OPTIMASI KITOSAN CANGKANG RAJUNGAN TERMODIFIKASI ASETALDEHID SEBAGAI ADSORBEN ION LOGAM Pb(II)

Fitrianik Anggreni, Lely Kurniawati, Saprini Hamdiani
Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Mataram, 2018
Jl.Majapahit 62 Mataram 83125, Indonesia
Email: fitrianikanggreni112@gmail.com

ABSTRAK

Limbah Rajungan (*Portunus pelagicus*) merupakan limbah yang bernilai ekonomis jika dilakukan pengolahan lebih lanjut, yaitu dengan mengolah cangkang rajungan sebagai bahan baku pembuatan kitosan. Kitosan merupakan biopolimer dengan kemampuan adsorpsi terhadap ion logam yang sangat baik. Modifikasi kitosan banyak dilakukan sebagai upaya meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap ion logam. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses isolasi kitosan dari limbah cangkang rajungan, mengetahui pengaruh konsentrasi kitosan-asetaldehid terhadap kapasitas adsorpsi dan mengetahui pengaruh efektivitas adsorben kitosan-asetaldehid terhadap logam Pb(II). Pada penelitian ini, isolasi kitosan dari limbah cangkang rajungan terjadi melalui tahap demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi. Kitosan yang diperoleh dimodifikasi menjadi kitosan-asetaldehid dengan penambahan asetaldehid. Karakterisasi senyawa kitosan dan kitosan-asetaldehid dilakukan menggunakan spektroskopi FTIR dan pengukuran kadar ion logam Pb(II) hasil adsorpsi dianalisis menggunakan AAS. Berdasarkan hasil penelitian, besarnya hasil deasetilasi (kitosan) yang didapatkan pada penelitian ini, dari 100 gram serbuk cangkang rajungan didapatkan persentasi demineralisasi 25,01%, deproteinasi 18,86% dan deasetilasi 64,15%. Derajat deasetilasi pada kitosan hasil isolasi cangkang rajungan sebesar 49,96%. Modifikasi kitosan-asetaldehid terbentuk pada kondisi optimum yaitu pada konsentrasi asetaldehid 2%, pH optimum adsorpsi ion logam Pb(II) oleh adsorben kitosan dan kitosan modifikasi (kitosan-asetaldehid 2%) terjadi pada pH 4 dengan waktu kontak optimum 60 menit. Kapasitas adsorpsi ion logam Pb(II) oleh adsorben kitosan diperoleh sebesar 63.44% dan kitosan modifikasi (kitosan-asetaldehid 2%) sebesar 80.68%.

Kata kunci: *cangkang rajungan, Kitosan, Modifikasi Kitosan, Asetaldehid, Adsorpsi, Logam Pb(II).*

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki kawasan perairan yang sangat luas dan menjadikannya sebagai salah satu negara pengekspor komoditas rajungan. Rajungan diekspor dalam bentuk beku, dimana bagian kepala dan cangkang telah dipisahkan. Cangkang rajungan dibuang dan berpotensi menghasilkan limbah yang mencemarkan lingkungan. Pada tahun 2006, Indonesia memproduksi 11.008 ton rajungan, dimana 85% diantaranya merupakan limbah cangkang. Salah satu alternatif untuk memanfaatkan limbah cangkang tersebut adalah dengan mengolahnya menjadi produk baru yang memiliki nilai ekonomis, yaitu kitosan (Yuliusman et.al., 2010). Kitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, sedikit larut dalam HCl, HNO_3, dan H_3PO_4 serta tidak larut dalam H_2SO_4. Kitosan lebih mudah dilarutkan dalam asam-asam encer seperti asam asetat, asam format, asam sitrat

(Meriatna, 2008). Kitosan juga tidak larut dalam beberapa pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetil formamida dan dimetil sulfoksida (Apsari *et al*., 2010).

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui reaksi kimia dengan tahap-tahap deproteinisasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Kitin merupakan polimer alami yang kelimpahannya terbesar setelah selulosa dan banyak terkandung pada limbah hasil laut, khususnya golongan *Crustacea* seperti udang, kepiting, rajungan, dan lobster (Austin *et al*. 1990). Salah satu sumber kitin adalah cangkang rajungan. Pemilihan rajungan sebagai bahan baku pembuatan kitosan di dasarkan pada kadar kitin yang tinggi yakni berkisar antara 20-30% dan bahan yang mudah di dapat karena banyak di konsumsi masyarakat, hal ini tergantung pada jenis rajungan dan tempat hidupnya.

Aplikasi kitosan yang saat ini banyak dikembangkan yaitu sebagai adsorben. Kitosan dipilih sebagai material dasar adsorben karena biaya produksinya rendah, tidak menghasilkan limbah baru, dan efektif pada konsentrasi rendah. Kitosan juga memiliki selektivitas dan kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap logam berat (Lin *et al.*, 2011).

Kitosan memiliki kekurangan jika digunakan sebagai material adsorben dalam perairan, karena kitosan larut dengan cepat dalam asam organik seperti asam formiat, asam sitrat dan asam asetat. Akan tetapi, kelebihan kitosan memiliki potensi yang baik sebagai adsorben. Keberadaan gugus aktif pada kitosan (hidroksil dan amina) memungkinkan sintesis berbagai turunan kitosan yang dapat didesain agar mempunyai sifat-sifat tertentu, seperti larut dalam berbagai pH, kemampuan adsorpsi ion logam yang baik, dan tidak larut dalam asam (Oshita, 2008).

Penggunaan kitosan secara langsung sebagai adsorben kurang efektif karena kitosan rapuh secara mekanik dan mudah didegradasi secara biologi, serta mudah larut dalam asam encer. Sehingga dilakukan modifikasi kitosan, dilakukannya modifikasi agar kitosan tidak larut dalam asam. Pada penenlitian ini, digunakan asetaldehid modifikasi kitosan. Asetaldehid merupakan bahan yang mempunyai kegunaan yang sangat luas dalam industri kimia, asetaldehid dengan rumus molekul CH_3CHO. Tujuan penggunaan asetalehid sebagai agen pengikat silang adalah agar kitosan lebih stabil dalam keadaan asam, hal ini perlu dilakukan mengingat kitosan dalam penelitian ini akan diaplikasikan untuk menjerap logam Pb (timbal) yang terdapat dalam limbah kebanyakan senyawa-senyawa yang terdapat di limbah dalam keadaan asam (pH rendah) (Sukardjo dan Nanik, 2011). Selain itu, adanya senyawa aldehid sebagai agen modifikasi dapat meningkatkan stabilitas struktur kitosan meningkat baik secara termal maupun dalam kondisi asam (Muharam *et al*., 2010).

Dalam penelitian ini digunakan logam timbal (Pb) sebagai adsorbat. Logam Pb tidak dapat terdegradasi secara biologi maupun kimia (Chiron, *et.al*, 2003). Logam timbal (Pb) merupakan salah satu logam yang berbahaya karena dapat menyebabkan keracunan melalui pernafasan atau terserap melalui kulit, dapat merusak sistem saraf, sistem reproduksi, kerusakan hati, dan mempengaruhi ginjal. Serta dapat mengganggu kehidupan organisme di lingkungan jika keberadaannya melampaui ambang batas (Tiara, 2014).

Pada penelitian sebelumnya, kitosan murni digunakan sebagai adsorben pada ion logam Pb^{2+} yang menghasilkan kapasitas adsorpsi maksimal sebesar 13,05 mg/g (Chen *et al.*, 2008). Chen *et al.*, tahun (2009), menggunakan kitosan termodifikasi glutaraldehid dan *crosslinking* logam mampu mengadsorpsi ion Cu^{2+} dengan

kapasitas adsorpsi sebesar 33,00 mg/gr.. Menurut Sukardjo dan Nanik, 2011, sintesis kitosan dari cangkang kepiting dan kitosan yang dimodiikasi melalui pembentukan bead kitosan berikatan silang dengan asetaldehid sebagai agen pengikat silang untuk adsorbsi ion logam Cr(VI) yang diadsorpsi sebanyak 0,1024%. Ruswanti et al., (2009), membran kitosan padat dari cangkang rajungan (*portunus pelagicus*) dan aplikasinya sebagai adsorben ion mangan (II) dan besi (II) dengan kapasitas 5.967 mg/g dan 4.643mg/g, sedangkan derajat deasetilasi sebesar 76%. Modifikasi kitosan dari cangkang rajungan dengan penggunan agen *crosslinking* asetaldehid diharapkan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap logam Pb lebih baik dibandingkan pada penelitian yang telah dilakukan oleh Chen, et al., (2008).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah semua peralatan dasar dari gelas di laboratorium kimia, *hot plate*, waterbath *shaker*, kertas saring, oven, termometer, *magnetic stirrer*, pH meter, vakum filter, *rubber bulb*, *blender*, timbangan analitik, stopwatch, satu set alat refluks, AAS, spektrometer FTIR. Bahan–bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain; Cangkang Rajungan, NaOH p.a, akuades (H_2O), asetaldehid (E-Merck), HCl p.a, $NaHCO_3$ p.a, CH_3COOH p.a, $Pb(NO_3)_2$ p.a, Larutan buffer sitrat.

Isolasi Kitosan

Tahap Demineralisasi

Sebanyak 100 g serbuk limbah cangkang rajungan yang sudah dihaluskan tersebut ditambahkan dengan larutan HCl 1,5 M sebanyak 1500 mL dengan perbandingan 1:15 (b/v) antara pelarut dan sampel. Campuran dipanaskan pada suhu 60-70 ºC selama 4 jam. Kemudian hasil dicuci dengan aquades untuk menghilangkan HCl yang tersisa sampai pH netral. Setelah netral, lalu disaring. Selanjutnya padatan dikeringkan pada oven dengan temperatur 60 ºC sampai kering (kurang lebih selama 8 jam).

Tahap Deproteinasi

Serbuk cangkang rajungan yang didapatkan dari hasil demineralisasi ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (b/v) antara pelarut dengan sampel. Campuran tersebut dipanaskan pada suhu 60-70 ºC selama 1 jam. Hasil padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades untuk menghilangkan NaOH yang tersisa sampai pH netral lalu disaring. Air hasil cucian diuji dengan indikator pp, bila tidak terjadi perubahan warna merah muda (pink) maka sisa OH- yang terkandung sudah hilang. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven 60 ºC sampai kering. Setelah itu sampel tersebut ditimbang. Kitin yang diperoleh kemudian diuji dengan alat instrumen FTIR.

Tahap Deasetilasi

Hasil yang diperoleh dari proses deproteinasi dilanjutkan dengan proses deasetilasi dengan menambahkan larutan NaOH 60% dengan perbandingan1:10 (b/v) antara pelarut dengan sampel. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 100-110 ºC selama 1 jam. Hasil padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades untuk menghilangkan NaOH yang tersisa sampai pH netral lalu disaring. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven 60 ºC sampai kering. Setelah itu sampel ditimbang. Kitosan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan alat instrument FTIR.

Tahap Pembuatan Adsorben Termodifikasi

Penelitian ini mengikuti metode penelitian Hastuti, Masykur dan Ifada (2011) yaitu sebanyak 2 gram kitosan

dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 1 % (v/v) dan diaduk secara kontinyu selama 2 jam. Kemudian ditambahkan 0,2 gram $NaHCO_3$ kedalam larutan kitosan pada suhu kamar dan diaduk kurang lebih selama 1 jam. Setelah itu larutan disemprotkan pada larutan NaOH 5% sebanyak 300 mL. Selanjutnya dicuci dengan akuades sampai pH netral. Kemudian bead kitosan yang terbentuk tersebut ditambahkan 10 mL agen *crosslinking* asetaldehid, larutan kemudian dicampur sampai homogen dengan stirrer dan dibiarkan selama 2 jam pada suhu 80 ^{0}C. Kemudian bead kitosan yang sudah di *crosslinking* dicuci dengan akuades untuk menghilangkan sisa NaOH, dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60 ^{0}C sampai kering (± 8 jam). Selanjutnya kitosan-asetaldehid dianalisis dengan spektrometer FTIR.

Tahap Optimalisasi Ion Logam Pb(II) Terhadap Daya Jerap Adsorpsi Kitosan-Asetaldehid

Pengaruh variasi konsentrasi asetaldehid terhadap ion logam Pb(II)
Sebanyak 20 mL larutan Pb(II) 5 ppm ditambahkan 0,01 g adsorben (kitosan-asetaldehid) dengan memvariasikan konsentrasi asetaldehida 0,5%, 1%, 1,5% dan 2% dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL kemudian di *shaker* selama 30 menit. Larutan disaring dan disimpan dalam botol vial kemudian diukur konsentrasinya menggunakan AAS

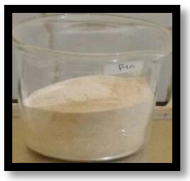
Pengaruh variasi pH terhadap ion logam Pb(II)
Sebanyak 20 mL larutan Pb(II) 5 ppm dikocok dengan 0,01 g adsorben (kitosan-asetaldehid 2%) yang sudah optimum untuk memastikan kesetimbangan tercapai pada semua kondisi. Larutan ion logam Pb(II) 5 ppm diatur pH-nya (2, 3, 4, 5 dan 6). Larutan Pb(II) 5 ppm yang telah diatur pH-nya lalu ditambahkan 1 mL buffer pH dengan menambahkan larutan HCl 0,1 M dan larutan NaOH 0,1 M. Kemudian di *shaker* selama 30 menit. Larutan disaring kemudian diukur konsentrasinya menggunakan AAS.

Pengaruh variasi waktu kontak terhadap ion logam Pb(II)
Sebanyak 20 mL larutan Pb(II) 5 ppm, kondisi optimum berada pada pH 4, kemudian pH diukur menggunakan pH meter lalu ditambah 1 mL bufer pH dengan menambahkan HCl 0,1 M atau NaOH 0,1 M. Kemudian ditambahkan 0,01 g adsorben (kitosan-asetaldehid) kemudian di *shaker*, divariasikan waktu kontaknya selama 15, 30, 60 dan 90 menit. Larutan disaring kemudian diukur konsentrasinya menggunakan AAS.

Tahap perbandingan kapasitas adsorpsi adsorben kitosan dan kitosan-asetaldehid
Sebanyak 20 mL larutan Pb(II) 5 ppm, kondisi optimum berada pada pH 4, kemudian pH 4 diukur menggunakan pH meter, lalu ditambahkan 1 mL bufer pH dengan menambahkan HCl 0,1 M atau NaOH 0,1 M. Kemudian ditambahkan 0,01 g adsorben (kitosan-asetaldehid 2%) kemudian di *shaker*, waktu kontak optimumnya selama 60 menit. Larutan disaring kemudian diukur konsentrasinya menggunakan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses Preparasi Limbah Cangkang Rajungan
Limbah cangkang rajungan diperoleh dari Rumah Makan Rajungan di Ampenan. Limbah cangkang rajungan yang diperoleh dalam kondisi kering. Cangkang rajungan dibersihkan dari sisa-sisa kotoran dan dihaluskan hingga ukuran cangkang menjadi bubuk. Cangkang rajungan yang telah dihaluskan berwarna putih cream dengan berat 281,412 g. Gambar cangkang rajungan dan serbuk halus



Proses Demineralisasi

Proses demineralisasi dilakukan untuk menghilangkan garam-garam anorganik atau kandungan mineral yang terkandung dalam cangkang rajungan terutama $CaCO_3$ dan sedikit $Ca_3(PO_4)_2$. Dalam proses demineralisasi umumnya dilakukan dengan perlakuan asam dengan HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH dan HCOOH. Diantara asam ini, pereaksi preferensial adalah asam hidroklorida encer yang bertujuan untuk menghasilkan kitin dengan kandungan mineral yang lebih rendah (Dompeipen, 2017). Pada proses ini, serbuk rajungan ditambahkan larutan HCl 1,5 M dengan perbandingan 1:15 (b/v) selama 4 jam pada suhu 60-70 ºC akan terbentuk buih yang terkumpul pada permukaan larutan dan proses pemisahan mineral ditunjukkan dengan terbentuknya gas CO_2 berupa gelembung udara pada saat larutan HCl ditambahkan kedalam sampel (Hendry, 2008). Rendemen yang dihasilkan dari proses ini yaitu sebesar 25,01% berwarna kecoklatan dan berbentuk serbuk. Gambar hasil demineralisasi sebagai berikut:

Proses Deproteinasi

Proses ini bertujuan untuk melepaskan protein yang terikat pada kitin. Kandungan protein pada kitin dapat mempercepat pertumbuhan mikroorganisme pembusuk (Ameilia dan Herdyastuti, 2017). Proses ini dilakukan dengan mereaksikan serbuk hasil demineralisasi dengan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (b/v) selama 1 jam pada suhu 60- 70 ºC disertai dengan pengadukan. Penggunaan larutan NaOH dengan konsentrasi dan suhu yang tinggi akan semakin efektif dalam proses deasetilasi. Proses pemanasan dan pengadukan bertujuan untuk mempercepat proses pengikatan ujung rantai protein dengan NaOH sehingga proses degradasi dan pengendapan protein berlangsung sempurna (Austin, 1990). Pada saat penambahan larutan NaOH terbentuk sedikit gelembung dipermukaan larutan dan larutan agak sedikit mengental serta berwarna kecoklatan. Pengentalan larutan disebabkan adanya kandungan protein dari dalam kitin yang terlepas dan berikatan dengan ion Na^+ dalam larutan membentuk natrium proteinat (Dompeipen dkk., 2016).

Tahapan-tahapan yang dilakukan harus dilakukan pencucian dengan aquades hingga larutan netral, bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa dari larutan reagen. Pencucian yang kurang sempurna dapat mengakibatkan mineral yang terlepas akan melekat kembali pasa permukaan molekul kitin. Pencucian juga dimaksudkan untuk mencegah terjadinya degradasi produk selama proses pengeringan (Hendry, 2008). Rendemen yang diperoleh dari proses deproteinasi sebesar 18,86 % berwarna putih kecokelatan dan berbentuk serbuk. Gambar hasil deproteinasi (kitin).

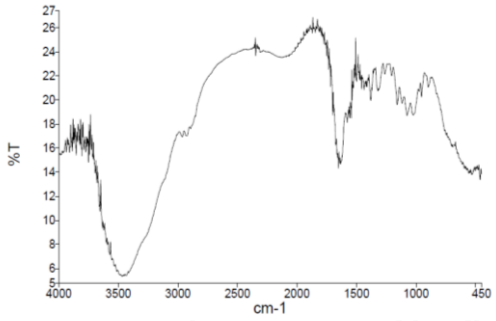
Dari hasil spektrum FTIR kitin yang terdapat pada Gambar 4.4, dapat dilihat pita serapan untuk gugus hidroksil (OH) tumpang tindih dengan gugus N-H yang terlihat peak yang melebar pada bilangan gelombang 3496,31 cm^{-1}. Serapan lainnya yaitu pada 2930,85 cm^{-1} merupakan uluran C-H alifatik. Vibrasi ulur C=O pada 1638,71 cm^{-1} merupakan serapan khas yang dimiliki oleh kitin karena memiliki gugus asetil serta serapan khas dari gugus C-N (amida)

pada bilangan gelombang 1418,26 cm^{-1}. Adanya serapan pada 1074,99 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-O-C dalam cincin kitin.

Tahap Deasetilasi

Tahap deasetilasi atau disebut juga sebagai tahap transformasi kitin menjadi kitosan yang diperlukan untuk mengubah kitin menjadi kitosan dengan proses hidrolisis. Pada tahap ini digunakan larutan NaOH 60% disebabkan pada kondisi tersebut merupakan kondisi optimum pada proses transformasi gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen membentuk gugus amina. Gambar serbuk kitosan.

Rendemen yang dihasilkan sebesar 64,15% berwarna putih dan berbentuk serbuk halus. Spektrum FTIR hasil analisis kitosan dapat dilihat.



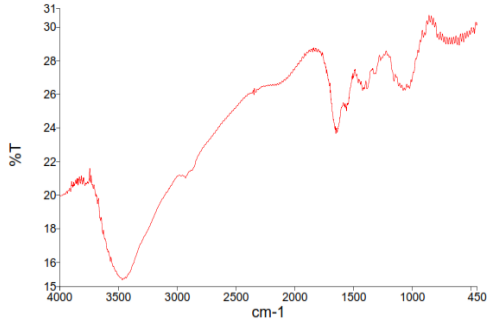
Dari spektrum yang dihasilkan terlihat adanya serapan pada bilangan gelombang 3435,74 cm^{-1} yang merupakan serapan dari gugus –OH yang tumpang tindih dengan serapan N-H. Serapan yang dihasilkan tersebut mengalami pergeseran dari bilangan gelombang pada kitin. Serapan pada bilangan gelombang 2927,17 cm^{-1} mengindikasikan gugus C-H dari alkana yaitu menunjukkan vibrasi ulur gugus –CH_2-. Serapan khas kitosan pada 1317,53 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya ikatan C-N amina (Sudarma, 2014). Puncak serapan 1418,26 cm^{-1} (C-N amida) bergeser ke puncak serapan 1317, 53 cm^{-1} yang merupakan serapan C-N amina. Pita serapan pada bilangan gelombang 1639,22 cm^{-1} merupakan serapan dari vibrasi ulur gugus –C-O. Serapan pada 1577 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus N-H dari amina menunjukkan bahwa dalam spektrum infra merah kitosan telah terdeasetilasi dari kitin (Sukma et.al., 2014). Transformasi kitin menjadi kitosan dapat ditandai dengan hilangnya atau berkurangnya serapan C=O (1638,71 cm^{-1}) pada hasil spektrum FTIR kitin (Syahmani dan Sholahuddin, 2009).

Pada penelitian ini, derajat deasetilasi kitosan yang didapatkan 49,96%. Pada proses deasetilasi gugus asetil pada kitin diubah menjadi gugus amina yang ditandai dengan hilang atau berkurangnya gugus amida (C=O). Dimana DD 40-100% (derajat asetilasi) disebut kitosan (Terbojevich, 2000).

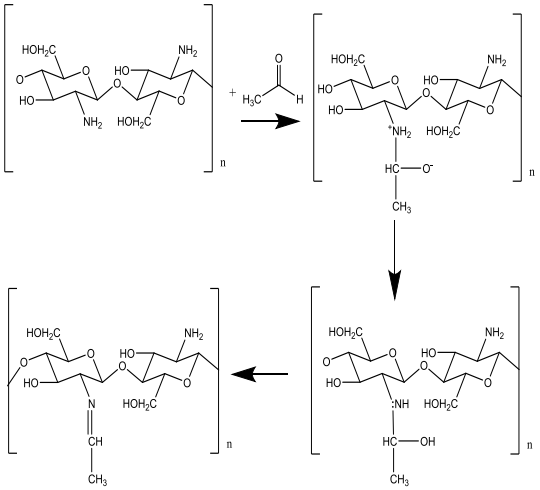
Tahap Pembuatan Adsorben Kitosan Termodifikasi

Modifikasi kitosan dibuat dengan tahapan awal yaitu pembuatan bead kitosan (*swelling*) yang tidak larut dalam asam sehingga dapat dimanfaatkan lebih luas. Langkah pembuatan bead kitosan menurut Hastuti, Masykur dan Ifada (2012) yaitu kitosan hasil sintesis dilarutkan ke dalam asam asetat 1% (v/v) dan ditambahkan $NaHCO_3$ hingga terbentuk gel kitosan, kemudian gel kitosan yang terbentuk disemprotkan ke dalam larutan NaOH hingga terbentuk bead kitosan. Adanya asam lemah encer dalam matriks bead kitosan menyebabkan gugus –NH_2 bead kitosan memiliki afinitas lebih tinggi dibandingkan kitosan. Afinitas yang dimiliki bead kitosan menyebabkan meningkatnya kemampuan bead kitosan dalam mengadsorpsi logam berat. Kemampuan adsorpsi bead kitosan dapat ditingkatkan dengan mengikat silangkan bead kitosan dengan asetaldehid.

Bead kitosan yang terbentuk kemudian ditambahkan asetaldehid. Tujuan dari dilakukan penambahan asetaldehid adalah untuk menstabilkan kitosan dalam suasana asam serta tidak larut dalam asam. Reaksi yang terjadi adalah terbentuknya ikatan imine antara gugus amina kitosan dengan aldehide melalui reaksi basa sciff. Gambar hasil spektrum kitosan termodifikasi asetaldehid



Pada spektrum inframerah kitosan yang telah dicrossling terlihat meningkatnya puncak pada bilangan gelombang 2940,02 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –CH. Munculnya puncak pada bilangan gelombang 1648,24 cm^{-1} adalah vibrasi ulur ikatan imine (C=N), menunjukkan reaksi antara aldehide dengan amina. Modifikasi yang terjadi antara kitosan dan asetaldehid menyebabkan terbentuknya ikatan baru, yaitu ikatan -C=N. Struktur modifikasi kitosan dengan asetaldehid.

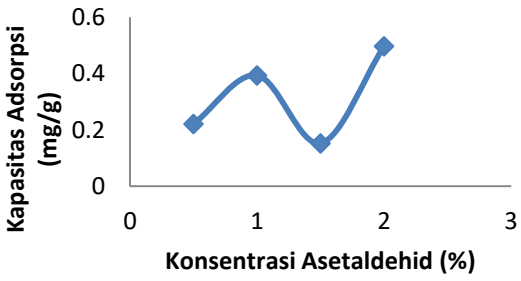


Kitosan termodifikasi dengan asetaldehid dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam berat, salah satunya yaitu logam timbal (Pb). Gugus kitosan akan bereaksi dengan asetaldehid sehingga akan berikatan kovalen dengan gugus amina dan akan membentuk jembatan polimer kitosan yang satu dengan yang lainnya. Adanya atom N pada gugus NH_2 dan atom O pada pada gugus -OH yang terdapat pada kitosan dapat berkontribusi untuk mengadsorpsi logam Pb^{2+}. Kitosan dimodifikasi dengan asetaldehid kemudian digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} yang akan meningkatkan sifat penyerapan logam yang meliputi kapasitas dan selektivitasnya. Logam Pb yang terikat akan semakin banyak karena kitosan sudah dimodifikasi terlebih dahulu.

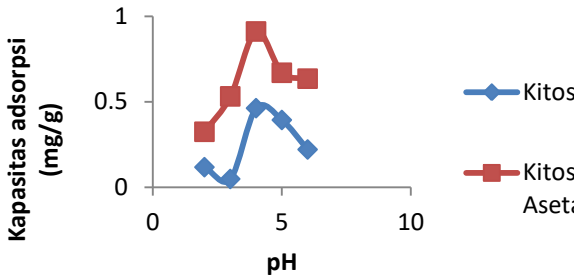
Tahap Optimalisasi Ion Logam Pb(II) Terhadap Daya Jerap Absorpsi Kitosan-Asetaldehid

Pengaruh Variasi Konsentrasi Asetaldehid Terhadap Ion Logam Pb(II)

Penambahan konsentrasi asetaldehid optimum dalam penyerapan ion logam Pb(II) pada konsentrasi 2% (v/v) dengan daya serap sebesar 0,49 mg/g. Daya serap kitosan-asetaldehid terhadap ion logam Pb(II) meningkat pada konsentrasi 1% dan menurun pada konsentrasi 1,5% dan kembali meningkat pada konsentrasi 2%, karena kitosan-asetaldehid mempunyai kestabilan lebih baik dalam suasana asam menjadi efektif (Hastuti, 2011).



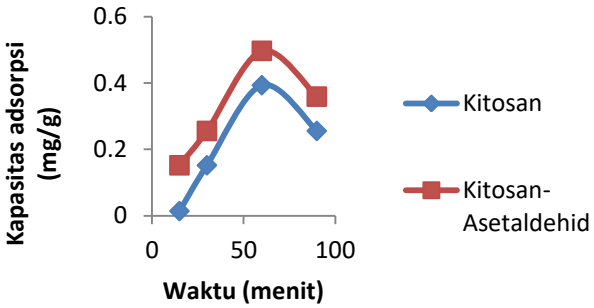
Pengaruh pH Optimum Terhadap Ion Logam Pb(II)



Gambar diatas menunjukkan bahwa pH optimum adsorpsi ion Pb(II) pada adsorben kitosan dan kitosan-asetaldehid diperoleh pada pH 4 dengan daya serap kitosan dan kitosan-asetaldehid masing-masing sebesar 0,46 mg/g dan 0,91 mg/g. Hal ini disebabkan karena kitosan dan kitosan yang berikat silang dengan asetaldehid stabil dalam suasana asam.

Pada pH yang sangat asam jumlah ion hidrogen (H^+) sangat banyak sehingga terjadi kompetisi antara ion logam dengan ion hidrogen untuk menempati sisi aktif (NH_2). Kompetisi ini mengakibatkan terganggunya proses pertukaran ion dan penyerapan terhadap ion logam Pb. Pada kondisi optimum, nilai kapasitas adsorpsi yang diperoleh dalam mengadsorpsi ion logam Pb(II) relatif tinggi. Pada kondisi ini konsentrasi ion H^+ berkurang sehingga persaingan antara spesies ion logam dengan ion H^+ dalam berinteraksi dengan gugus aktif adsorben akan berkurang. Larutan dalam keadaan basa tersebut menjadikan daya kerja dari kitosan menjadi menurun, karena kitosan hanya efektif bekerja pada pH asam.

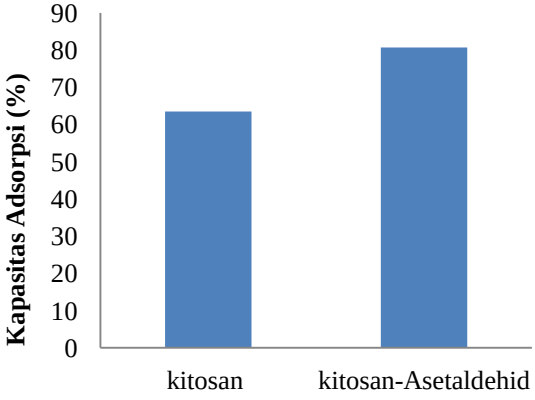
Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Ton Logam Pb(II)



Gambar diasat menunjukkan adsorpsi kitosan-asetaldehid lebih besar dibandingkan adsorpsi dari kitosan. Adsorpsi optimum kitosan-asetaldehid dalam mengadsorpsi logam Pb(II) terjadi pada waktu 60 menit sedangkan adsorpsi optimum kitosan terjadi pada waktu 60 menit. Hal ini menunjukkan kesesuaian dari pengaruh adanya sisi aktif pada kitosan yaitu gugus amina ($-NH_2$) dan sisi aktif pada kitosan-asetaldehid yang lebih banyak, sehingga pada waktu tersebut kedua adsorben dari kitosan dan kitosan-asetaldehid sudah mampu mengadsorpsi secara optimal.

Tahap perbandingan kapasitas adsorpsi adsorben kitosan dan kitosan-asetaldehid

Adsorpsi dilakukan pada kondisi optimum, dengan konsentrasi asetaldehid 2% pada pH larutan 4 dan waktu kontak pada kitosan 60 menit sedangkan waktu kontak pada kitosan termodifikasi 60 menit.



Terlihat bahwa kitosan dan kitosan termodifikasi memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah, hal ini dipengaruhi oleh

massa adsorben, konsentrasi larutan yang rendah dan selain itu juga dipenga ruhi oleh pH larutan yang terlalu asam, walaupun dalam hal ini kitosan memiliki gugus amina yaitu adanya unsur N yang bersifat sangat reaktif dan bersifat basa dan gugus hidroksi yang dapat mengikat logam melalui mekanisme tukar menukar ion. Pada gambar terlihat bahwa kapasitas adsorpsi kitosan termodifikasi lebih tinggi dibandingkan dengan kitosan.

KESIMPULAN

Isolasi kitosan dari limbah cangkang rajungan terjadi melalui tahap demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi. Besarnya hasil deasetilasi (kitosan) yang didapatkan pada penelitian ini, dari 100 gram serbuk cangkang rajungan didapatkan hasil demineralisasi 25,01%, deproteinasi 18,86% dan deasetilasi yang dihasilkan 64,15%. Derajat deasetilasi pada kitosan hasil isolasi cangkang rajungan sebesar 49,96%. Pengaruh konsentrasi kitosan-asetaldehid terbentuk pada kondisi optimum yaitu pada variasi konsentrasi asetaldehid 2% dengan kapasitas penyerapan adsorpsi sebesar 0,49 mg/g. Efektivitas adsorben kitosan-asetaldehid terhadap logam Pb(II) pada kondisi optimum yaitu terjadi pada konsentrasi asetaldehid 2%, pH 4 dan waktu kontak 60 menit.

SARAN

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan bahan pembuatan kitosan yang lain selain cangkang rajungan dan penggunaan beberapa logam berat, agar dapat digunakan sebagai pembanding untuk melihat penyerapan optimumnya dengan menggunakan konsentrasi asetaldehid yang bervariasi.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Apsari, Ajeng, T. dan Dina, F., 2010, ***Studi Kinetika Penjerapan Ion Kromium dan Ion Tembaga Menggunakan Kitosan Produk dari Cangkang Kepiting***, Skripsi Semarang, Universitas Diponegoro.

[2] Ameilia, I. dan Nuniek, H., 2017, ***Kitin dari Cangkang Rajungan yang Diperoleh Secara Enzimatik pada Tahap Deproteinasi***, UNESA Journal of Chemistry, Vol. 6, No. 2, pp. 81-85.

[3] Austin, P. R., 1990, ***Chitin Solvent and Solubility Parametre***, The Departement of Mechanical Manufacturing Aeronitical and Chemical Engineering The Faculty of Engineering The Queens University of Belfast.

[4] Chen, A. H., Liu, S.C., Chen, C.Y., 2008, ***Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous solution On The Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin***, Journal of Hazardous Materials, Vol. 154, pp. 184-191.

[5] Chen, A.H., Yang, C.Y., Chen, C.Y., dan Chen, C.W., 2009, ***The Chemically Crosslinked Metal-complexed Chitosan for Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), Pb(II) Ions in Aqueous Medium***, Journal of Hazardous Materials, Vol. 163, pp. 137-149.

[6] Chiron N., Guilet R., dan Deydier E., 2003, ***Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto gfrafted silica : isotherms and kinetic models,*** Water Research, Vol. 37, pp. 3079-3086.

[7] Dompeipen, E.J., Marni, K., dan Riardi, P.D., 2016, ***Isolasi Kitin dan Kitosan dari Limbah Kulit Udang***, Majalah Biam, Vol. 12, No. 1, pp. 32-38.

[8] Hastuti, B., Maskur, A. dan Ifada F., 2011, ***Modifikasi Kitosan Melalui Proses Swelling dan Crosslinking Menggunakan***

Glutaraldehit Sebagai Pengadsorpsi Logam Cr(VI) pada Limbah Industri Batik, Surabaya Jurnal Ekosains, Vol. 3, No. 3.

[9] Hendry, J., 2008, ***Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (Portunus pelagious) secara Enzimatik dengan Menggunakan Bakteri Pseudomonas aeruginosa untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya***, Lampung, Universitas Lampung.

[10] Lin, B.F., Du, Y.M., Liang, X.Q., Wang, X.Y., Wang, X.H., dan Yang, J.H., 2011, ***Effect of Chitosan Coating on Respiratory Behavior and Quality of Stored Litchi Under Ambient Temperature***, Journal of Food Engineering, Vol. 102, pp. 94-99.

[11] Muharam S., Sugita P., dan Wulanawati A., 2010, ***Adsorption of Au(III) onto Chitosan Glutaraldehyde Cross-linked in Cyanide Solution***, Prosiding Seminar Nasional Sains III IPB. 13 November 2010. Bogor.

[12] Ruswanti, I., Khabibi, dan Retno, A.L., 2009, ***Membran Kitosan Padat dari Cangkang Rajungan (Portunus pelagicus) dan Aplikasinya sebagai Adsorben Ion Mangan(II) dan Besi(II),*** Kimia Analitik, Jurusan Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.

[13] Sudarma, I.M., 2014, ***Kimia Organik Jilid I***, Universitas Mataram Press, Mataram.

[14] Sukardjo, J.S., dan Nanik, G.M., 2011, ***Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting dan Kitosan yang Dimodifikasi melalui Pembentukan Bead Kitosan Berikatan Silang dengan Asetaldehid sebagai Agen Pengikat Silang untuk Adsorbsi Ion Logam Cr(VI)***, Jurnal EKOSAINS, Vol. III, No. 3.

[15] Sukma, S., Sri, E. L., ***Masruri, dan Suratmo, 2014, Kitosan dari Rajungan Lokal Portunus pelagicus Asal Probolinggo***, *Indonesia*, Universitas Brawijaya, Malang.

[16] Syahmani dan Sholahuddin, A., 2009, ***Interaksi Cd(II) dengan Kitin dan Kitosan Isolat Limbah Kulit Udang***, Universitas Banjarmasin.

[17] Terbojevich, M. dan Muzzarelli, R. A. A., 2000, ***Chitosan***, University of Ancona.

[18] Tiara, A., 2014, ***Penggunaan Membran Kitosan untuk Mengadsorpsi Ion Timbal (Pb^{2+}) Pada Air Pertambangan Di Bangka Belitung***, Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta.

[19] Yuliusman dan Adelina, P.W., 2010, ***Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan*** $Niso_4$, Depok Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia, 1411-4216.