

PEMANFAATAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG KERANG HIJAU (*Perna viridis*) SEBAGAI ADSORBAN LOGAM Cu

Rudi Firyanto, Soebiyono, Muhammad Rif'an
Teknik Kimia Fakultas Teknik UNTAG Semarang
Jl. Pawiyatan Luhur Bendan Dhuwur Semarang

ABSTRAK

Kitosan merupakan biopolimer alam yang terkandung dalam cangkang kerang hijau maupun crustaceae jenis lainnya yang diperoleh dari hasil proses deasetilasi kitin. Kitosan memiliki banyak manfaat diantaranya pada bidang industri, pangan, agrikultur, medis hingga bioteknologi. Proses isolasi kitin dilakukan melalui dua proses yaitu proses deproteinasi dan proses demineralisasi, sedangkan proses isolasi kitosan dilakukan dengan cara proses deasetilasi dari kitin. Proses deproteinasi adalah proses yang bertujuan untuk menghilangkan protein yang terkandung dalam cangkang kerang hijau dengan cara limbah cangkang kerang hijau dipanaskan pada suhu 80°C selama 60 menit dengan menggunakan pelarut NaOH. Proses demineralisasi adalah proses yang bertujuan untuk menghilangkan mineral yang terdapat dalam kitin, dimana dalam proses demineralisasi kitin direaksikan dengan larutan HCl encer. Sedangkan proses deasetilasi adalah proses yang bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil yang terdapat pada kitin dan digantikan dengan gugus amina dengan menggunakan pelarut NaOH pekat. Metode yang digunakan dalam penelitian ini yaitu metode eksperimental design dua level. Dari penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa variable yang paling berpengaruh pada proses adsorpsi logam Cu oleh kitosan yaitu waktu adsorpsi. Hasil yang paling optimum dicapai pada waktu adsorpsi (t) 55 menit dan daya adsorpsi sebesar 47,09 %, dengan ketentuan menggunakan kitosan sebanyak 5 gram, suhu adsorpsi 70-80° C serta kecepatan pengadukan 350 rpm. Dari hasil penelitian ini diperoleh persamaan : $y = -0,007x^2 + 1,004 x + 11,64$.

Kata kunci : kitosan, deproteinasi, *factorial design*

1. Pendahuluan

Indonesia merupakan negara maritim yang mempunyai potensi cukup besar sebagai penghasil jenis ikan dan hewan laut seperti udang, kepiting maupun kerang. Kerang hijau (*Perna viridis*) merupakan salah satu jenis kerang yang digemari masyarakat karena memiliki nilai ekonomis dan kandungan gizi yang sangat baik untuk dikonsumsi, yaitu terdiri dari 40,8% air, 21,9% protein, 14,5% lemak, dan 18,5% karbohidrat. Semakin meningkatnya konsumsi masyarakat terhadap kerang hijau, hal ini tentunya akan menyisakan limbah berupa cangkang kerang hijau. Besarnya jumlah limbah cangkang kerang hijau yang dihasilkan

menimbulkan berbagai masalah lingkungan. Oleh karena itu diperlukan upaya serius untuk menanganinya agar dapat bermanfaat dan mengurangi dampak negatif terhadap kesehatan dan lingkungan.

Selama ini limbah cangkang kerang hijau hanya dimanfaatkan sebagai salah satu material hiasan dinding, hasil kerajinan, atau bahkan sebagai campuran pakan ternak. Pengolahan limbah tersebut tentunya belum mempunyai nilai tambah yang besar karena masih terbatas dari segi harga maupun jumlah produksinya. Salah satu alternatif upaya pemanfaatan limbah cangkang kerang hijau agar memiliki nilai dan daya guna limbah cangkang kerang hijau menjadi produk yang bernilai ekonomis tinggi

adalah pengolahan menjadi kitin dan kitosan sebagai adsorban logam berat.

Penyusun utama dari cangkang kerang hijau adalah kitin, suatu polisakarida alami yang memiliki banyak kegunaan. Sifat kitin yang tidak beracun dan mudah terdegradasi mendorong dilakukannya modifikasi kitin dengan tujuan mengoptimalkan kegunaan maupun memperluas bidang aplikasi kitin. Salah satu senyawa turunan dari kitin yang banyak dikembangkan karena aplikasinya yang luas adalah kitosan. Kitosan merupakan suatu amina polisakarida hasil proses deasetilasi kitin. Senyawa ini merupakan biopolimer alam yang penting dan bersifat polikationik sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti desinfektan, pengawetan makanan, penyerap zat warna tekstil, bahan pembuatan kosmetik, penjernihan air hingga sebagai adsorban logam berat yang membahayakan seperti Cu, Zn, Cd, Pb, Mg dan Fe. Sisi aktif kitosan baik dalam bentuk NH_2 ataupun dalam terprotonasi NH_3^+ mampu mengadsorpsi logam-logam berat melalui mekanisme pembentukan khelat (senyawa kompleks) dan atau penukar ion. Sifat biokompatibel, *biodegradable* dan nontoksik yang dimiliki oleh kitosan merekomendasikan penggunaan senyawa ini dalam industri ramah lingkungan.

Logam berat merupakan sumber pencemar yang sangat membahayakan bagi lingkungan karena dapat mengganggu kehidupan organisme di lingkungan jika keberadaannya melampaui ambang batas. Logam-logam berat ini juga mengancam kesehatan manusia karena dapat menjadi senyawa toksik bila melampaui ambang batas dan berada dalam tubuh manusia. Logam tembaga (Cu) merupakan salah satu logam berat yang keberadaannya dalam lingkungan dapat berasal dari pembuangan air limbah industri kimia yang berasal dari industri penyamakan kulit, pelapisan logam, tekstil maupun

industri cat. Pengaruh logam berat seperti Cu terhadap manusia dapat menyebabkan kerusakan pembuluh darah, ginjal, saraf sentral dan cirrhosis hati. Konsentrasi aman bagi manusia tidak lebih dari 1 ppm (Sugihartono, 1987). Oleh karena itu kandungan logam berat seperti Cu dalam limbah industri yang melebihi ambang batas harus diminimalkan sebelum dibuang ke lingkungan (Wiyarsidkk, 2009).

Berbagai upaya dilakukan dalam penanggulangan masalah logam berat ini, seperti metode fotoreduksi, penukaran ion (resin), pengendapan (koagulasi), elektrolisis dan penyerapan (adsorpsi). Dimana semua metode tersebut dikembangkan dalam kerangka yang ramah lingkungan. Ada beberapa metode dalam pengolahan limbah cair yang mengandung logam berat seperti metode pengendapan, elektrolisis dan solidifikasi. Metode-metode tersebut masih memiliki beberapa kelemahan, misalnya dalam elektrolisis yang membutuhkan energi yang sangat besar. Salah satu metode pengolahan limbah yang mudah dan ramah lingkungan adalah metode adsorpsi dengan adsorben alami seperti kitosan.

Adsorpsi (penyerapan) merupakan salah satu cara perlakuan terhadap logam berat yang paling banyak digunakan karena metode ini aman, tidak memberikan efek samping yang membahayakan kesehatan, tidak memerlukan peralatan yang rumit dan mahal, mudah pengerjaannya dan dapat di daur ulang. Kitosan sebagai produk yang dihasilkan dari limbah industri perikanan dan ramah lingkungan sangat tepat digunakan sebagai adsorban dalam mengurangi bahaya logam berat.

Penyerapan logam berat oleh kitosan dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti aktivitas kitosan, konsentrasi, suhu, pH, waktu penyerapan, kecepatan pengadukan, ukuran partikel dan jenis adsorben serta konsentrasi logam dalam larutan. Aktivitas kitosan akan meningkat

seiring dengan peningkatan derajat deasetilasi kitosan karena semakin besar derajat deasetilasi menunjukkan semakin banyaknya gugus asetil dari kitin yang diubah menjadi sisi aktif NH_2 dalam kitosan.

Dengan demikian diharapkan kitosan dari cangkang kerang hijau bisa dimanfaatkan sebagai adsorban logam tembaga yang berbahaya bagi lingkungan. Kitosan juga mempunyai kemampuan yang cukup tinggi dalam mengikat ion logam dan kemungkinan pengambilan kembali relative mudah terhadap ion yang terikat terhadap kitosan dengan menggunakan pelarut tertentu sehingga bisa digunakan secara berulang-ulang.

Kitosan dapat sebagai adsorban dikarenakan memiliki pasangan elektron bebas dari nitrogen dan oksigen sehingga dapat membentuk kompleks dengan logam tembaga. Untuk mengolah cangkang kerang hijau menjadi kitosan melalui tiga proses yaitu deproteinasi yang bertujuan untuk menghilangkan protein, demineralisasi untuk menghilangkan mineral, dan deasetilasi untuk menghilangkan gugus asetil.

Penelitian kitosan sebagai adsorban logam Cu telah banyak dilakukan sebelumnya. Dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Rahmadani dkk (2011), dengan variabel berubah massa kitosan sebesar 1 mg ; 2 mg ; 3 mg dan konsentrasi larutan CuSO_4 sebesar 0,5 ppm ; 1,0 ppm ; 1,5 ppm menunjukkan hasil bahwa kitosan mampu menyerap logam Cu sebanyak 7,7 % - 37,6% dan kondisi optimum kitosan sebagai adsorban pada massa kitosan 3 mg. Penelitian yang telah dilakukan oleh Wiyarsi (2011), menyimpulkan bahwa semakin banyak massa kitosan yang digunakan maka semakin besar pula daya serap kitosan dengan efisiensi sebesar 63,78% - 99,95%, sedangkan penelitian yang dilakukan oleh Haryani dkk (2007), dengan variabel berubah waktu penyerapan (adsorpsi) menunjukkan hasil

bahwa kitosan mampu menyerap logam Cu sebanyak 48,7 % - 93,6 %.

2. Metode Penelitian

Dalam penelitian ini digunakan metode eksperimental design faktorial dua level. Metode eksperimen merupakan bagian dari metode kuantitatif dan memiliki ciri khas tersendiri yaitu dengan adanya kelompok *treatment* (yang mendapat perlakuan) dan kelompok kontrol (yang tidak mendapat perlakuan). Metode ini digunakan dalam penelitian karena variabel-variabel dapat dipilih dan variabel-variabel lain yang dapat mempengaruhi proses eksperimen dapat dikontrol secara ketat.

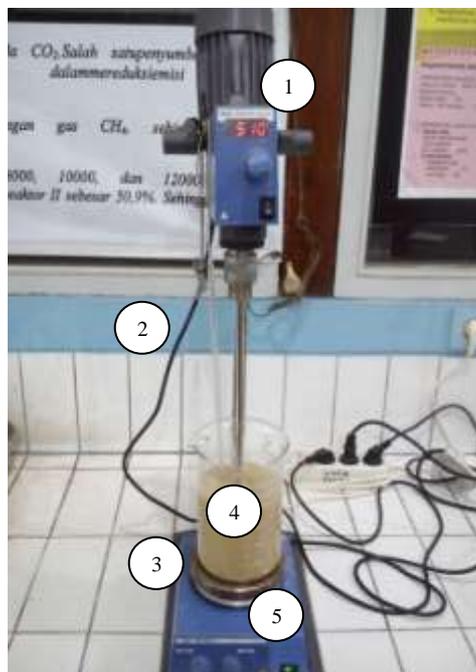
Dalam metode eksperimen terdapat tiga karakteristik, meliputi manipulasi, pengendalian dan pengamatan. Sehingga dalam metode ini, peneliti memanipulasi paling sedikit satu variabel, mengontrol variabel lain yang relevan dan mengobservasi pengaruhnya terhadap variabel terikat. Pada suatu bagian *treatment* yang memiliki kombinasi dari n faktor yang masing-masing dapat ditulis sebagai 2^n factorial. Pemilihan dua level yang masing-masing faktor digunakan untuk memilih percobaan-percobaan yang dilakukan. Dua level adalah untuk tiap variabel digunakan dua nilai yaitu harga rendah (level bawah) dan harga tinggi (level atas).

Dari beberapa variabel kemudian dibuat variasi, setiap variasi diamati hasilnya. Untuk mencari faktor yang paling berpengaruh dari ketiga variabel tersebut dengan cara menghitung harga I (efek) dengan metode *factorial design* dari setiap kombinasi efek utama dan interaksi ketiga variabel tersebut. Setelah mendapat semua harga efek, lalu dibuat "titik" pada grafik normal probability. Setelah semua "titik" untuk masing-masing efek diperoleh kemudian dibuat garis lurus. Titik yang paling jauh dari garis tersebut merupakan titik dari

identitas yang paling berpengaruh. Setelah diperoleh variabel yang paling berpengaruh, selanjutnya diuji pada dengan beberapa harga dari faktor tersebut yang memberikan respon paling maksimal. Harga-harga faktor tersebut dipilih minimal lima harga atau titik yang berbeda agar representatif. Hasil pengamatan hingga diperoleh data, data tersebut diplotkan dalam grafik dan dicari persamaan garisnya dengan pendekatan regresi.

Variabel Berubah. Konsentrasi larutan CuSO_4 50 dan 100 ppm, kecepatan pengadukan 100 dan 350 rpm, waktu 15 dan 60 menit.

Variabel Tetap. Proses Deproteinasi: konsentrasi NaOH 1 N, suhu $80 - 90^\circ\text{C}$, waktu 90 menit; Proses Demineralisasi: konsentrasi HCl 1 N, suhu $60 - 70^\circ\text{C}$, waktu 60 menit; Proses Deasetilasi: konsentrasi NaOH 25 % berat, suhu $80 - 90^\circ\text{C}$, waktu 90 menit; Proses Adsorpsi: massa kitosan 5 gram, volume CuSO_4 200 ml, suhu $70 - 80^\circ\text{C}$



Gambar 1. Rangkaian Alat Percobaan

Keterangan gambar: 1. Motor Pengaduk, 2. Termometer 150°C , 3. Beaker Glass 1000 ml,

4. Larutan NaOH + serbuk cangkang kerang hijau, 5. Pemanas listrik

Cara Kerja

- a. Preparasi cangkang kerang hijau
Cangkang kerang hijau di bersihkan sampai benar-benar bersih lalu dikeringkan dan dihaluskan. Setelah itu diayak dengan ayakan 50-80 mesh.
- b. Deproteinasi
Cangkang kerang hijau yang sudah halus dideproteinasi menggunakan larutan NaOH 1 N dengan perbandingan 1:10 (b/v) dan dipanaskan pada suhu $80-90^\circ\text{C}$ selama 90 menit, diaduk menggunakan motor pengaduk dengan kecepatan 500 rpm. Setelah itu larutan disaring untuk memisahkan padatan dan filtratnya, padatan yang diperoleh dicuci dengan aquadest hingga pH-nya netral. Kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 2 jam dalam oven.
- c. Demineralisasi
Padatan kering hasil deproteinasi selanjutnya didemineralisasi dengan menggunakan larutan HCl 1 N perbandingan 1:10 (b/v) dan diaduk dengan kecepatan 500 rpm pada suhu $60 - 70^\circ\text{C}$ selama 60 menit. Setelah disaring, padatan dicuci dengan aquadest hingga pH-nya netral kemudian dikeringkan pada suhu 80°C selama 2 jam dalam oven untuk mendapatkan kitin kering.
- d. Deasetilasi
Melarutkan kitin dalam larutan NaOH 25 % dengan perbandingan 1:10 (b/v) pada suhu $80 - 90^\circ\text{C}$ selama 90 menit dan diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Padatan kemudian dipisahkan dengan cairan, selanjutnya dicuci dengan aquadest hingga pH-nya netral. Setelah itu padatan dikeringkan pada suhu 80°C dalam oven selama 2 jam, hasil produk ini disebut kitosan.

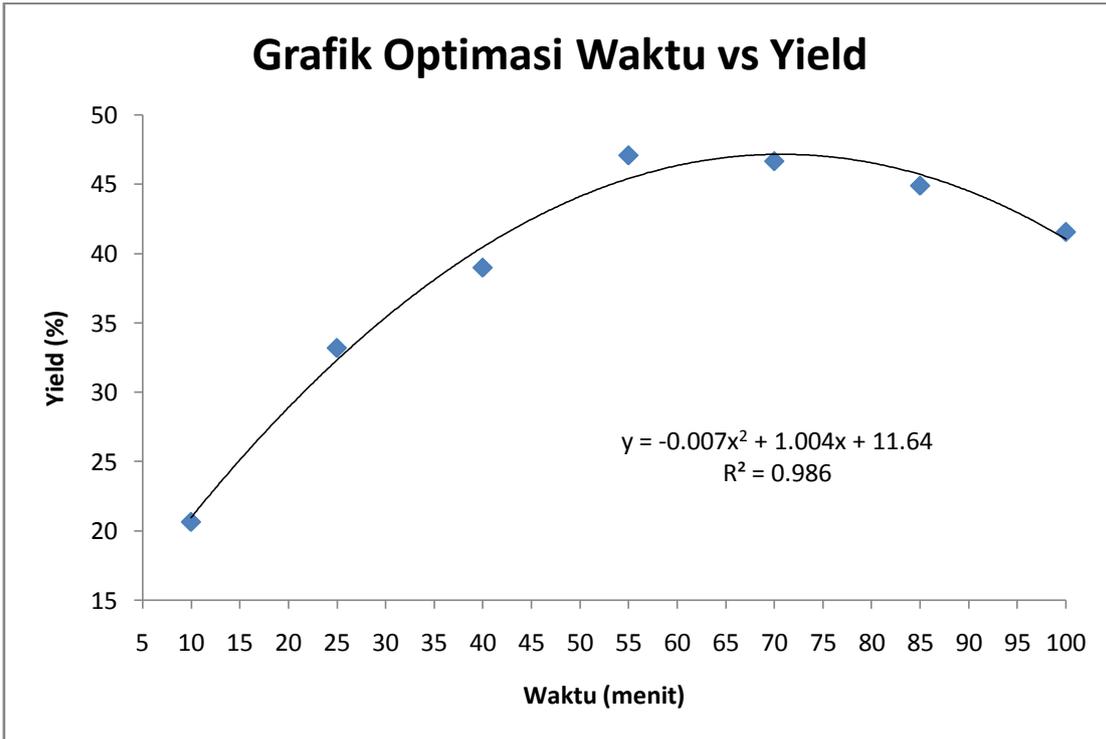
e. Adsorpsi

Serbuk kitosan sebanyak 5,0 gram ditambahkan pada 200 ml larutan CuSO₄ konsentrasi 50 ppm ; 100 ppm. Campuran diaduk dengan kecepatan 100 rpm ; 350 rpm selama 15 menit ; 60 menit, lalu disaring. Kemudian diukur kadar ion tembaga dan dihitung % penurunannya dengan

menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometric (AAS) Method*.

3. Hasil dan Pembahasan

Dari hasil optimasi diperoleh kondisi optimum pada t = 55 menit dengan yield sebesar 47,09 %.



Hasil optimasi menggunakan kitosan seberat 5 gram dengan 200 ml larutan CuSO₄ konsentrasi 100 ppm sebagai variable tetap dan waktu 10 – 100 menit sebagai variable berubah, diketahui bahwa semakin lama waktu adsorpsi maka semakin besar pula % yield sampai pada t = 55 menit. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu adsorpsi maka semakin lama pula waktu kontak antara kitosan dengan larutan CuSO₄ sehingga banyak ion Cu²⁺ yang dapat diserap oleh kitosan. Akan tetapi pada waktu lebih dari 55 menit diperoleh hasil % yield yang semakin menurun karena efisiensi penyerapan kitosan semakin berkurang.

4. Kesimpulan dan Saran

Dari percobaan yang telah dilakukan diperoleh hasil sebagai berikut :

- Kitosan dapat dibuat dari cangkang kerang hijau dibuktikan dengan uji kualitatif
- Variabel yang paling berpengaruh pada proses penyerapan logam Cu menggunakan adsorban kitosan cangkang kerang hijau adalah waktu adsorpsi
- Adapun kondisi optimum dicapai pada: Berat kitosan 5 gram, Suhu adsorpsi 70 – 80°C, Kecepatan pengadukan 350 rpm, waktu adsorpsi 55 menit dan yield 47,09 %.

Pada penelitian ini hanya menggunakan tiga variable yaitu konsentrasi larutan CuSO_4 , kecepatan pengadukan dan waktu penyerapan. Sedangkan variabel lainnya yang berpengaruh pada proses penyerapan ion logam (Cu) dengan menggunakan kitosan seperti aktivitas kitosan, suhu, pH, ukuran sampel belum diteliti. Oleh karena itu diharapkan penelitian selanjutnya dapat meneliti dengan menggunakan variabel tersebut.

Daftar Pustaka

- Alfian, Zul, 2003, *Study Perbandingan Penggunaan Kitosan Sebagai Adsorben dalam Analisis Logam Tembaga (Cu^{2+}) dengan Metode Pelarutan dan Perendaman*, Jurnal Sains Kimia, Universitas Sumatera Utara
- Apsari, Ajeng Tanindya., Dina Fitriasti, 2010, *Studi Kinetika Penjerapan Ion Khromium dan Ion Tembaga Menggunakan Kitosan produk dari Cangkang Kepiting*, Skripsi, Universitas Diponegoro
- Asni, Nurul, dkk., 2014, *Optimalisasi Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting sebagai Adsorben Logam Berat Pb (II)*, Akademi Kimia Analisis Caraka Nusantara
- Box, E.P., 1978, *Statistics for Experimenters vol A*, United States of America
- http://id.m.wikipedia.org/wiki/Kerang_hijau, diakses pada 4 Mei 2015
- Marganov, 2003, *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) Perairan*, http://rudycet.topcities.com/~pps702_71034/~marganov.htm
- Rahmadani, Dewi Susanti, dkk, 2011, *Pemanfaatan Kitosan dari Limbah Cangkang Bekicot sebagai Adsorban Logam Tembaga*, Jurnal Penelitian, Universitas Negeri Medan
- Sugiharto, 1987, *Dasar-dasar Pengelolaan Air Limbah Lampiran 5.1 dan 5.3*, Jakarta : Penerbit Universitas Indonesia (UI-Press)