

## PENGARUH TEMPERATUR DAN WAKTU PADA PROSES PEMANFAATAN CANGKANG KEPITING MENJADI KITOSAN DALAM MENYISIHKAN LOGAM BERAT TERLARUT ( $\text{Cu}^{2+}$ )

**Getlin Ainur Hana B.A dan Firra Rosariawari**

Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur  
Email: [firra.tl@upnjatim.ac.id](mailto:firra.tl@upnjatim.ac.id)

### ABSTRAK

Industri elektroplating merupakan salah satu penghasil limbah berupa logam berat. Metode yang dapat digunakan untuk menurunkan kandungan logam berat terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ) salah satunya adalah proses adsorpsi dengan memanfaatkan limbah cangkang kepiting menjadi kitosan sebagai adsorben dengan melalui proses deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi dengan variasi temperatur dan waktu. Proses adsorpsi dilakukan dengan sistem batch variasi massa adsorben 1, 2, 4 dan 8 gr, serta waktu pengadukan selama 5, 15, 30 dan 45 menit. Hasil penelitian pada deasetilasi menunjukkan bahwa temperatur  $120^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam menghasilkan derajat deasetilasi tertinggi yaitu 89,01%. Massa kitosan sebesar 8 gram pada proses adsorpsi secara *batch* dengan lama pengadukan 45 menit merupakan yang paling optimum dalam menyisihkan logam berat terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sebesar 97%.

**Kata kunci:** Adsorpsi, Limbah Cangkang Kepiting, Kitosan, Logam Berat

### ABSTRACT

*The electroplating industry is one of the producers of waste in the form of heavy metals. One of the methods that can be used to reduce dissolved heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ) is the adsorption process by utilizing crab shell waste into chitosan as an adsorbent by going through the processes of deproteination, demineralization, and deacetylation with variations in temperature and time. The adsorption process was carried out with a batch system of 1, 2, 4 and 8 gr adsorbent mass variations, and stirring time for 5, 15, 30 and 45 minutes. The results of the research on deacetylation showed that the temperature of  $120^{\circ}\text{C}$  for 2 hours produced the highest degree of deacetylation, which was 89.01%. Batch adsorption process using adsorbent mass weighing 8 grams and stirring time of 45 minutes is the most optimal in removing dissolved heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ) by 97%*

**Keywords:** Adsorption, Crab Shell Waste, Chitosan, Heavy Metal

## **PENDAHULUAN**

Industri elektroplating memiliki beberapa tahapan diantaranya adalah pembersihan dan pengupasan, pengasaman, pelapisan, penyepuhan, dan pembilasan. Masing-masing tahapan proses dalam pelapisan logam banyak menggunakan larutan kimia. Diperlukan sebuah pengolahan air limbah agar dapat meminimalisir kadar polutan contohnya logam berat sehingga dapat dikeluarkan pada batas aman (Sulastris dkk., 2014).

Untuk menyisihkan kandungan berlebih akibat logam berat adalah dengan penggunaan teknik pengolahan limbah, salah satunya adalah proses adsorpsi. Proses ini tidak terlepas dari peranan material penting yang disebut sebagai adsorben untuk menghilangkan polutan dalam limbah. Kemampuan dalam penyerapan material berbahaya yang ada pada air limbah membuat kitosan memiliki kemampuan yang baik sebagai sebuah adsorben. Kandungan gugus fungsional hidoksil dan amino membuat kitosan cukup baik dalam pengolahan air limbah dan menjadi lebih efektif dibanding karbon teraktivasi.

Ada serangkaian tahapan dari cangkang kepiting sampai akhirnya menjadi sebuah produk berupa kitosan. Mulai dari tahap pertama deproteinasi, yang kedua demineralisasi dan yang terakhir adalah deasetilasi. Deproteinasi merupakan tahap awal untuk menghilangkan kandungan protein dengan cara penambahan larutan NaOH. Selanjutnya ada tahap demineralisasi yaitu penghilangan material mineral dengan ditamhkannya larutan asam berupa HCL. Tahap terakhir merupakan perubahan kitin menjadi kitosan dengan penambahan sebuah larutan basa kuat berupa NaOH dengan kandungan sebesar 60% yang hasil akhirnya berupa gugus amina dalam kitosan dengan pemutusan rantai ikatan antara nitrogen yang ditamhkan dengan gugus asetil

Menurut Li Jin dan Renbi Bai (2002, 9767) peran atom Nitrogen (N) yang berasal dari gugus amina (-NH<sub>2</sub>) merupakan salah satu situs aktif pada kitosan, tidak hanya atom N namun selain itu juga ada atom Oksigen (O) dari gugus hidroksi (OH). Kandungan elektron bebas yang dimiliki oleh kedua atom tersebut yang nantinya dapat mengikat sebuah proton

maupun ion logam sehingga akan membentuk senyawa kompleks.

Atom N memiliki kemampuan pasangan elektron yang lebih rendah dibanding pada atom O yang cenderung lebih kuat. Oleh karena itu atom N tentu akan lebih mudah untuk menyumbangkan sebuah pasangan elektron bebas. Sehingga pasangan bebas dari atom N tersebut nantinya akan dapat berikatan dengan ion logam

## **METODE PENELITIAN**

Penelitian ini menggunakan variasi temperatur dan waktu pada proses deasetilasi cangkang kepiting menjadi kitosan. Dimana hasil derajat deasetilasi tertinggi akan diaplikasikan menjadi bahan adsorben dalam proses adsorpsi secara *batch* logam berat terlarut (Cu<sup>2+</sup>)

### **Alat dan Bahan**

Alat yang diperlukan untuk penelitian berupa Gelas ukur, Labu ukur, Beaker glass, Jartest, Corong, Labu pemanas, Ayakan ukuran 25 mesh, Oven, Magnetic stirrer dan Timbangan. Sedangkan bahan yang digunakan adalah Cangkang kepiting, NaOH, HCL, dan Aquades.

### **Variabel bebas**

#### **Proses deasetilasi**

Suhu = 80,100,120, 140 °C

Waktu = 2, 4, 6, 8 jam

#### **Proses Adsorpsi**

Massa adsorben = 1, 2, 4, 8 gr

Waktu pengadukan = 5, 15, 30, 45 menit

### **Variabel Tetap**

Volume limbah 250 ml dengan waktu pengendapan 15 menit

### **Parameter yang diuji**

Derajat deasetilasi kitosan dan logam berat terlarut (Cu<sup>2+</sup>)

### **Penelitian Pendahuluan**

Pengambilan data awal untuk mengetahui kandungan logam berat terlarut (Cu<sup>2+</sup>) limbah elektroplating. Uji awal limbah dapat digunakan acuan untuk mengetahui kemampuan degradasi parameter logam berat terlarut (Cu<sup>2+</sup>)

### **Pembuatan Kitosan**

Pembuatan kitosan melalui 3 tahapan yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi dengan variasi temperatur dan waktu untuk memperoleh derajat deasetilasi tertinggi.

### **Proses Adsorpsi Batch**

Pada proses pengujian adsorben dalam menyisihkan logam berat dilakukan adsorpsi secara batch, dengan tahapan sebagai berikut:

1. Limbah elektroplating sebanyak 250 ml direaksikan dengan kitosan dengan massa 1 gr, 2 gr, 4 gr, dan 8 gr ke dalam sebuah beaker glass
2. Proses adsorpsi secara *batch* dilakukan menggunakan jar test dengan kecepatan 200 rpm dalam rentang waktu 5, 15, 30 dan 45 menit, lalu dibiarkan selama 15 menit (Yuliusman dan Adelina, 2010).
3. Untuk mengetahui kandungan logam berat terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ) akan mengambil bagian atas larutan berupa filtrat kemudian diuji dengan Metode Atomic Absorption Spectrophotometric (AAS).

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Uji Karakteristik Awal**

**Tabel-1:** Analisa  $\text{Cu}^{2+}$

Parameter	Analisa Awal	Baku Mutu
$\text{Cu}^{2+}$	19 mg/l	0,6 mg/l

Hasil analisa awal pada grafik-1 menunjukkan bahwa sampel berada diatas baku mutu Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2013

### **Pembuatan Kitin**

Preparasi kitin diawali dengan proses deproteinasi yang merupakan pemisahan protein yang terdapat dalam serbuk cangkang kepiting. Penambahan NaOH pada proses deproteinasi akan menyebabkan terbentuknya gelembung secara terbatas pada permukaan sebuah larutan. Pada saat itulah, konsentrasi larutan menjadi sedikit kental yang mengindikasikan ion  $\text{Na}^+$  dalam larutan berikatan dengan protein yang terkandung dalam crude kitin sehingga membentuk sebuah natrium proteinat.

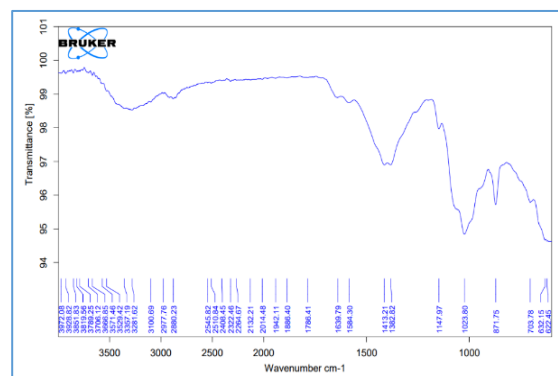
*Crude* kitin yang telah dihilangkan kandungan proteinnya, selanjutnya dilakukan proses demineralisasi yaitu pelarutan garam mineral dengan larutan HCL yang bertujuan melepaskan mineral berupa kalsium karbonat.

Proses demineralisasi akan berpengaruh pada kualitas kitosan, apabila kandungan mineral cukup besar sehingga masih tersisa dan memungkinkan untuk berikatan oleh ion OH pada proses deasetilasi sehingga akan mengganggu proses pelepasan gugus asetil oleh sebab itu proses demineralisasi menjadi sangat penting.

### **Deasetilasi Dengan Pengaruh Temperatur dan Waktu**

Penghilangan gugus asetil atau dapat disebut sebagai proses deasetilasi berjalan dalam rentang pH 8-14 atau dalam kondisi basa karena Nitrogen-asetil tidak mampu dieliminasi oleh reagen asam tanpa menghidrolisis polisakaridanya. Masuknya gugus OH- ke dalam gugus  $\text{NHCOCH}_3$  menandakan awal mula terjadi reaksi adisi yang kemudian gugus  $\text{CH}_3\text{COO}$  dihilangkan lalu akan menghasilkan pembentukan sebuah amida berupa kitosan.

Pengukuran FTIR berfungsi untuk mengetahui ikatan dan kandungan gugus fungsi dalam suatu senyawa tersebut diukur dengan sinar infra merah. Pada panjang gelombang tertentu akan dihasilkan grafik presentase (%) berupa nilai transmitan oleh daya serap suatu gugus fungsi.



**Grafik-1** Hasil Uji FTIR Derajat Deasetilasi Kitosan

Untuk menentukan nilai derajat deasetilasi dapat menggunakan metode *Base Line*, panjang pita serapan akan berpengaruh pada nilai yang dipergunakan untuk menghitung. Dalam analisa FTIR yang digunakan adalah nilai serapan pada gugus fungsi  $\text{A}_{1655}/\text{A}_{3450}$ , dimana  $\text{A}_{1655}$  menunjukkan nilai absorbansi pada panjang gelombang  $1655 \text{ cm}^{-1}$  untuk serapan gugus amida/asetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH-}$ ), sedangkan

A3450 adalah nilai absorbansi pada panjang gelombang  $3450\text{ cm}^{-1}$  untuk serapan gugus hidroksi (-OH) (Antuni, 2007).

Hilangnya gugus asetil dari rendeman chitin ditunjukkan oleh presentase yang merupakan suatu parameter mutu kitosan atau dapat disebut juga Derajat Deasetilasi yang menunjukkan presentase gugus asetil. Derajat deasetilasi yang semakin tinggi menunjukkan semakin rendahnya gugus asetil kitosan, sehingga akan berdampak baik karena menyebabkan semakin kuatnya interaksi antara ion dan ikatan hidrogen. Hal tersebut disebabkan oleh perbedaan nilai derajat deasetilasi. Nilai derajat deasetilasi yang semakin besar akan menyebabkan berkurangnya berat molekul rata-rata dari kitosan. (Nila T. Berghuis, dkk 2020)

Berdasarkan hasil analisa derajat deasetilasi kitosan, waktu pengeringan selama 2 jam dan suhu  $120^{\circ}\text{C}$  menghasilkan derajat deasetilasi tertinggi yaitu 89,01%, sedangkan derajat deasetilasi terendah pada waktu 6 jam dan suhu sebesar  $120^{\circ}\text{C}$ . Walaupun berada pada suhu yang sama, namun waktu pengeringan akan mempengaruhi besar kecilnya derajat deasetilasi. Lamanya proses pemanasan juga akan menyebabkan semakin banyak mineral yang tereliminasi sehingga berat yang dihasilkan akan semakin kecil.

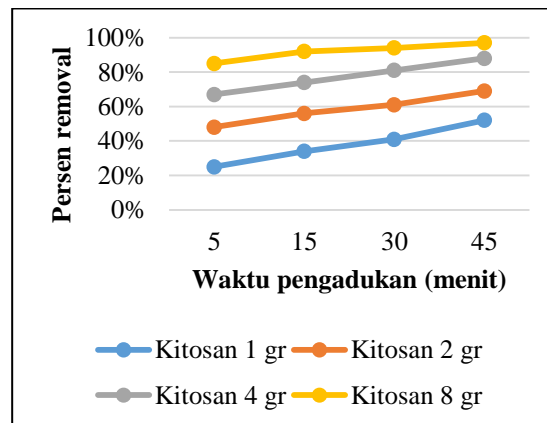
Pada proses deasetilasi peningkatan suhu akan menyebabkan kecepatan reaksi pada saat molekul kitin menjadi kitosan. Lamanya waktu proses akan mempengaruhi reaksi yang terjadi sehingga akan semakin banyak terlepasnya gugus asetil akibat dari molekul kitin yang semakin lama teradisi oleh molekul NaOH. Tingginya derajat deasetilasi mengindikasikan bahwa semakin banyak juga gugus amino pada rantai molekul kitosan sehingga akan menyebabkan kitosan semakin reaktif.

#### Adsorpsi Batch

#### Pengaruh Massa Kitosan (gram) dan Waktu Pengadukan (menit) Terhadap Removal Parameter $\text{Cu}^{2+}$

Berdasarkan grafik-2 dapat diketahui kemampuan penyisihan adsorben kitosan terhadap logam berat terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ), waktu pengadukan optimum untuk tiap-tiap adsorben adalah selama 45 menit hal ini dapat dilihat seiring bertambahnya kenaikan persen *removal*

oleh sebab itu lama waktu pengadukan akan mempengaruhi. Jumlah adsorben yang ditambahkan akan sangat berpengaruh pada besarnya penyisihan kandungan logam berat terlarut ( $\text{Cu}^{2+}$ ).



**Grafik-2** Hubungan Massa Kitosan (gram) dan Waktu Pengadukan (menit) Terhadap Removal Parameter  $\text{Cu}^{2+}$

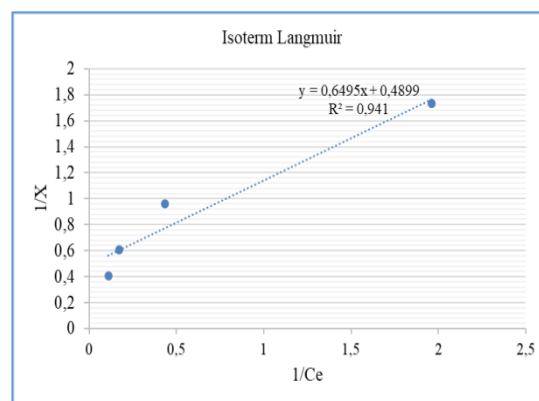
Semakin banyak jumlah adsorben maka luas permukaan adsorben juga semakin luas sehingga akan menyebabkan proses adsorpsi berjalan secara optimal. Pada penelitian ini jumlah adsorben yang optimum adalah sebesar 8 gram

#### Isoterm Adsorpsi

Adanya penyebaran adsorbat pada dua fase yaitu cair dan padat digambarkan oleh sebuah persamaan isoterm yang menunjukkan terbentuknya proses penyerapan khususnya secara adsorpsi.

#### Isoterm Langmuir

Isoterm Langmuir didasarkan oleh adsorpsi yang hanya terjadi pada lapisan tunggal atau monolayer.

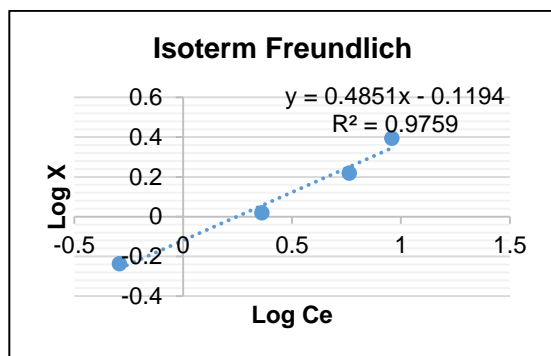


**Grafik-3** Hubungan  $1/C_e$  dan  $1/X$  Isoterm Langmuir Parameter  $\text{Cu}^{2+}$

Berdasarkan grafik 3 diatas, diperoleh nilai  $y = 0,6495x + 0,4899$  dengan slope  $R^2 = 0,941$ , dengan nilai  $Q_m = 2,041$  dan  $KL = 0,753$

### Isoterm Freundlich

Dalam adsorpsi zat cair seringkali menggunakan isoterm freundlich yaitu terciptanya lapisan *multilayer* dari adsorbat pada permukaan sebuah adsorben.



**Grafik-4** Hubungan Log Ce dan Log X Isoterm Freundlich Parameter  $Cu^{2+}$

Berdasarkan gambar 4.3 diatas, diperoleh nilai  $y = 0,4851x - 0,1194$  dengan slope  $R^2 = 0,9759$  dengan nilai  $KF = 1,316$  n = 2,061

### KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilaksanakan, dapat disimpulkan bahwa :

1. Pada proses deasetilasi kitin menjadi kitosan, variasi temperatur dan suhu mempengaruhi derajat deasetilasi (%) karena reaksi yang berlangsung antar NaOH dan kitin juga akan berlangsung lama yang mengakibatkan gugus asetil akan terlepas semakin banyak sehingga kitosan semakin reaktif ditunjukkan dengan tingginya derajat deasetilasi
2. Kapasitas optimum massa adsorben kitosan untuk mengadsorpsi logam berat terlarut ( $Cu^{2+}$ ) adalah sebanyak 8 gram dengan waktu pengadukan selama 45 menit dan efektifitas penyisihan sebesar 97%
3. Pemodelan isoterm yang didapat adalah dari Isoterm Freundlich dengan rumus sebagai berikut  $q_e = 1,316 C_e^{1/2,061}$

### DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad M, et al. (2015). Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. *International Journal of Pharmacognosy*. 2(6): 280-289.
- Antuni, W., dan Erfan, P., (2007). “Pengaruh Konsentrasi Kitosan Dari Cangkang Udang Terhadap Penjerapan Logam Berat”.
- Fadhillah, M., & Wahyuni, D. (2016). Efektivitas Penambahan Karbon Aktif Cangkang Kelapa Sawit (*Elaeis Guineensis*) dalam Proses Filtrasi Air Sumur. *Jurnal Kesehatan Komunitas*, 3(2), 93–98.
- Kosim, H., Aruta, S., & Hermansyah. (2015). Pengurangan Kadar Amonia dari Limbah Cair Pupuk Urea dengan Proses Adsorpsi Menggunakan Adsorben Bentonit. *Jurnal Penelitian Sains*, 17(2), 66-71.
- Kusmiyati, K., Lystanto, P. A., & Pratiwi, K. (2012). Pemanfaatan Karbon Aktif Arang Batubara (KAAB) untuk Menurunkan Kadar Ion Logam Berat  $Cu^{2+}$  dan  $Ag^{+}$  pada Limbah Cair Industri. *Reaktor*, 14(1), 51–60
- Nila T. Berghuis, dkk. (2020). Sintesis Membran Komposit Berbahan Dasar Kitosan Dengan Metoda Sol-Gel Sebagai Membran Fuel Cell Pada Suhu Tinggi. *al-Kimiya*, Vol. 7, No. 1 (35-46)
- Rahayu, dkk. (2020). Isoterm Adsorpsi Ion Cr (III) Oleh Kitosan Hasil Isolasi Limbah Kepiting Rajungan dan Kitosan Komersil. *Indo. J. Chem. Res.*, 8(1), 28-34,
- Shafirinia, Rahma., dkk. (2016). Pengaruh Variasi Ukuran Adsorben Dan Debit Aliran Terhadap Penurunan Khrom (Cr) Dan Tembaga (Cu) Dengan Arang Aktif Dari Limbah Kulit Pisang Pada Limbah Cair Industri Pelapisan Logam (Elektroplating) Krom. *Jurnal Teknik Lingkungan*, Vol 5 No.1
- Sugita, P., dkk. (2009). *Kitosan Sumber Material Masa Depan*, ITB Press, Bogor.

- Sukma, H., dkk. (2018). Pemanfaatan Kitosan Sebagai Adsorben Sianida Pada Limbah Pengolahan Bijih Emas. *JPHPI*, Volume 21 Nomor 3
- Supriyatini, E., dkk. (2018). Pemanfaatan Chitosan Dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) sebagai Adsorben Logam Timbal (Pb). *Jurnal Kelautan Tropis* Vol. 21(1):23–28
- Syauqiah, I., Amalia, M., & Kartini, H. A. (2011). Analisis Variasi Waktu dan Kecepatan Pengaduk pada Proses Adsorpsi Limbah Logam Berat dengan Arang Aktif. *Info Teknik*. 12(1), 11-20
- Tandy, E., Hasibuan, I. F., & Harahap, H. (2012). Kemampuan Adsorben Limbah Lateks Karet Alam Terhadap Minyak Pelumas dalam Air. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 1(2), 34–38.
- Widiyanti, A., (2009). Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Pada Proses Adsorpsi Logam Nikel Dari Larutan NiSO<sub>4</sub>. Program Studi Teknik Kimia
- Wildan, A., Anggraeny, E. N. (2017). Pengolahan Limbah Batik dengan Metode Fotokatalitik di Desa Gemawang Kabupaten Semarang. *Abdimas Unwahas*, 2(2), 45–49.