

VARIASI KONSENTRASI DAN pH TERHADAP KEMAMPUAN KITOSAN DALAM MENGADSORPSI METILEN BIRU

Turmuzi Tammi, Ni Made Suaniti, dan Manuntun Manurung

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mengetahui efek variasi konsentrasi dan pH terhadap kemampuan kitosan yang berasal dari limbah kulit udang untuk mengadsorpsi metilen biru. Pembuatan kitosan dilakukan melalui dua tahap yaitu isolasi kitin dari limbah kulit udang dan deasetilasi kitin menjadi kitosan. Proses isolasi kitin dilakukan melalui tiga tahap yakni deproteinasi, demineralisasi, dan depigmentasi sedangkan proses deasetilasi dilakukan dengan pemanasan kitin pada larutan NaOH pekat 50% (b/v) suhu 90°C selama 120 menit. Derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh adalah sebesar 54,65%. Konsentrasi maksimum 0,20% (b/v) dan pH 7 mampu memberikan daya adsorpsi (%D) terbaik sebesar 95,044% terhadap metilen biru 10 ppm sebanyak 50 mL.

Kata kunci : limbah kulit udang, kitin, kitosan, daya adsorpsi (%D), metilen biru

ABSTRACT

The effects of chitosan concentration and pH on adsorption properties of the chitosan extracted from shrimp shell waste to adsorb methylen blue had been studied. Chitosan was made by two steps namely the isolation of chitin and the chitin deacetylation. The chitin isolation itself was conducted by three sequence procedures which were deproteination, demineralization, and depigmentation. The deacetylation was conducted by heating the chitin obtained in the concentrated solution of NaOH 50% (w/v) at 90°C for 120 minutes. The degree of the deacetylation was 54,65%. The maximum concentration of 0,2% (w/v) at pH 7 showed the highest adsorption (%D) of 50 mL 10 ppm methylene blue of 95,044%.

Keywords : shrimp shell waste, chitin, chitosan, potential adsorpstion (%D), methylene blue

PENDAHULUAN

Penelitian tentang kitosan sebagai adsorben telah banyak dilakukan akhir-akhir ini. Kebanyakan kitosan yang dijadikan adsorben adalah untuk mengadsorpsi limbah kation logam. Keunggulan kitosan sebagai adsorben adalah bahan baku pembuatannya cukup berlimpah serta teknik pembuatan yang mudah dilakukan. Kemampuan kitosan sebagai adsorben didasari adanya dua gugus aktif yang sangat reaktif saat berikatan dengan kation logam. Gugus-gugus aktif tersebut adalah gugus amina (-NH₂) dan

gugus hidroksil (-OH). Kedua gugus amina dan hidroksil dapat saling mengisikan fungsi sebagai pengikat kation ketika konsentrasi kation yang terikat semakin tinggi (Laksono, 2009). Kekuatan gugus aktif untuk mengikat kation logam sangat dipengaruhi oleh faktor pH adsorpsi dimana pH memberikan perubahan muatan pada gugus aktif kitosan. Gugus aktif yang mengalami perubahan muatan adalah ketika gugus fungsi amina tersubstitusi oleh ion H⁺ sehingga gugus fungsi amina akan mengalami protonasi menjadi NH₃⁺ (Jin and Bai, 2002; Laksono 2009).

Sumber bahan baku utama pada pembuatan kitosan adalah kitin. Kitin banyak terkandung pada golongan hewan seperti *Antropoda*, *Molusca*, *Annelida*, dan *Crustacea*. Sumber-sumber kitin yang hampir dapat dijumpai pada pada golongan hewan tersebut menjadikan kitin sebagai polisakarida alami terbesar kedua setelah selulosa (Sirait, 2002). Ekstrak kitin diperoleh melalui tiga tahap proses yaitu proses deproteinasi, demineralisasi, dan depigmentasi selanjutnya diubah menjadi kitosan melalui proses deasetilasi. Kualitas kitosan yang telah dibuat dapat ditentukan dengan mengetahui derajat deasetilasinya.

Senyawa metilen biru adalah zat warna yang berbahaya ketika mencemari lingkungan. Ketika mencemari lingkungan, metilen biru sukar terurai, resisten dan beracun. Senyawa metilen biru biasanya dibuat dalam bentuk garam kloridanya dengan rumus molekul $(C_{16}H_{18}N_3S)^+(Cl)^-$, sehingga mudah larut dalam air. Saat metilen biru dalam larutan akan membentuk ion $C_{16}H_{18}N_3S^+$ dan ion klorida Cl^- (Anonim, 2010). Terbentuknya ion $C_{16}H_{18}N_3S^+$ berpotensi untuk terikat pada gugus-gugus yang bermuatan negatif dari suatu adsorben, sehingga peluang untuk proses adsorpsi baik secara kimia maupun fisika dapat mungkin terjadi.

Asumsi ion $C_{16}H_{18}N_3S^+$ pada metilen biru layaknya berupa kation logam yang sangat reaktif berikatan dengan dua gugus aktif kitosan yakni gugus amina (NH_2) dan hidrosil (OH), maka pada penelitian ini telah dipelajari potensi dari kitosan yang berasal dari kitin limbah kulit udang untuk mengadsorpsi metilen biru dan pengaruhnya pada variasi konsentrasi dan pH.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: kulit udang, asam klorida (HCl), natrium hidroksida ($NaOH$), natrium hipoklorit ($NaOCl$), akuades, pewarna metilen biru ($C_{16}H_{18}N_3S$), Biuret, larutan perak (I) nitrat ($AgNO_3$), pereaksi Van Wesslink yang terdiri asam sulfat (H_2SO_4) dan larutan garam iodin (I_2-KI).

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian adalah: ayakan 500 μm , neraca analitik, corong dan kertas saring, termometer, pH meter, beaker glass, labu ukur, pipet volume, bola hisap, cawan porselen, pemanas listrik, pengaduk magnet, statif, klem, oven, spektrofotometer IR, dan spektrofotometer UV-Vis.

Cara Kerja

Pembuatan Serbuk Limbah Kulit Udang

Kulit udang dicuci dengan air bersih dan dikeringkan dibawah sinar matahari selama 1-2 hari. Kulit udang yang telah kering kemudian diblender dan diayak menggunakan ayakan 500 μm . Serbuk kulit udang yang lolos ayakan 500 μm siap digunakan untuk pembuatan serbuk kitin.

Isolasi Kitin Dari Limbah Kulit Udang

Isolasi kitin meliputi serbuk limbah kulit udang yang dilakukan melalui tiga tahap sebagai berikut

Deproteinasi

Sebanyak 100 g serbuk kulit udang dituangkan ke dalam beaker glass yang berisikan 1000 mL larutan $NaOH$ 4%. Campuran tersebut dipanaskan di atas pemanas listrik pada suhu $70^{\circ}C$ selama 2 jam sambil dilakukan pengadukan, selanjutnya disaring dan dibilas dengan akuades. Padatan dikeringkan pada suhu $80^{\circ}C$ di dalam oven selama ± 6 jam setelah itu ditimbang hingga berat konstan. Filtrat dan padatan diuji dengan pereaksi Biuret untuk mengetahui protein yang terkandung. Bila pada filtrat muncul warna biru sedangkan padatan tidak muncul, maka proses deproteinasi dinyatakan berhasil.

Demineralisasi

Serbuk kulit udang tanpa protein ditambahkan 1000 mL HCl 1,5 M dengan rasio 1:15 (gr/mL). Campuran ini diaduk selama 1 jam tanpa dipanaskan kemudian disaring dan dibilas dengan akuades untuk menghilangkan HCl yang tersisa. Residu sudah bebas HCl jika filtrat di uji dengan $AgNO_3$ tidak terbentuk lagi endapan

putih saat pembilasan residu (Weska, 2006). Padatan selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 70°C selama ± 6 jam setelah itu ditimbang hingga berat konstan.

Depigmentasi

Serbuk kulit udang tanpa mineral kemudian dituangkan ke dalam gelas beaker yang berisikan larutan NaOCl 4% dengan rasio 1:10 (gr/mL) antara serbuk kulit udang dengan NaOCl. Campuran diaduk selama 1 jam tanpa dipanaskan setelah itu disaring dan dibilas dengan akuades. Padatan dikeringkan di dalam oven pada suhu 70°C selama ± 6 jam setelah itu ditimbang hingga berat konstan (Wiyarsi dan Priyambodo, 2007). Padatan kering yang diperoleh adalah serbuk kitin halus berwarna putih. Serbuk kitin hasil isolasi dari limbah kulit udang selanjutnya dikarakterisasi dengan pereaksi Van Wesslink dan spektrofotometer IR.

Karakterisasi Kitin

Karakterisasi kitin dilakukan dengan direaksikan dengan cara direaksikan dengan pereaksi Van Wesslink. Pada cara ini kitin direaksikan dengan garam iodine (I₂-KI) 1% yang memberikan warna coklat, kemudian ditambahkan H₂SO₄ 1 M terjadi perubahan warna menjadi violet. Karakterisasi kitin kemudian dilanjutkan dengan menggunakan spektrofotometer IR untuk mendapatkan gugus serapan spesifik kitin.

Deasetilasi

Serbuk kitin kering dituangkan ke dalam gelas beaker yang berisikan larutan NaOH pekat 50% dengan rasio 1:10 (gr/ml). Campuran dipanaskan pada suhu 90°C selama 2 jam kemudian disaring dan dibilas dengan akuades. Padatan dituangkan di atas cawan porselen dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 70°C selama ± 6 jam setelah itu ditimbang hingga berat konstan.

Karakterisasi Kitosan

Kitosan hasil deasetilasi kitin limbah kulit udang dikarakterisasi dengan spektrofotometer IR, kemudian untuk penentuan derajat deasetilasinya dapat ditentukan dengan mensubstitusikan nilai absorbansi pita amida dan

hidroksil pada persamaan Domszy dan Roberts (Tamveer, 2002):

$$DD = 100 - \left[\left\{ \frac{A_{(N-H)}}{A_{(O-H)}} \times 100 \right\} / 1,33 \right]$$

Keterangan:

DD	=	derajat deasetilasi
A _(N-H)	=	absorbansi pita amida
A _(O-H)	=	absorbansi pita hidroksil
1,33	=	nilai perbandingan A _{N-H} /A _{O-H} yang sempurna terdeasetilasi

Uji Daya Adsorpsi Kitosan dengan Variasi Konsentrasi Kitosan

Ke dalam delapan beaker glass 200 mL dimasukkan masing-masing larutan kerja metilen biru 10 ppm sebanyak 50 mL pada pH 7 atau netral, kemudian ditambahkan kitosan berturut-turut sebanyak 0,02; 0,05; 0,10 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; dan 2,0 g sehingga konsentrasi kitosan pada masing-masing campuran adalah 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 4,0% (b/v). Campuran diaduk selama 1 jam setelah itu disaring. Filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada λ maks 664 nm dan ditentukan daya adsorpsinya dengan menggunakan rumus berikut:

$$D\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$

Keterangan:

D%	=	Prosentase daya adsorpsi
C ₀	=	Konsentrasi adsorbat mula-mula
C _t	=	Konsentrasi adsorbat setelah diadsorpsi

Uji Daya Adsorpsi Kitosan dengan Variasi pH Larutan

Ke dalam lima beaker glass 200 mL dimasukkan larutan metilen biru sebanyak 50 mL. Masing-masing beaker glass ditambahkan kitosan sebesar konsentrasi optimum pada percobaan pertama lalu divariasikan dengan HCl 0,1 M hingga didapatkan pH larutan 3, 4, 5, 6, dan 7. Campuran diaduk selama 1 jam setelah itu disaring. Filtrat dianalisis absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada λ maks 664 nm

dan ditentukan daya adsorpsinya dengan menggunakan rumus yang sama seperti di atas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kitosan Dari Limbah Kulit Udang

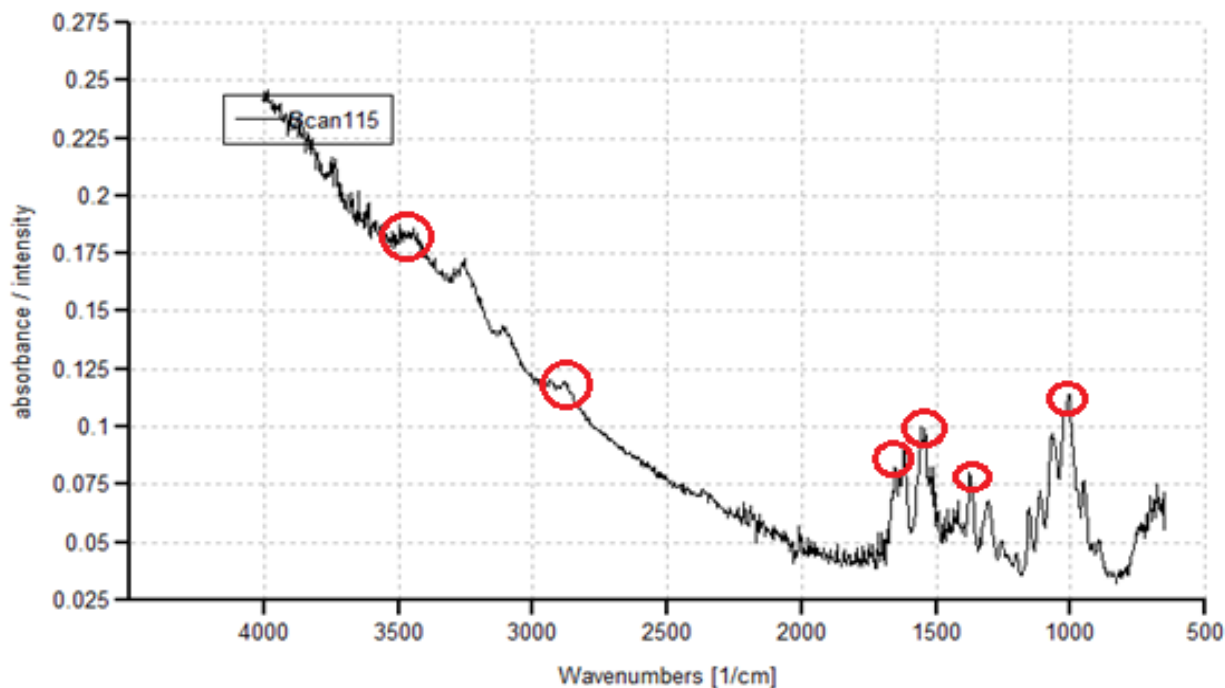
Pada tahap isolasi kitin didapatkan ekstrak kitin sebanyak 12,6330 g atau 12,63% dari total berat serbuk limbah kulit udang. Ekstrak kitin tersebut kemudian dideasetilasi di dalam larutan NaOH pekat 50% (b/v) pada suhu 90°C selama 120 menit dan didapatkan kitosan sebanyak 7,9208 g atau 7,92% dari total berat materialnya.

Karakterisasi Kitin

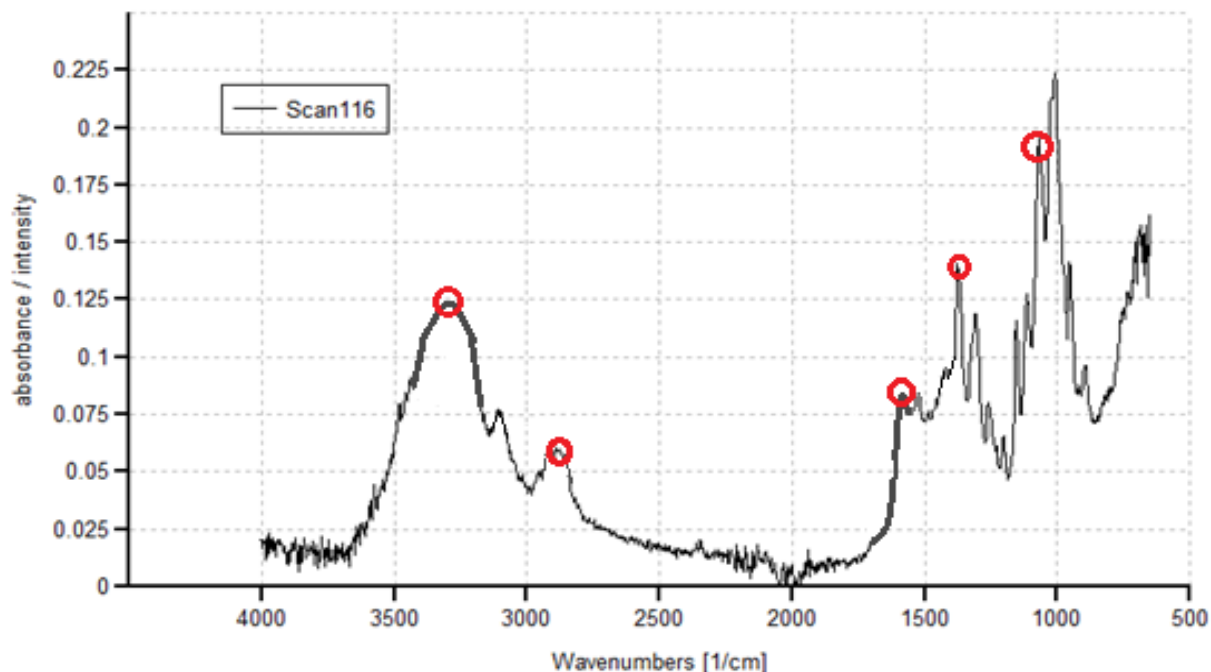
Ekstrak kitin dapat terdeteksi dengan menggunakan pereaksi Van Wesslink yang terdiri dari H₂SO₄ dan KI-I₂. Reaksi yang ditimbulkan terhadap pereaksi ini berupa timbulnya warna merah kecoklatan saat

direaksikan dengan KI-I₂, selanjutnya terjadi perubahan menjadi violet saat direaksikan dengan larutan H₂SO₄. Reaksi-reaksi yang ditimbulkan tersebut menandakan bahwa hasil isolasi adalah kitin. Karakterisasi kitin dilanjutkan menggunakan spektrofotometer-IR yang menghasilkan serapan gugus fungsi spesifik kitin. Spektra IR serapan kitin dapat dilihat pada Gambar 1.

Terdapat enam titik yang dicurigai sebagai gugus fungsi spesifik pada kitin. Gugus-gugus tersebut adalah O-H yang bertumpang tindih dengan serapan N-H di daerah 3450,5 cm⁻¹ serta vibrasi ulur C=O dan vibrasi tekuk N-H yang menandakan adanya gugus asetamida pada kitin di daerah 1651 cm⁻¹ dan 1556 cm⁻¹. Serapan lain yang menunjukkan karakteristik kitin adalah C-O yang muncul di daerah 1087 cm⁻¹ serta beberapa serapan tambahan yaitu gugus C-H alifatik *stretching* di daerah 2882,8 cm⁻¹ dan *bending* di daerah 1428 cm⁻¹.



Gambar 1. Spektra IR pada Kitin



Gambar 2. Spektra IR pada Kitosan

Karakterisasi Kitosan

Kitosan telah dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer-IR untuk menentukan gugus fungsi spesifik kitosan dan derajat deasetilasi kitosan. Spektra serapan IR kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.

Terdapat lima titik yang dicurigai sebagai gugus fungsi spesifik pada kitosan. Gugus-gugus tersebut adalah O-H di daerah 3435 cm^{-1} . Pembuktian akurat terjadi pada hilangnya daerah serapan 1651 cm^{-1} yaitu daerah serapan vibrasi ulur C=O dan berkurangnya intensitas serapan vibrasi tekuk N-H di daerah serapan $1595,7\text{ cm}^{-1}$. Karakteristik lainnya adalah terdapatnya gugus C-O di daerah 1084 cm^{-1} dan gugus penanda lainnya seperti gugus C-

H alifatik *stretching* di daerah $2922,4$ dan *bending* di daerah $1417,5\text{ cm}^{-1}$.

Derajat deasetilasi kitosan telah ditentukan dengan menggunakan persamaan Domszy dan Roberts (Tamveer, 2002) berikut adalah hasil perhitungan derajat deasetilasinya:

$$\begin{aligned}
 A_{1595,7} &= 0,0754 \\
 A_{3435} &= 0,1250 \\
 &= 100 - \left[\left\{ \frac{0,0754}{0,1250} \times 100 \right\} / 1,33 \right] \\
 &= 100 - 45,3534 \\
 &= 54,6466\%
 \end{aligned}$$

Hasil Uji Daya Adsorpsi Kitosan dengan Variasi Konsentrasi Kitosan

Hasil uji daya adsorpsi terhadap variasi konsentrasi kitosan dapat disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji daya adsorpsi terhadap variasi konsentrasi kitosan

Konsentrasi (%) b/v	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Daya adsorpsi (%D)
0.04	10	8.967	89.671
0.10	10	9.287	92.874
0.20	10	9.504	95.044
0.50	10	9.377	93.772
1.00	10	8.808	88.078
1.50	10	8.685	86.851
2.00	10	8.707	87.073
4.00	10	8.675	86.753

* Hasil di atas merupakan rata-rata dari dua kali pengulangan

Pada konsentrasi 0,04 dan 0,10% (b/v) dapat mengadsorpsi metilen biru sebesar 89,671% dan 92, 874%. Dalam hal ini pusat aktif kitosan masih sedikit belum mampu untuk mengadsorpsi metilen biru lebih banyak. Bertambahnya konsentrasi kitosan maka pusat-pusat aktif bertambah dan mencapai optimum pada konsentrasi 0,20% (b/v). Saat konsentrasi tersebut daya adsorpsi terhadap metilen biru mencapai 95,044% untuk satu kali proses adsorpsi. Pada penambahan konsentrasi lebih lanjut justru memperkecil daya adsorpsi, hal ini dapat terjadi karena pusat-pusat aktif kitosan tertutupi oleh kitosan itu sendiri yang dapat menghambat adsorpsi. Variasi konsentrasi kitosan yang semakin tinggi mampu meningkatkan daya adsorpsi (%D) hingga batas konsentrasi maksimum 0,20 % (b/v) selebihnya justru mengalami penurunan daya adsorpsi akibat terjadinya penjenruhan.

Hasil Uji Daya Adsorpsi Kitosan dengan Variasi pH Larutan

Hasil uji daya adsorpsi terhadap variasi pH dapat disajikan pada Tabel 3.

Penurunan daya adsorpsi pada saat pH rendah diakibatkan dari gugus aktif $-NH_2$ kitosan yang mengalami protonasi $-NH_3^+$. Protonasi pada gugus aktif ini dapat melemahkan kekuatan interaksi elektrostatis antara pasangan elektron bebas dari atom nitrogen (N) dengan ion logam (Jin and Bai, 2002; Laksono, 2009). Hal yang mungkin juga terjadi pada kitosan terhadap adsorpsi metilen biru, sebab metilen biru dalam larutan cenderung terionisasi menjadi $(C_{16}H_{18}N_3S)^+$ sehingga saat mengalami protonasi terjadi penolakan dengan gugus $-NH_3^+$. Pada daerah pH = 5 terjadi titik isoelektrik yang memungkinkan bermuatan positif atau negatif akibatnya adsorpsi tidak optimal sedangkan pada pH 6-7 kitosan berada kondisi yang optimal dengan daya adsorpsi sebesar 95,02%. Keoptimalan ini dapat terjadi karena gugus aktif $-NH_2$ tidak terprotonasi sehingga muatan pada gugus ini dalam keadaan negatif dan dapat mengikat ion metilen biru yang bermuatan positif. Kondisi pH optimum dipilih pada pH= 7 namun variasi pH masih sebatas pH netral hingga asam sehingga perlu dianalisis lebih lanjut pada rentang pH basa.

Tabel 3. Hasil uji daya adsorpsi terhadap variasi pH

Ph	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Daya adsorpsi (%D)
3	10	6.913	69.128
4	10	7.085	70.854
5	10	7.856	78.559
6	10	9.461	94.609
7	10	9.502	95.018

* Hasil di atas merupakan rata-rata dari dua kali pengulangan

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Pembuatan kitosan dari 100 g limbah serbuk kulit udang didapatkan ekstrak kitin sebanyak 12,6330 g, kemudian hasil deasetilasi kitin didapatkan 7,9028 g kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 54,65%.

Konsentrasi maksimum 0,20% (b/v) dan pH 7 mampu memberikan daya adsorpsi (%D) terbaik sebesar 95,044% terhadap metilen biru 10 ppm sebanyak 50 mL

Saran

Perlu dikaji untuk pembuatan kitosan dari limbah kulit udang agar didapatkan derajat deasetilasi yang lebih tinggi.

Perlu dianalisis lebih lanjut pada rentang pH basa agar didapatkan hubungan yang lebih mewakili secara keseluruhan

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada Bapak Prof. Dr. I Wayan Budiarsa Suyasa, Bapak Putu Suarya, S.Si., M.Si., dan ibu Ni Luh Rustini, S.Si., M.Si. serta pihak-pihak lain yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim 2010, *Methylen Blue*, <http://www.wikipedia.com/methylenblue.htm>. 22 Agustus 2011
- Jin, Li and Renbi Bai, 2002. Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir*. 18 (25) : 9765-9770
- Laksono, Endang W., 2009, Kajian Terhadap Aplikasi Kitosan Sebagai Adsorben Ion Logam Dalam Limbah Cair, *Jurdik Kimia, FMIPA, UNY*, Karangmalang 55281, Yogyakarta
- Laksono, Endang W., Jaslin Ikhsan dan AK. Prodjosantoso, 2007, *Model Pembentukan Kompleks Permukaan pada Adsorpsi Kitosan dengan Logam: DIKTI: Laporan Penelitian Fundamental*
- Sirait, R.I., 2002, Pemanfaatan Khitosan dari Kulit Udang dan Cangkang Belangkas Untuk Menurunkan Kadar Ni dan Cr Limbah Industri Pelapisan Logam, *Tesis S-2 USU*
- Tamveer, A. K., Peh, Kok Khiang., dan Ching, Hung Seng., 2002, Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan, The Influence of Analytical Methods, *J. Pharmaceut Sci.*, 5 (30) : 205-212

Wiyarsi, Antuni dan Erfan Priyambodo, 2007,
Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari
Cangkang Udang terhadap Efisiensi

Penjerapan Logam Berat, *Jurdik Kimia*,
FMIPA UNY. Yogyakarta