

PEMBUATAN KHITOSAN DARI KULIT UDANG UNTUK MENGADSORBSI LOGAM KROM (Cr^{6+}) DAN TEMBAGA (Cu)

K. Haryani, Hargono dan C.S. Budiati^{*}

Abstrak

Khitosan adalah hasil proses deasetilasi dari senyawa khitin yang banyak terdapat dalam kulit luar hewan golongan Crustaceae seperti udang dan kepiting. Elektron nitrogen pada gugus amino yang dimiliki khitosan dapat mengikat ion-ion logam, membentuk senyawa kompleks koordinasi yang stabil. Oleh karena itu, khitosan dapat digunakan untuk mengadsorbsi logam berat hasil buangan industri seperti krom dan tembaga yang bersifat karsinogenik dan berbahaya bagi tubuh manusia. Kemampuan khitosan untuk menjerap limbah logam tergantung pada derajat deasetilasinya. Proses adsorbsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain jumlah adsorbent, pH, waktu, kecepatan pengadukan dan suhu. Percobaan dibagi dalam dua tahap. Tahap pertama adalah pembuatan khitosan dari kulit udang, dengan konsentrasi NaOH dari 20 hingga 60% (%berat). Khitosan yang dihasilkan dari proses ini dianalisa derajat deasetilasinya dengan FTIR. Tahap kedua adalah proses adsorbsi limbah krom dan tembaga menggunakan khitosan dengan derajat deasetilasi yang paling besar. Pada proses ini waktu adsorbsi divariasi untuk limbah logam krom sedangkan untuk limbah tembaga menggunakan variabel berubah pH dan waktu. Limbah krom dan tembaga kemudian dianalisa dengan AAS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa derajat deasetilasi khitosan yang optimum sebesar 91,88% diperoleh pada konsentrasi NaOH 50%, waktu optimum untuk proses adsorbsi limbah krom adalah 30 menit dengan kadar krom sebesar 13,96 ppm sedangkan untuk adsorbsi Cu optimum pada pH 3 dengan kadar 0,24 ppm dan efisien untuk waktu 30 menit.

Kata kunci : *adsorbsi; khitosan; deasetilasi; krom; tembaga*

Pendahuluan

Perairan Indonesia memiliki potensi yang cukup besar dengan berbagai jenis invertebrata. Salah satu komoditi yang menjadi primadona adalah udang. Di Indonesia udang mengalami proses “cold storage” dimana bagian kepala, ekor, dan kulit dibuang sebagai limbah. Limbah udang ini dapat mencemari lingkungan di sekitar pabrik sehingga perlu dimanfaatkan. Selama ini kulit udang hanya dimanfaatkan sebagai bahan pembuatan kerupuk, terasi, dan suplemen bahan makanan ternak. Padahal 20-30% limbah tersebut mengandung senyawa khitin yang dapat diubah menjadi khitosan.

Khitosan adalah hasil proses deasetilasi dari senyawa khitin yang banyak terdapat dalam kulit luar hewan golongan Crustaceae seperti udang dan kepiting. Khitin dan khitosan keduanya tidak bersifat toksik, berbentuk serbuk berwarna putih dan semi transparan. Oleh karena sifatnya yang tidak larut dalam beberapa jenis asam mineral dan air, maka sangat menguntungkan apabila difungsikan sebagai adsorbent (Suhardi, 1992).

Adsorbsi adalah peristiwa penjerapan unsur atau senyawa di permukaan oleh suatu adsorbent.

Adsorbsi terjadi karena adsorbent memiliki gaya *Van der Waals* pada molekul-molekulnya, dimana gaya tersebut menyebabkan molekul-molekul dari zat yang diadsorbsi terikat pada permukaan adsorbent. Apabila adsorbent dan permukaan adsorbent hanya terikat oleh gaya van der Waals saja maka dinamakan adsorbsi fisis atau adsorbsi van der Waals. Molekul yang teradsorbsi terikat pada permukaan secara lemah dan panas adsorbsinya rendah (Forster, 1983). Proses adsorbsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain jumlah adsorbent yang digunakan, pH, waktu, kecepatan pengadukan dan suhu. Jumlah logam yang teradsorbsi dapat diketahui dengan menggunakan alat *Atomic Adsorption Spectrofotometri* (AAS).

Limbah krom berasal dari limbah industri penyamakan kulit, pelapisan logam, fotografi, industri cat, industri zat warna, dan industri tekstil dimana limbah tersebut dapat membahayakan lingkungan. Walaupun hanya terdapat dalam jumlah kecil, krom bersifat stabil dan terakumulasi dalam tubuh, sehingga lama-kelamaan dapat memicu sel-sel kanker (karsinogenik) yang dapat membahayakan

^{*}Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNDIP

Jl. Prof. Sudarto, SH, Tembalang-Semarang 50239; Telp.(024) 7460058

kesehatan. Selain itu bahaya logam krom dapat mengakibatkan anemia, depresi, kelelahan, lemahnya daya ingat, insomnia, sakit kepala, iritasi bahkan kematian. Batas maksimum konsentrasi untuk Cr(VI) pada air permukaan adalah 0,1 mg/l dan untuk air minum sebesar 0,05 mg/l (Nomanbhay, dkk). Industri elektroplating juga berpotensi besar menghasilkan limbah logam tembaga. Pada pelapisan logam yang menggunakan tembaga, elektrolit yang digunakan mengandung ion Cu dimana setelah proses elektroplating selesai, sisa larutan elektrolit yang masih mengandung ion Cu langsung dibuang sebagai limbah ke perairan. Ion Cu yang tinggi dalam air tentu akan sangat berbahaya bagi lingkungan.

Kemampuan khitosan untuk menyerap limbah krom tergantung pada derajat deasetilasinya. Derajat deasetilasi tersebut menunjukkan jumlah gugus amino yang berikatan pada khitosan yang berasal dari proses deasetilasi gugus asetamida. Gugus amino ini yang akan mengikat logam pada limbah. Oleh karena itu, semakin besar derajat deasetilasinya, logam yang terjerap semakin banyak. Besarnya derajat deasetilasi dapat diketahui dengan menggunakan alat Fourier Transform Infra Red (FTIR).

Penelitian dengan judul "Pembuatan Khitosan Dari Kulit Udang Untuk Mengadsorpsi Logam Krom (Cr^{6+}) dan Tembaga (Cu)" dimaksudkan untuk mendapatkan khitosan yang paling baik sebagai adsorben dengan mengetahui kondisi optimum proses adsorpsi limbah krom dan tembaga. Lebih jauh sasaran yang diinginkan adalah memperoleh khitosan dengan derajat deasetilasi yang paling besar, waktu optimum pada penyerapan limbah krom, serta pH dan waktu optimum pada penyerapan limbah tembaga.

Metode Penelitian

Percobaan dibagi dalam dua tahap. Tahap pertama adalah pembuatan khitosan dari kulit udang, dimana pada proses deasetilasi, suhu, waktu, dan perbandingan khitin dengan NaOH dibuat tetap sedangkan konsentrasi NaOH divariasi. Khitosan yang dihasilkan pada setiap variabel dianalisis dengan alat FTIR untuk mengetahui derajat deasetilasinya. Tahap kedua adalah proses adsorpsi limbah krom dan tembaga menggunakan khitosan dengan derajat deasetilasi yang paling besar. Pada proses adsorpsi logam krom, variabel suhu, perbandingan adsorben dengan limbah, pH, dan kecepatan pengadukan dibuat tetap, sedangkan waktu adsorpsi divariasi. Untuk adsorpsi logam tembaga, variabel suhu, perbandingan adsorbent dengan limbah, dan kecepatan pengadukan dibuat tetap sedangkan pH dan waktu adsorpsi divariasi. Setelah proses adsorpsi dianalisa kandungan logam krom-nya dengan menggunakan AAS.

Bahan baku yang digunakan adalah kulit udang, NaOH, HCl, NaOCl, aquades, limbah krom dan limbah tembaga. Alat yang digunakan antar lain serangkaian alat untuk proses pembuatan khitosan

dan adsorpsi limbah, serangkaian alat analisis protein dengan metode Kjeldahl, dan alat untuk analisis hasil yaitu FTIR dan AAS.

Bahan baku berupa kulit udang kering dihancurkan hingga menjadi serbuk, yang kemudian dilakukan proses deproteinasi. Proses ini dilakukan pada suhu 60-70°C; menggunakan larutan NaOH 1 M; perbandingan serbuk udang dengan NaOH = 1 : 10 (gr serbuk/ml NaOH) sambil diaduk selama 60 menit. Endapan yang diperoleh disaring dan dicuci dengan menggunakan aquades sampai pH netral.

Tahap ini dilanjutkan dengan proses demineralisasi pada suhu 25-30°C; menggunakan larutan HCl 1 M; perbandingan sampel dengan larutan HCl = 1 : 10 (gr serbuk/ml HCl) sambil diaduk selama 120 menit. Selanjutnya endapan yang diperoleh disaring dan dicuci dengan menggunakan aquades sampai pH netral. Endapan yang sudah bersih dibuat agar warnanya lebih putih dengan jalan menambahkan larutan 0,315% vol NaOCl pada suhu kamar disertai pengadukan selama 5 menit. Setelah itu larutan disaring, diambil endapannya dan dikeringkan. Hasil endapan proses ini disebut khitin. Khitin kemudian dimasukkan dalam larutan NaOH dengan konsentrasi sesuai variabel yang ditetapkan yaitu 20, 30, 40, 50 dan 60% (%berat), pada suhu 90-100°C sambil diaduk konstan selama 60 menit. Hasil yang berupa slurry disaring, dicuci dengan aquades sampai pH netral lalu dikeringkan. Padatan hasil penyaringan ini disebut khitosan. Khitosan yang diperoleh kemudian dianalisis dengan menggunakan alat FTIR untuk mengetahui nilai Derajat Deasetilasinya (DD). Untuk menentukan DD digunakan metode garis oleh Moore dan Robert, seperti ditunjukkan oleh persamaan (1). Sampel dibuat pellet dalam bubuk KBr kemudian ditentukan spektrumnya. (Hanafi, dkk)

$$\text{Nilai DD} = 1 - \left[\frac{A_{1588}}{A_{3410}} \times \frac{1}{1,33} \right] \times 100\% \quad (1)$$

dimana $A = \log(P_0/P) = \text{absorbansi}$

A_{1588} = Absorbansi pada panjang gelombang 1588 cm^{-1} untuk serapan gugus amida/asetamida ($\text{CH}_3\text{CONH-}$)

A_{3410} = Absorbansi pada panjang gelombang 3410 cm^{-1} untuk serapan gugus hidroksil ($-\text{OH}$)

Khitosan dengan DD yang paling besar digunakan untuk proses adsorpsi. Untuk limbah krom, proses adsorpsi dilakukan dengan memasukkan khitosan kedalam limbah, lalu dilakukan pengadukan dengan waktu pengadukan yang divariasi, yaitu 30, 60, 90, 120 dan 150 menit. Untuk limbah tembaga proses adsorpsi dilakukan dengan variasi pH yaitu 1, 3, 5, 7 dan 9 dengan waktu pengadukan tetap selama 30 menit. Sedangkan untuk variabel waktu pengadukan, divariasi 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit pada pH optimum dari variabel

berubah pH. Setelah proses penjerapan, larutan disaring filtratnya diambil untuk dianalisis kandungan logam krom dan tembaga dengan alat AAS.

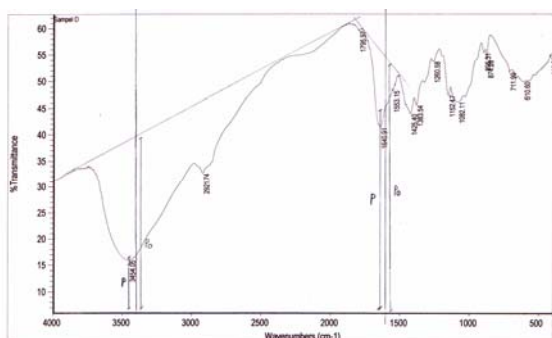
Hasil dan Pembahasan

Penentuan konsentrasi NaOH pada proses deasetilasi

Khitosan yang dihasilkan pada setiap variabel dianalisis derajat deasetilasinya dengan alat FTIR. Spektrum FITR untuk khitosan dengan konsentrasi NaOH 50% tersaji pada Gambar 1. Hasil selengkapnya dapat dilihat dari Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap Derajat Deasetilasi (DD) Khitosan

No.	Konsentrasi NaOH pada Proses Deasetilasi	Derajat Deasetilasi
1.	20%	75,74 %
2.	30%	83,38 %
3.	40%	85,79 %
4.	50%	91,88 %
5.	60%	83,27 %

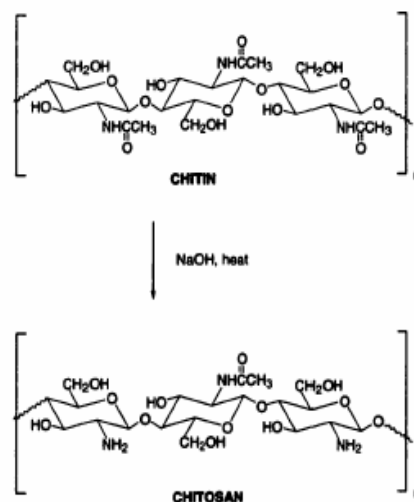


Gambar 1. Spektrum FTIR untuk khitosan dengan konsentrasi NaOH 50%

Dari data pada Tabel 1 terlihat bahwa derajat deasetilasi tertinggi 91,88% diperoleh pada konsentrasi NaOH 50%. Semakin tinggi konsentrasi NaOH, proses deasetilasi yang terjadi semakin besar. Akan tetapi dari hasil penelitian, pada konsentrasi NaOH yang paling besar yaitu 60%, derajat deasetilasinya justru menurun. Hal ini disebabkan pada konsentrasi NaOH 60%, larutan menjadi sangat kental. Padahal pada proses deasetilasi terjadi reaksi padat-cair, dimana khitin akan diaduk dengan larutan NaOH. Oleh karena itu, apabila larutan NaOH sangat kental, proses pengadukan menjadi tidak sempurna. Sebagian besar khitin tidak bereaksi dengan larutan NaOH sehingga gugus amino yang terbentuk sedikit dan derajat deasetilasinya rendah. Berbeda dengan konsentrasi NaOH 50%, dimana perbandingan antara NaOH dan airnya seimbang, larutan tidak begitu kental sehingga proses pengadukan berjalan sempurna.

Proses deasetilasi merupakan proses pembentukan khitosan dari khitin dengan menggunakan NaOH untuk mengganti gugus asetamida dengan gugus amino.

Reaksi :



Penentuan waktu optimum pada adsorpsi logam krom

Limbah krom setelah proses adsorpsi pada setiap variabel dianalisis kandungan kromnya dengan alat AAS. Hasil selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Pengaruh waktu adsorpsi terhadap kadar Cr(VI) dan persentase penjerapannya

Waktu Adsorpsi (menit)	Kadar Cr(VI) (ppm)	% Penjerapan
0	100	0
30	13,96	86,04
60	13,82	86,18
90	13,80	86,2
120	13,53	86,47
150	13,19	86,81

Dari Tabel 2 terlihat bahwa kadar krom menurun drastis pada adsorpsi 30 menit pertama, namun setelah itu hingga waktu adsorpsi 150 menit penurunan kadarnya sedikit sekali dan cenderung konstan. Hal ini disebabkan hingga waktu adsorpsi 30 menit, khitosan masih aktif dan belum jenuh oleh krom. Namun, setelah 30 menit, khitosan telah jenuh dan kemampuan mengikat logamnya pun berkurang. Setelah 30 menit, penurunan kadar krom kecil sekali sehingga tidak efektif untuk dilakukan karena menjadi tidak ekonomis. Jadi waktu optimum adsorpsi limbah krom adalah 30 menit.

Adsorpsi logam tembaga

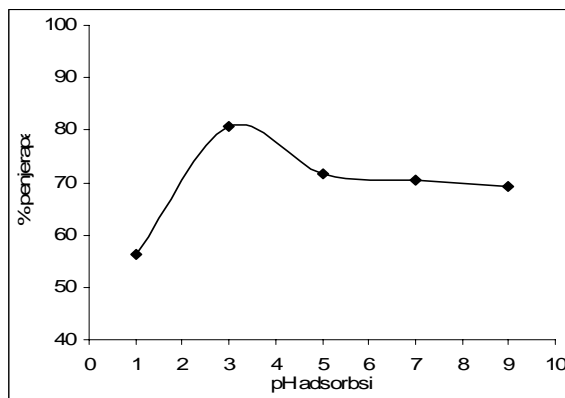
Kadar Cu sisa dalam limbah sebagai fungsi pH dan waktu dengan menggunakan adsorben khitosan disajikan pada Tabel 3 dan 4, sedang persentase penyerapan ditunjukkan pada Gambar 2.

a. Variabel pH

Kadar Cu limbah awal = 0.78 mg/L dan waktu absorpsi = 30 menit

Tabel 3. Konsentrasi ion Cu sebagai fungsi pH menggunakan adsorber khitosan

pH	Kadar Cu (ppm)
1	0,34
3	0,15
5	0,22
7	0,23
9	0,24



Gambar 2. Grafik hubungan pH terhadap adsorpsi ion Cu

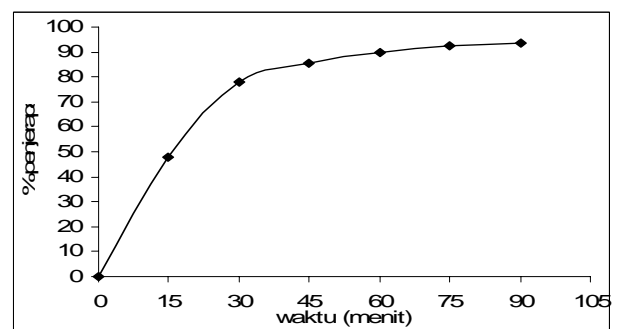
Dari Gambar 2 terlihat bahwa pH berpengaruh terhadap adsorpsi ion Cu. Pada pH 1 adsorpsi ion Cu dalam limbah sebesar 56% dan meningkat hingga mencapai kondisi optimum pada pH 3 sebesar 80%. Selanjutnya persentase adsorpsi mengalami penurunan dengan adanya kenaikan pH. Persentase adsorpsi menurun pada range pH 3 – 5 namun selanjutnya cenderung tetap pada range pH 5 – 9.

Secara keseluruhan adsorpsi Cu relatif baik pada pH 3, sesuai dengan penelitian terdahulu yang menyebutkan bahwa adsorpsi Cu dengan khitosan efektif dilakukan pada range pH 3 – 5.

b. Variabel waktu

Tabel 4. Konsentrasi ion Cu sebagai fungsi waktu menggunakan adsorber khitosan

Waktu (menit)	Kadar Cu (ppm)
0	0,77
15	0,40
30	0,17
45	0,11
60	0,08
75	0,06
90	0,05



Gambar 3. Grafik hubungan waktu terhadap adsorpsi ion Cu

Dari Gambar 3 terlihat bahwa persentase adsorpsi ion Cu semakin besar seiring dengan pertambahan waktu dikarenakan penambahan waktu adsorpsi akan memberikan kesempatan adsorben untuk menyerap adsorbat yang lebih banyak. Persentase adsorpsi meningkat tajam pada 30 menit pertama namun peningkatan tidak signifikan setelah 30 menit. Dari data standar baku mutu air limbah untuk kadar ion Cu adalah 0,19 mg/L. Berdasarkan Tabel 4 untuk variabel waktu penyerapan selama 30 menit dihasil kadar Cu sisa limbah adalah 0,17 mg/L, maka waktu efektif untuk proses penyerapan ion Cu adalah 30 menit.

Kesimpulan

1. Khitosan dengan derajat deasetilasi paling tinggi diperoleh dari proses deasetilasi menggunakan NaOH dengan konsentrasi 50%.
2. Waktu optimum untuk proses adsorpsi limbah krom menggunakan khitosan adalah 30 menit.
3. Kondisi optimum untuk adsorpsi limbah tembaga menggunakan khitosan adalah pada pH 3.
4. Waktu efektif untuk adsorpsi limbah tembaga menggunakan khitosan adalah selama 30 menit.

Daftar Pustaka

Forster, U. and Wittman, T.W., 1983, "*Metal Pollution in The Aquatic Environment*", p. 207-213, Spinger-Verlag, Berlin

Hanafi, M., Syahrul A., Efrina D., dan B. Suwandi, "*Pemanfaatan Kulit Udang untuk Pembuatan Kitosan dan Glukosamin*", LIPI Kawasan PUSPITEK, Serpong