat Pb (II). *Spektra: J. Fisika & Aplikasinya.* 15(1):18-25.
- Azhar, M., Efendi, J., Syofyeni, E., Lesi, R.M. & Novalina, S. 2010. Pengaruh konsentrasi NaOH dan KOH terhadap derajat deasetilasi kitin dari limbah kulit udang. *Eksakta.*1(11):1-8.
- Dompeipen, E.J., Kaimudin, M., & Dewa, R.P. 2016. Isolasi Kitin Dan Kitosan Dari Limbah Kulit Udang. *Majalah Biom,* 12(1)32-39.
- Hastuti, S., Arifin, S. & Hidayati, D. 2012. Pemanfaatan Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) sebagai Perisa Makanan Alami. *Agrointek.* 6(2): 88-96.
- Vilar, J.J.C., Ribeaux, D.R., Alves da Silva, C.A., Campos-Takaki, D., & Maria, G. 2016.

- Physicochemical and antibacterial properties of chitosan extracted from waste shrimp shells. *Int. J. Microbiol.* 1-7
- Khan, T.A., Peh, K.K. & Ch'ng, H.S., 2002. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. *J Pharm Pharmaceut Sci*, 5(3), pp.205-212.
- Kementerian Kelautan dan Perikanan. 2011. Renstra 2011-2014. BKIPM dan Keamanan Hasil Perikanan. Jakarta. Dalam Sari, F.N.I.
2012. Analisis Bioekonomi untuk Pemanfaatan Sumberdaya Rajungan (*Portunus pelagicus*) Di Teluk Banten, Kabupaten Serang, Provinsi Banten [Skripsi]. Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor, Bogor. 82 hlm.
- Lertsutthiwong, P., How N.C., Chandkrachang, S. & Stevens, W.F. 2002. Effect of Chemical Treatment on the Characteristics of Shrimp Chitosan. *J. Metals, Mater and Minerl.* 12:11-18.
- Muhaemin, M. 2005. Chelating Ability of Crab Shell Particles and Extracted Acetamido Groups (Chitin & Chitosan) from *Portunus* sp. to Lead (Pb^{2+}). *J. Coast. Dev.* 9(1):1-7.
- Puspawati, N.M., & Simpen, I.N. 2010. Optimasi deasetilasi khitin dari kulit udang dan cangkang kepiting limbah restoran seafood menjadi khitosan melalui variasi konsentrasi NaOH. *J. Kimia.* 4(1):79-90.
- Rahayu, L.H. & Purnavita, S. 2007. Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Reaktor.* 11(1): 45-49.
- Riswanda, T. 2014. Pemanfaatan Kitosan Udang Putih (*Lithopannaeus vannamei*) sebagai Bioabsorben Logam Berat Timbal (Pb) pada Daging kerang Tahu di Muara Sungai Gunung Anyar. *Lentera Bio.* 3 (3):267-271.
- Sanjaya, I. & Yuanita L. 2007. Adsorpsi Pb (II) oleh Kitosan Hasil Isolasi Kitin Cangkang Kepiting Bakau (*Scylla* sp). *J. Ilmu Dasar* 8(1):30–36.
- Tiara. 2014. Penggunaan Membran Kitosan untuk Mengadsorpsi Ion Timbal (Pb^{2+}) pada Air Pertambangan Di Bangka Belitung. Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga, Yogyakarta. 67 hlm.
- Toan, N.V. 2009. Production of chitin and chitosan from partially autolyzed shrimp shell materials. *The open biomaterials journal*, 1(1):21-24. DOI: 10.2174/1876502500901010021
- Victor, S., Andika M.B & Syaughiah I. 2016 Pemanfaatan Kitosan Dari Limbah Cangkang Bekicot (*Achatina Fulica*) Sebagai Adsorben Logam Berat Seng (Zn). *Konversi.* 5 (1) : 22-26.
- Widodo, A. 2005. Potensi Kitosan dari Sisa Udang sebagai Koagulan Logam Berat Limbah Cair Industri Tekstil. Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya. 76 hlm.
- Widyanti, A.P. 2009. Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan $NiSO_4$. Fak. Teknik Program Sarjana Teknik Kimia. Universitas Indonesia, Jakarta. 77 hlm.
- Yuliusman & Adelina P.W. 2010. Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan $NiSO_4$. Seminar Rekayasa Kimia dan Proses.