

**Adsorpsi Pb (II) oleh Kitosan Hasil Isolasi Kitin
Cangkang Kepiting Bakau (*Scylla* sp)
(*Adsorption of Pb (II) by Chitosan Resulted from Bakau Crab's Shell
(Scylla sp) Chitin Isolation*)**

Indah Sanjaya dan Leny Yuanita
Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya

ABSTRACT

*The aim of this research was to find the effect of interaction time on adsorption of Pb (II) by chitosan. The research was done in three stages: (i), the isolation of chitin from Bakau Crab's Shell (*Scylla* sp); (ii), chitin deacetylation becomes chitosan; (iii), interaction of chitosan to Pb (II). Qualitative analysis was done by ninhidrin test, while quantitatively was carried out by infra red spectra. Langmuir-Hinschelwood kinetic equation was applied to determine adsorption velocity of chitosan to Pb (II), and one way analysis of variance to determine the effect of interaction time to adsorption of Pb (II) ($\alpha = 5\%$). Interaction time was 10, 30, 50, 70, 90, 110, and 130 minutes. The results showed that: (a) deacetylation degree of chitin and chitosan were 35.94 and 65.28 % respectively, (b) ninhidrin test was resulting purple colour for chitosan, (c) period time of equilibrium to adsorb Pb (II) was 70 minutes. From Langmuir-Hinschelwood kinetic equation resulting that $k_1 = 0.0014 \text{ minutes}^{-1}$ and $K = 1189.6 \text{ M}^{-1}$. Range of chitosan adsorption velocity to Pb (II) was 2977.10^7 to $3.275.10^7 \text{ mol/L minutes}$.*

Keywords: adsorption, chitin, chitosan, Scylla sp, Pb (II)

PENDAHULUAN

Kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan masalah besar saat ini. Dampak kontaminasi logam berat di lingkungan khususnya sektor industri menyebabkan terjadinya peningkatan jumlah dan jenis pencemar yang masuk ke lingkungan, sehingga kesetimbangan lingkungan menjadi terganggu. Logam berat merupakan salah satu sumber pencemar bagi lingkungan hidup. Di Indonesia pada tahun 1983 tepatnya di teluk Jakarta menunjukkan kandungan Hg, Cd, Pb, Zn dan Ni melebihi nilai ambang batasnya dan pencemaran logam berat (Cd, Hg, Pb, dan Ni) di perairan timur Surabaya yang dibuktikan dengan tingginya kandungan logam berat tersebut pada kerang (Pikir, 1991).

Pencemaran yang disebabkan oleh logam berat terutama bersumber dari limbah industri, baik dalam bentuk logam murni maupun bentuk campuran. Pencemaran tersebut biasanya terjadi karena pembuangan limbah yang tidak terkontrol. Timbal merupakan salah satu logam berat yang dapat menurunkan kualitas air. Dalam kadar yang tinggi logam tersebut dapat mengganggu sistem saraf, organ dan sistem organ. Menurut Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 51/ Men LH/ 10/ 1998 tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri ambang batas logam timbal (Pb) adalah 0,1-1 mg/L (Setyaningtyas, 2000).

Salah satu upaya dalam mengatasi masalah polutan dan kontaminan di lingkungan adalah dengan teknik adsorpsi. Keuntungan dari teknik ini adalah biaya yang dikeluarkan relatif kecil dan tidak menimbulkan racun.

Kitin merupakan salah satu sumber alam polisakarida yang terbesar jumlahnya setelah selulosa. Kitin adalah suatu polimer anhidro N-asetil-D-glukosamin, mempunyai massa molekul relatif besar yaitu sekitar $1,2.10^6$ gram/mol. Kitin mempunyai rumus kimia $(C_8H_{13}NO_5)_n$ dengan struktur $[\beta-(1 \rightarrow 4)-2\text{-asetamida-2-deoksi-D-glukosa}]_n$ didapat dari isolasi kulit dan kepala hewan berkulit keras (*Crustacea*), serangga dan jamur dengan cara deproteinasi dan demineralisasi (Windholz, 1983).

Kitosan merupakan turunan dari kitin dengan struktur $[\beta-(1 \rightarrow 4)-2\text{-amina-2-deoksi-D-glukosa}]_n$ merupakan hasil dari deasetilasi dari kitin. Kitosan adalah hasil deasetilasi kitin, merupakan suatu polimer yang bersifat polikationik. Keberadaan gugus hidroksil dan amino sepanjang rantai polimer mengakibatkan kitosan sangat efektif mengadsorpsi kation ion logam berat maupun kation dari zat-zat organik (protein dan lemak). Interaksi kation logam dengan kitosan adalah melalui pembentukan kelat koordinasi oleh atom N gugus amino dan O gugus hidroksil (Tao Lee, *et al.*, 2001). Kitosan juga dapat membentuk sebuah

membran yang berfungsi sebagai adsorben pada waktu terjadinya pengikatan zat-zat organik maupun anorganik oleh kitosan. Hal ini yang menyebabkan kitosan lebih banyak manfaatnya dibandingkan dengan kitin.

Kepiting merupakan salah satu komoditi ekspor non migas yang menghasilkan limbah berbentuk cangkang, dapat dimanfaatkan dalam pembuatan kitin dan kitosan. Kepiting bakau (*Scylla sp*) merupakan salah satu komoditas perikanan yang hidup di perairan pantai, khususnya di hutan bakau (*mangrove*). Komunitas kepiting bakau cukup besar dibanding dengan kepiting rajungan; oleh karenanya Indonesia merupakan negara pengekspor kepiting bakau. Di samping itu tingginya protein cangkang kepiting bakau daripada rajungan, akan mempengaruhi jumlah kitin yang diperoleh. Menurut Muzarelli dalam Suhardi (1993), kandungan kitin dalam cangkang kepiting sekitar 71.4 %

Hasil penelitian menunjukkan adsorpsi Cr(VI) oleh kitosan cangkang udang mencapai kesetimbangan pada waktu interaksi 60-90 menit (Adriana, 2001); sedangkan menurut Sudin (2003), laju adsorpsi Pb(II) oleh kitosan cangkang kepiting rajungan berkisar $8.5514 \cdot 10^{-8}$ – $8.6734 \cdot 10^{-8}$ dan relatif konstan pada menit ke 60.

Penelitian ini bertujuan mendeskripsikan pengaruh waktu interaksi adsorpsi Pb (II) oleh kitosan hasil isolasi kitin cangkang kepiting bakau (*Sylla sp*), sehingga bermanfaat bagi pemulihan air limbah melalui proses adsorpsi.

METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi labu dasar bulat 3 mulut 2000 ml, pendingin Liebig, termometer, gelas kimia 1000ml dan 25 ml, labu ukur 1000 ml, magnetic stirrer, corong Buchner, pompa vakum, seperangkat alat spektrofotometer IR (merk FTIR JASTCO 5300), seperangkat alat SSA (merk Non Varian BGC), neraca analitik, seperangkat alat pengocok/pengaduk, ayakan 50 mesh. Sedangkan bahan yang digunakan adalah cangkang kepiting bakau, HCl 2 N, Ninhidrin, NaOH 1 N dan Pb (NO₃)₂.

Metode

Penelitian ini dilakukan dalam 2 tahap yaitu Penelitian Pendahuluan dan Penelitian Utama.

1. Penelitian Pendahuluan

Tahap Isolasi Kitin

Cangkang Kepiting bakau (*Scylla sp*) dibersihkan, dicuci, dan dikeringkan pada terik matahari. Kemudian dihaluskan dan diayak dengan ayakan 50 mesh. 50 gram cangkang kepiting bakau yang telah diayak dimasukkan ke dalam labu refluks 2000 ml kemudian ditambah dengan 500 ml NaOH 1 N (b/v). Campuran cangkang kepiting bakau dan NaOH direfluks selama 12 jam pada temperatur 100° C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Setelah itu didinginkan, disaring dan residu dicuci dengan aquadest sampai netral, kemudian dikeringkan pada suhu 60°C selama 4 jam.

40 gram residu ditambah dengan 600 ml HCl 2 N dan mengaduknya selama 30 menit pada temperatur kamar. Setelah itu disaring dan dicuci dengan aquadest sampai filtratnya netral. Kemudian endapan dikeringkan pada suhu 60°C selama 4 jam dan diperoleh kitin. Kitin diuji dengan ninhidrin dan Spektrofotometer IR.

Deasetilasi Kitin (Metode Hackmann)

250 ml NaOH 50 % (b/v) ditambahkan ke dalam 25 gram kitin, kemudian direfluks selama 2 jam pada suhu 100°C. Hasil refluks didinginkan, disaring dan dicuci dengan aquades sampai filtratnya netral. Residu dikeringkan pada suhu 60 °C selama 4 jam. Hasil dari proses ini (Kitosan) diidentifikasi dengan ninhidrin dan spektrofotometer IR. Ninhidrin (triketohidrine hidrat) merupakan zat pengoksidasi yang kuat dapat bereaksi dengan gugus amina (dari senyawa kitosan). Pada pH 4-8 membentuk senyawa berwarna ungu.

Tahap identifikasi gugus fungsional adsorben

Sejumlah kitin dibuat dalam bentuk pelet dengan KBr. Pelet KBr dibuat dengan menghaluskan beberapa mg kitin dengan 250 mg KBr kering dan diberi tekanan dibawah vakum. Sampel dalam bentuk pelet dianalisis dengan Spektrofotometer infra merah FTIR JASTCO 5300 dan didapatkan spektra kitin. Hal yang sama dilakukan pada cangkang kepiting bakau dan kitosan hasil eksperimen.

2. Penelitian Utama (Adsorpsi Pb (II) oleh Kitosan)

100 mg kitosan diinteraksikan dengan 20 ml larutan Pb(NO₃)₂ dengan konsentrasi awal

98,3896 mg/L pada suhu kamar dengan variasi waktu interaksi 0, 10, 30, 50, 70, 90, 110, dan 130 menit. Kemudian didekantir dan filtrat yang diperoleh diukur dengan menggunakan seperangkat alat Spektrofotometer SSA-nyala merk Non Varian BGC.

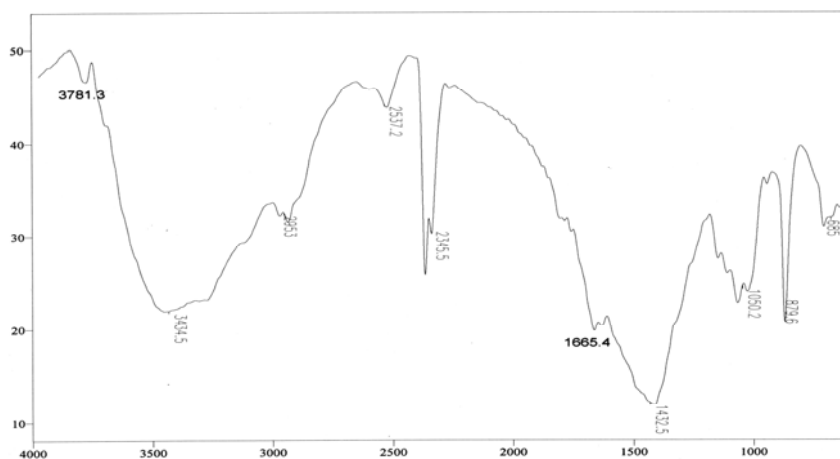
HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi Gugus Fungsional Kitin Dan Kitosan

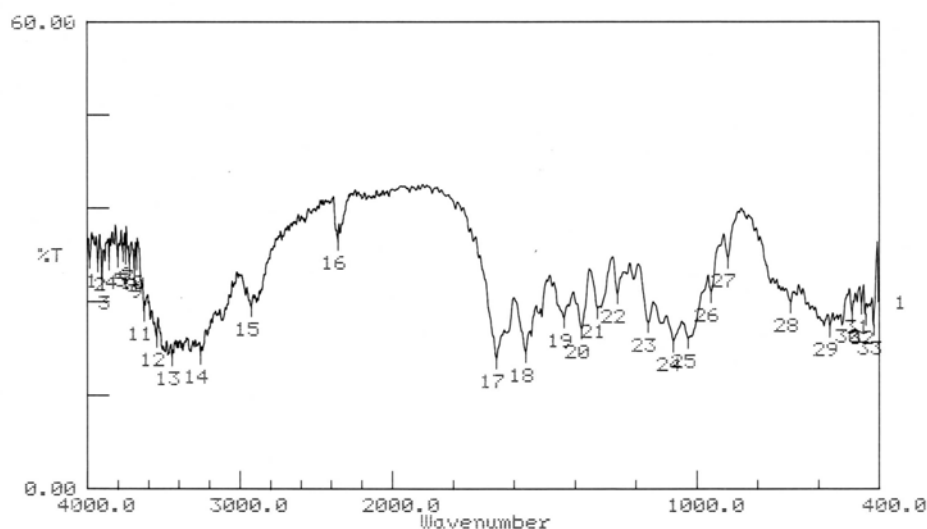
Identifikasi gugus fungsional kitin dan kitosan dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer infra merah, Gambar 1, 2 dan 3 menunjukkan spektra infra merah cangkang kepiting bakau sebagai bahan dasar pembuatan adsorben, kitin hasil dari tahap deproteinasi dan

demineralisasi dari cangkang kepiting bakau, serta kitosan hasil deasetilasi kitin.

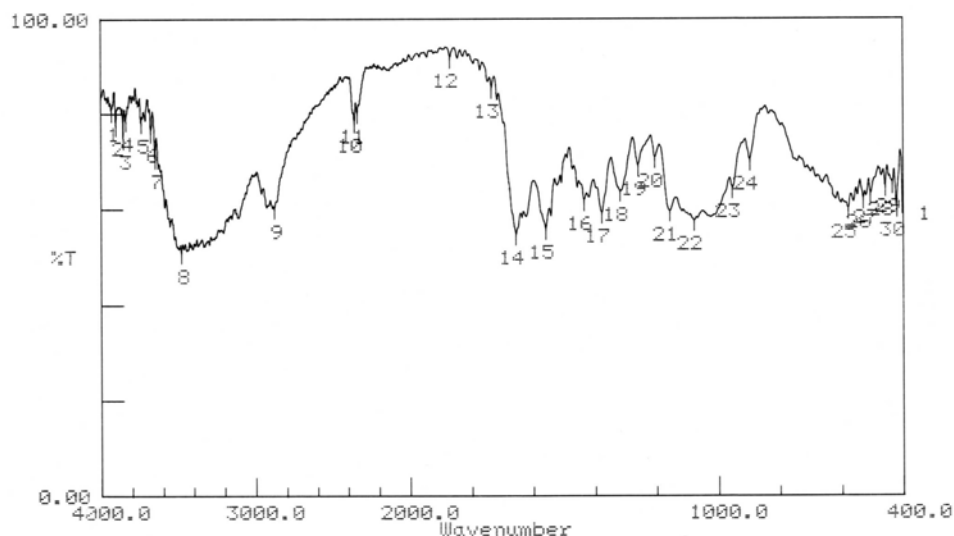
Pada cangkang kepiting bakau terdapat serapan pada bilangan gelombang 879,6 cm^{-1} diakibatkan adanya rentang Si-C yang menunjukkan adanya mineral silika, sedangkan pada kitin tidak ditemukan serapan pada bilangan gelombang 879,6 cm^{-1} . Hal ini dikarenakan larutnya silika akibat perlakuan dengan menggunakan basa kuat ataupun akibat dari proses demineralisasi. Proses transformasi gugus amida (NHCOCH_3) menjadi gugus amina (NH_2) juga terdapat pada bilangan gelombang 1657 cm^{-1} . Di dalam kitin persentase dari serapan pada bilangan gelombang 1657 cm^{-1} sebanyak 16,8% sedangkan pada kitosan sebanyak 54,7%.



Gambar 1. Spektra IR Cangkang Kepiting Bakau



Gambar 2. Spektra IR Kitin



Gambar 3. Spektra IR Kitosan

Uji ninhidrin kitosan hasil isolasi menunjukkan positif yang dapat dilihat dari perubahan warna ungu yang terjadi setelah kitosan diinteraksikan dengan larutan ninhidrin, sedangkan pada kitin tidak memberikan warna ungu. Ninhidrin merupakan oksidator kuat yang bereaksi dengan gugus amina dari senyawa kitosan pada pH 4-8 menghasilkan senyawa hasil ikatan antara hidrindantin dan ninhidrin melalui jembatan nitrogen yang berwarna ungu (Tranggono dalam Moefida, 2003).

Berdasarkan perhitungan perbandingan absorbansi pada bilangan gelombang 1665 cm^{-1} dan 3450 cm^{-1} yang masing-masing menunjukkan gugus aktif NH_2 dan OH (Bastaman, 1991), didapatkan derajat deasetilasi untuk kitin dan kitosan adalah 35,94% dan 65,28%; dengan demikian kitosan yang dihasilkan sudah memenuhi standar sebagai adsorben (> 60%) (Suhardi, 1993).

Adsorpsi Ion Logam Pb (II) Terhadap Kitosan Hasil Isolasi

Analisis data pada Tabel 1 menghasilkan harga $p < 0,05$ maka waktu interaksi berpengaruh terhadap adsorpsi timbal (II) oleh kitosan hasil isolasi dengan taraf signifikansi 5%. Hasil uji lanjut HSD ($\alpha = 0,05$) yang terdapat pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa antar perlakuan 10 menit, 30 menit, 50 menit terdapat perbedaan yang bermakna; sedangkan antar perlakuan 70

menit, 90 menit, 110 menit tidak terdapat perbedaan bermakna. Hal ini menunjukkan terjadinya kesetimbangan adsorpsi. Pada kondisi kesetimbangan jumlah Pb(II) teradsorpsi relatif konstan karena gugus fungsi kitosan telah dijenuhi oleh Pb(II) mengisi lapisan monolayer yang menutup seluruh permukaan adsorben.

Kinetika Reaksi Adsorpsi Ion Logam Pb(II) Terhadap Kitosan Hasil Isolasi

Data yang diperoleh selanjutnya dibuat grafik Kinetika Langmuir-Hinshelwood untuk mengetahui harga konstanta adsorpsi-desorpsi (K) serta harga konstanta laju adsorpsi (k_1). Dari data pada Tabel 2 dapat dibuat Kurva Kinetika Langmuir Hinshelwood dengan t/C_A sebagai absis dan $[\ln(C_0/C_A)]/C_A$ sebagai ordinat.

Berdasarkan data pada Tabel 2 dapat dilakukan analisis secara statistik dengan regresi linier pada SPSS. Hasil analisa kurva kinetika Langmuir-Hinshelwood dengan regresi linier menghasilkan probabilitas (p) $< 0,05$ dan nilai $\beta = 0,981$, berarti ada hubungan linier antara t/C_A dengan $[\ln(C_0/C_A)]/C_A$. Dari data pada Tabel 2 dapat dibuat grafik, sehingga diperoleh harga K dan k_1 diperoleh dari intersep dan slopenya. Grafik Kinetika Langmuir-Hinshelwood terdapat pada Gambar 4.

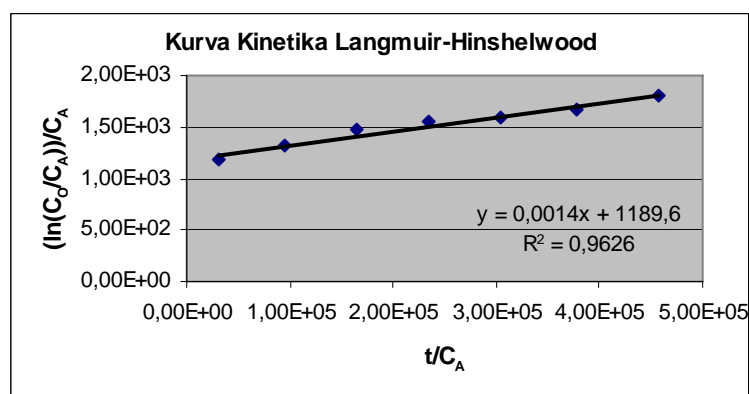
Tabel 1. Pengaruh Waktu Interaksi Terhadap Adsorpsi Pb (II) oleh Kitosan Hasil Isolasi

Waktu interaksi (menit)	[Pb] teradsorpsi perberat kitosan (mol/g).10 ⁻⁵	F, p
10	31,2203 ^a	F = 65.064 p < 0.05
30	33.3367 ^b	
50	35.4002 ^c	
70	36.6171 ^{cd}	
90	36.9346 ^{cd}	
110	37.9399 ^{de}	
130	39.4213 ^e	

Keterangan : angka –angka yang diikuti dengan huruf yang sama tidak berbeda nyata pada uji HSD $\alpha = 0,05$.

Tabel 2. Data Langmuir- Hinshelwood Adsorpsi Ion Pb (II) oleh Kitosan Hasil Isolasi dengan Variasi Waktu Interaksi

Waktu (menit)	C ₀ (mol/L).10 ⁻⁴	C _A (mol/L).10 ⁻⁴	C ₀ /C _A	Ln(C ₀ /C _A)	t/C _A 10 ⁴	(Ln (C ₀ /C _A))/C _A 10 ⁴
10	4,7488	3,2419	1,4648	0,3817	3,0846	0,1177
30	4,7488	3,1398	1,5125	0,4137	9,5548	0,1318
50	4,7488	3,0402	1,5620	0,4460	16,4464	0,1467
70	4,7488	2,9814	1,5928	0,4655	23,4786	0,1561
90	4,7488	2,9661	1,6010	0,4706	30,3427	0,1587
110	4,7488	2,9176	1,6276	0,4871	37,7022	0,1670
130	4,7488	2,8461	1,6685	0,5119	45,6766	0,1799



Gambar 4. Grafik Kinetika Langmuir- Hinshelwood Adsorpsi Pb (II)

Grafik Kinetika Langmuir-Hinshelwood untuk adsorpsi Pb (II) oleh kitosan dengan berbagai waktu interaksi menghasilkan persamaan : $y = 0,0014 x + 1189,6$. Maka dapat diperoleh harga $k_1 = 0,0014 \text{ menit}^{-1}$, sedangkan harga $K = 1189,6 \text{ M}^{-1}$. Harga K dan k_1 tersebut kemudian dimasukkan kedalam

persamaan $\frac{dC}{dt} = \frac{k_1 C}{1 + KC}$ untuk menentukan besarnya laju adsorpsi. Adapun besarnya laju adsorpsi yang terjadi dapat kita lihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Laju Adsorpsi Pb (II) oleh Kitosan Hasil Isolasi

Waktu Interaksi (menit)	$C_A(\text{mol/L}).10^{-4}$	Laju pengurangan Pb (mol/L menit). 10^{-7}
10	3.2419	3.275
30	3.1398	3.200
50	3.0402	3.126
70	2.9814	3.081
90	2.9661	3.069
110	2.9176	3.032
130	2.8461	2.977

Berdasarkan data pada Tabel 3 dapat diketahui bahwa semakin lama waktu interaksi maka laju pengurangan Pb (II) semakin menurun berarti semakin kecil pula ion Pb (II) yang terikat oleh adsorben. Hal ini disebabkan karena adsorben kitosan telah jenuh oleh molekul adsorbat. Menurut Smith (1981) kecepatan adsorpsi akan menurun dengan semakin meningkatnya jumlah situs kosong yang terisi oleh molekul adsorbat.

Jika diperbandingkan dengan hasil Sudin (2003) terhadap cangkang kepiting rajungan, didapatkan bahwa untuk kitosan cangkang kepiting rajungan pada waktu interaksi 60 menit terjadi titik kesetimbangan adsorpsi; sedangkan untuk kepiting bakau pada 50-70 menit belum tercapai kesetimbangan, dan pada waktu interaksi 90 menit baru terjadi kesetimbangan. Laju adsorpsi lebih tinggi pada kitosan cangkang kepiting bakau; pada kepiting rajungan $8.5514 - 8.6734 \times 10^{-8}$ mol/L menit sedangkan kepiting bakau $2.977 - 3.275 \times 10^{-7}$ mol/L menit. Perbedaan tinggi laju adsorpsi tersebut menunjukkan bahwa kitosan cangkang kepiting bakau lebih baik digunakan sebagai adsorben dalam pengikatan Pb daripada cangkang kepiting rajungan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

1. Isolasi kitin dan kitosan dari cangkang kepiting bakau dilakukan dengan menggunakan metode Hackmann dihasilkan kitin dan kitosan dengan derajat deasetilasi 35,94% dan 65,28%. Berdasarkan hasil perhitungan derajat deasetilasi tersebut menunjukkan bahwa kitosan yang dihasilkan telah memenuhi standar sebagai adsorben karena derajat deasetilasinya > 60%.

2. Waktu interaksi berpengaruh terhadap adsorpsi ion logam Pb(II) oleh kitosan. Pada waktu interaksi 70 menit sudah diperoleh titik kesetimbangan. Hal ini dikarenakan adsorben (kitosan) telah jenuh oleh Pb(II).
3. Laju adsorpsi kitosan hasil isolasi terhadap Pb (II) berkisar antara $2,977.10^{-7}$ sampai $3,275.10^{-7}$ mol/L. menit.

Saran

Isolasi kitin dari cangkang kepiting bakau dengan menggunakan metode Hackman memerlukan tenaga, waktu dan biaya yang tidak sedikit. Oleh karena itu perlu dicoba dengan metode yang lebih efektif dan efisien. Penelitian ini masih bisa dikembangkan menggunakan variabel selain waktu.

Perlu diterapkan penelitian ini dalam skala industri sebagai alternatif penanganan limbah industri.

DAFTAR PUSTAKA

- Adriana, A.A., dkk. 2001. Adsorpsi Cr (VI) dengan Adsorben Khitosan. *Jurnal Kimia Lingkungan*, **3** (1).
- Bastaman, dkk. 1991. *Penelitian Limbah Udang Sebagai Bahan Industri Chitin dan Chitosan*. Laporan Hasil Penelitian dan Pengembangan Industri Hasil Pertanian.
- Iswanto, A. 2003. *Adsorpsi Ion Logam Krom (III) Oleh Kitosan dari Kitin Cangkang Rajungan (Portunus Pelagicus)*. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Surabaya : UNESA.
- Moefida, E. 2003. *Pengaruh Lama Proses Deasetilasi Kitin Menjadi Kitosan dari Cangkang Rajungan (Portunus Pelagicus Linn) terhadap Beberapa Parameter Kitosan*. Skripsi S-1 Yang Tidak Dipublikasikan. UNESA.
- Pikir, S. 1991. *Sedimen Dan Kerang Sebagai Indikator Adanya Logam Berat Cd, Hg, dan Pb dalam Pencemaran di Lingkungan Estuari*. Disertasi Doktor yang tidak dipublikasikan. Surabaya : UNAIR.
- Sudin, A. 2003. *Pemanfaatan Kitosan Dari Limbah Cangkang Rajungan (Portunus pelagicus Linn)*. Skripsi S-1 yang tidak dipublikasikan. Surabaya : UNESA.

- Suhardi. 1993. *Khitin dan Khitosan*. Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi. Yogyakarta: UGM.
- Tao Lee, S., Long Mi, F., Ju Shen., Shing Shyu, S. 2001. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper (II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Polymer* **42**: 1879-1892
- Windholz, 1983. *Chitin and Chitosan*. New Castle : N.Y University.