

ADSORPSI LOGAM BERAT TEMBAGA (CU) DENGAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG KUPANG PUTIH

Fairus Rifki Priangga Darmawan, Fitriana Nurentama*, Titi Susilowati

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik
UPN "Veteran" Jawa Timur, Jalan Raya Rungkut Madya Gunung Anyar
Surabaya 60294
Telepon (031) 8782179, Faks (031) 8782257
Email : fitriannurentama@gmail.com

Abstrak

Permasalahan pencemaran logam berat pada lingkungan sangat berbahaya. Salah satu alternatif pengurangan logam berat dalam limbah industri yaitu menggunakan adsorben dari kitosan cangkang kupang putih. Penelitian bertujuan untuk menentukan kondisi optimum kemampuan pengikatan logam berat tembaga oleh kitosan cangkang kupang putih yang meliputi massa adsorben dan waktu kontak kitosan terhadap tembaga saat adsorpsi dan mengetahui daya penyerapan kitosan cangkang kupang putih terhadap tembaga. Pada penelitian ini digunakan variabel massa kitosan 0,7 ; 1 ; 1,3 ; 1,6 dan 1,9 (gram), dan waktu adsorpsi 20, 40, 60, 80, dan 100 (menit). Tahapan pada penelitian ini yaitu persiapan bahan, isolasi kitin dari cangkang kupang putih, deasetilasi kitin menjadi kitosan, pembuatan sampel larutan tercemar logam berat Cu, dan adsorpsi Cu dalam larutan CuSO_4 oleh kitosan cangkang kupang putih. Adsorben kitosan ini memiliki luas permukaan sebesar $770,960 \text{ m}^2/\text{g}$ mampu menyerap Cu dengan baik hingga 99,41794 % pada waktu kontak 100 menit dengan menggunakan adsorben kitosan sebanyak 1 gram.

Kata kunci: adsorpsi, kitosan, logam berat

ADSORPTION OF HEAVY METAL COPPER (CU) WITH CHITOSAN FROM WHITE MUSSEL SHELL WASTE

Abstract

The problem of heavy metal pollution in the environment is perilous. One of the solution to reduce heavy metal in industrial waste is to use adsorbents from chitosan of kupang putih shell. The aim of this research is to determine the optimum condition of the chitosan's, from kupang putih shell, ability to bind copper which involves the mass of the adsorbent and the contact period between the chitosan and the copper during adsorption and to learn the adsorption capacity of the chitosan from kupang putih shell towards copper. This research incorporates the chitosan's variable mass of 0.7, 1, 1.3, 1.6, and 1.9 (gram) and the adsorption period of 20, 40, 60, 80, and 100 (minutes). The stages of this research are material preparation, chitin isolation from the shell of kupang putih, deacetylation of chitin into chitosan, fabrication of solution samples contaminated with Cu, and the adsorption of Cu in CuSO_4 solution by the chitosan from the shell of kupang putih. This chitosan adsorbent has the surface area of $770,960 \text{ m}^2/\text{g}$ and could properly adsorb Cu up to 99,41794% at the 100 minutes contact period using adsorbent from chitosan as much as 1 gram.

Keywords: adsorption, chitosan, heavy metals

PENDAHULUAN

Buangan industri yang mengandung senyawa logam berat merupakan toksikan dengan daya racun tinggi dan berbahaya terhadap makhluk hidup (Palar, 2012). Toksikannya ini umumnya berasal dari buangan industri yang melibatkan logam berat dalam produksinya antara lain industri cat, industri pelapisan logam, industri peleburan pengolahan emas dan tembaga. Contoh industri tersebut menghasilkan buangan yang mengandung berbagai jenis logam berat salah satunya adalah logam tembaga (Cu). Metode alternatif diperlukan untuk menangani permasalahan pencemaran logam berat ini, salah satunya yaitu adsorpsi dengan adsorben dari kitosan untuk mengurangi kandungan logam tembaga (Cu) dalam buangan industri.

Adsorpsi adalah kemampuan menempel suatu zat pada permukaan karena adanya gaya tarik menarik permukaan. Bagian yang menempel disebut adsorbat dan tempat menempel atau terikat disebut adsorben (Soemirat, 2015). Faktor yang mempengaruhi besarnya adsorpsi antara lain massa adsorben, waktu kontak adsorpsi, dan jenis adsorben. Adsorpsi logam tembaga (Cu) dapat dilakukan dengan adsorben kitosan yang merupakan biopolimer alami yang bersifat non toksik, dan ramah lingkungan (Firyanto, 2016). Sumber utama kitosan adalah cangkang *Crustaceae sp* atau kerang-kerangan (Sartika, 2016). Kupang merupakan salah satu jenis kerang yang cangkangnya mengandung senyawa biopolimer kitin, sehingga dapat digunakan sebagai biosorben logam berat dalam larutan, Eko Santoso serta Siti Istiana (2009) melakukan studi pemanfaatan cangkang kupang beras sebagai biosorben untuk mengolah air limbah yang mengandung ion tembaga (II) dimana adsorpsi berjalan dengan baik, adsorbat dapat terikat pada adsorben sehingga permukaan aktif adsorben tertutup oleh adsorbat. Tetapi, adsorben yang berasal dari kitin memiliki efisiensi serapan logam berat lebih kecil daripada kitosan. Menurut Adrianna dkk (2011) kitin memiliki efisiensi serapan terhadap logam berat sebesar 18%, sedangkan kitosan memiliki efisiensi serapan sebesar 80%, sehingga diperlukan pengolahan kitin menjadi kitosan untuk memaksimalkan adsorpsi logam berat yaitu dengan proses isolasi (demineralisasi, deproteinasi) dan deasetilasi kitin (Santoso, 2009).

Cemaran logam berat termasuk logam tembaga (Cu) memang berdampak negatif bagi lingkungan. Solusi didapatkan dengan melihat efisiensi serapan kitosan yang tinggi terhadap logam berat. Kemampuan pengikatan logam tembaga (Cu) oleh kitosan dari limbah cangkang kupang putih perlu untuk diketahui, sehingga dapat menentukan daya pengikatan kitosan yang dihasilkan dari cangkang kupang putih terhadap logam tembaga (Cu).

METODE PENELITIAN

Bahan

Cangkang kupang putih dari Kecamatan Candi, Kabupaten Sidoarjo. Bahan kimia pendukung (NaOH, HCl, CuSO₄, dan aquadest).

Alat

Alat utama yang digunakan yaitu magnetic stirrer dan gelas beker tertutup diatasnya.

Prosedur

Kondisi yang ditetapkan adalah ukuran bahan cangkang kupang putih (100mesh), pengeringan cangkang kupang putih di oven (100 °C), proses demineralisasi dan deproteinasi (kecepatan pengadukan 200 rpm selama 1jam dengan suhu 65 °C), deasetilasi (kecepatan pengadukan 200 rpm selama 2jam dengan suhu 120 °C), lama pengeringan padatan 3jam dengan suhu 90 °C, adsorpsi logam berat (kecepatan pengadukan 100 rpm). Variabel berubahnya yaitu massa kitosan (0,7; 1; 1,3; 1,6 dan 1,9 (gram)) dan waktu pengadukan (20, 40, 60, 80 dan 100 (menit)) pada proses pengontakan kitosan terhadap larutan CuSO₄.

Persiapan Bahan

Bahan baku cangkang kupang putih dibersihkan dan dijemur selama 4 x 24 jam, lalu dioven, digiling dan diayak.

Isolasi Kitin dari Cangkang Kupang Putih

Terdiri dari dua tahap, yakni:

Demineralisasi

200gram serbuk cangkang kupang putih ditambahkan HCl 0,75N (1:10) (b/v) antara sampel pelarut. Campuran dipanaskan disertai pengadukan, kemudian disaring, padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH 7. Selanjutnya, padatan yang diperoleh dioven.

Deproteinasi

Padatan dari proses demineralisasi dilarutkan dengan NaOH 3,5% (1:10) (b/v) antara padatan dan pelarut. Campuran dipanaskan disertai pengadukan, kemudian disaring, padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades hingga pH 7, sehingga diperoleh kitin. Selanjutnya, kitin yang diperoleh di oven.

Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Kitin yang diperoleh ditambahkan larutan NaOH 50% (1:10) (b/v) antara padatan dan pelarut. Campuran dipanaskan dengan pengadukan, kemudian disaring, padatan dicuci dengan aquades hingga pH 7. Diperoleh padatan berupa kitosan. Selanjutnya, kitosan dioven, dan diuji luas permukaan adsorben menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA).

Pembuatan Sampel Larutan Tercemar Logam Berat Tembaga

Digunakan CuSO₄ 100ppm sebagai larutan sampel dengan aquadest sebagai pelarutnya.

Adsorpsi Logam Berat dalam sampel larutan CuSO₄ oleh Kitosan dari Cangkang Kupang Putih

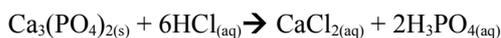
Kitosan sebanyak variabel massa kitosan ditambahkan pada larutan CuSO₄ (1:150) (b/v) antara kitosan dengan larutan CuSO₄. Campuran diaduk, lalu disaring dengan menggunakan kertas saring. Filtratnya diukur kadar logam berat tembaganya dengan menggunakan metode *Atomic Absorption Spectrophotometric* (AAS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Proses Pembuatan Kitosan

1. Proses Demineralisasi

Sampel 200 gram serbuk cangkang kupang putih didemineralisasi menghasilkan berat akhir 137,1653 gram. Hal ini membuktikan kandungan mineral organik pada cangkang kupang putih bereaksi dengan HCl sehingga terjadi pemisahan mineral dari cangkang kupang putih. Selama demineralisasi, senyawa kalsium akan bereaksi dengan asam klorida sehingga menghilangkan kandungan garam-garam anorganik. kandungan mineral CaCO₃ dan Ca₃(PO₄)₂ dalam jumlah kecil. Reaksi demineralisasi dapat dituliskan sebagai berikut (Dompeipen, 2016) :



2. Proses Deproteinasi

Padatan hasil demineralisasi 137,1653gram di lakukan proses deproteinasi menghasilkan berat akhir 131,6208 gram kitin. Hal ini menunjukkan protein pada serbuk cangkang kupang putih bereaksi dengan NaOH, sehingga menyebabkan pengurangan massa dari hasil demineralisasi. Menurut Agustina (2015), protein larut dalam basa sehingga protein yang terikat secara kovalen pada gugus fungsi kitin terpisah. Ditambahkan oleh Dompeipen (2016) bahwa kandungan protein akan terlepas dan berikatan dengan ion Na⁺ dalam larutan serta membentuk natrium proteinat (ditunjukkan dengan adanya pengentalan larutan saat deproteinasi)

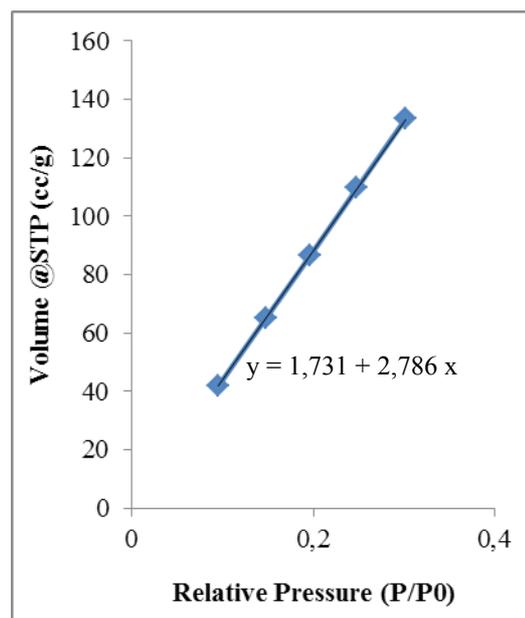
3. Proses Deasetilasi

Sebanyak 131,6208gram kitin diperoleh dari tahap deproteinasi kemudian dideasetilasi menghasilkan 83,5gram kitosan dan menghasilkan rendemen 58,25% yang membuktikan pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen terjadi. Ditambahkan oleh Savitri (2010), bahwa pemutusan gugus tersebut berubah menjadi gugus amino (terjadi penghilangan gugus asetil) dimana berat

molekul gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen lebih besar daripada gugus amina.

Hasil *Surface Area Analyzer* (SAA) Kitosan Cangkang Kupang Putih

Pada penelitian kali ini digunakan sampel kitosan sebanyak 0.025 g dengan proses analisa selama 35menit pada temperatur untuk menghilangkan kan gas-gas yang terserap pada permukaan padatan atau permukaan pori-pori dengan cara memanaskan dalam kondisi vakum. Ditambahkan oleh Rohmah (2014), bahwa untuk mengetahui luas permukaan hanya membutuhkan beberapa titik isotherm (dinyatakan dalam nilai P/Po) sehingga proses analisis menjadi lebih singkat. *Surface Area Analyzer* (SAA) akan mengukur berapa banyak gas yang terjerap pada tiap titik P/Po yang diinputkan, kemudian data dinyatakan dalam tabel atau grafik isotherm adsorpsi, dimana grafik tersebut merupakan hubungan antara relative presure (P/Po) dengan volume pori tiap gramnya seperti yang ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil *Surface Area Analyzer* (SAA) kitosan cangkang kupang putih

Berdasarkan grafik hasil analisa diperoleh persamaan $y=1,731+2,786x$, slope dan intersep digunakan untuk menentukan berat gas nitrogen yang membentuk lapisan tipis (Wm) dan luas permukaan total. Perhitungan dari persamaan regresi linear diperoleh luas permukaan total sampel kitosan 770,43m²/g dan luas permukaan spesifiknya 30.817,2m²/g, sedangkan berdasarkan data hasil analisa alat SAA, diperoleh luas permukaan sebesar 770,960m²/g. Selisih luas permukaan kitosan dalam perhitungan dan instrumen SAA yaitu sebesar 0,53m²/g, luas permukaan hasil dari instrumen SAA

yang dihasilkan lebih besar daripada hasil perhitungan dan persen kesalahannya 0,068%. Hal ini menunjukkan bahwa hasil analisis luas permukaan dengan menggunakan instrumen SAA memberikan hasil yang baik.

Hasil Analisa Kadar Cu dalam Larutan

1. Hasil Analisa Kadar Cu Awal

Larutan CuSO₄ 100mg/L sebagai larutan uji adsorpsi Cu oleh kitosan dari limbah cangkang kupang putih. Hasil analisa kadar Cu awal dalam larutan CuSO₄ adalah 33,33mg/L. Perbandingan massa adsorben dan volume larutan CuSO₄ 1:150 (b/v) menyebabkan perbedaan volume tiap massa untuk perlakuan adsorpsi. Perhitungan kandungan Cu (mg) tiap volume dengan perbandingan massa dan volume yang telah ditetapkan didapatkan hasil seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Kandungan tembaga awal, m (mg) tiap volume adsorbat

Massa Adsorben, M (gr)	Volume Adsorbat, V (ml)	Massa Cu Awal, m (mg)
0,7	105	3,4997
1	150	4,9995
1,3	195	6,4994
1,6	240	7,9992
1,9	285	9,4991

Data Tabel 1 digunakan untuk mengetahui kadar Cu yang teradsorpsi dan kemampuan daya serap kitosan dari cangkang kupang putih.

Tabel 2. Hasil analisa massa tembaga akhir, C (mg)

Massa adsorben, M (gr)	Waktu, t (menit)					2. Ke
	20	40	60	80	100	
0,7	0,40	0,34	0,30	0,09	0,05	
1	1,40	1,37	0,60	0,04	0,03	
1,3	2,36	1,33	1,68	0,19	0,08	
1,6	0,98	0,13	0,85	0,96	0,19	
1,9	1,46	1,15	0,83	0,72	0,98	

mampuan Daya Serap Kitosan Cangkang Kupang Putih terhadap Logam Berat Tembaga

Berdasarkan Tabel 2, terlihat penurunan kadar Cu dari larutan sampel CuSO₄ awal setelah dilakukan proses adsorpsi menggunakan kitosan cangkang kupang putih. Massa Cu setelah adsorpsi terlihat fluktuatif setiap bertambahnya massa, hal tersebut dikarenakan adanya perbandingan 1:150 (b/v) massa adsorban dengan volume larutan CuSO₄. Tetapi, dapat ditentukan massa Cu yang teradsorpsi untuk setiap penambahan massa adsorban.

Tabel 2. Hasil analisa massa tembaga akhir, C (mg)

Setiap bertambahnya waktu kontak adsorpsi, maka massa Cu mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu adsorpsi maka kesempatan pengikatan logam Cu oleh kitosan semakin banyak. Menurut Dewa (2012), adsorpsi logam berat oleh kitosan terjadi karena kitosan memiliki kadar nitrogen yang tinggi pada rantai polimernya dan satu kumpulan amino linear bagi setiap unit glukosa yang mempunyai sepasang elektron yang dapat berkoordinat membentuk ikatan aktif dengan kation logam (Dewa, 2012), sehingga hal ini menyebabkan kitosan mampu menyerap logam berat Cu lebih besar seiring bertambahnya waktu adsorpsi.

Hasil Kemampuan Daya Serap Kitosan terhadap Logam Berat Tembaga (Cu)

Kemampuan daya serap kitosan terhadap logam berat tembaga dapat ditentukan dengan mengetahui jumlah Cu yang teradsorpsi seperti yang ditampilkan pada tabel berikut:

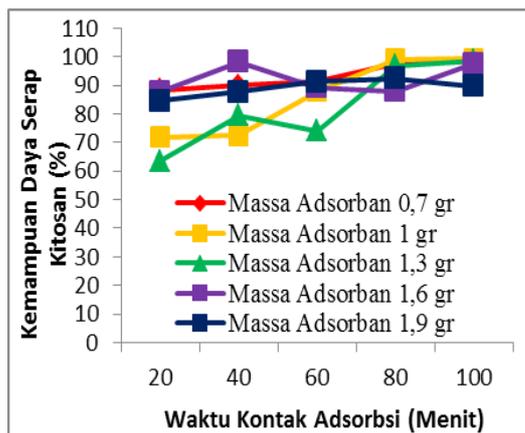
Tabel 3. Kemampuan daya serap kitosan terhadap logam berat tembaga, X (mg)

Massa Adsorben, M (gr)	Waktu, t (menit)				
	20	40	60	80	100
0,7	3,1	3,15	3,2	3,41	3,45
1	3,6	3,62	4,4	4,96	4,97
1,3	4,13	5,16	4,81	6,31	6,41
1,6	7,01	7,86	7,15	7,04	7,81
1,9	8,03	8,34	8,67	8,78	8,52

Tabel 4. Persentase kemampuan daya serap kitosan terhadap logam berat tembaga, X (%)

Massa Adsorben, M (gr)	Waktu, t (menit)				
	20	40	60	80	100
0,7	88,48	90,07	91,42	97,53	98,63
1	71,92	72,43	87,94	99,15	99,42
1,3	63,61	79,39	74,05	97,01	98,70
1,6	87,68	98,28	89,41	88,03	97,63
1,9	84,54	87,83	91,29	92,38	89,7

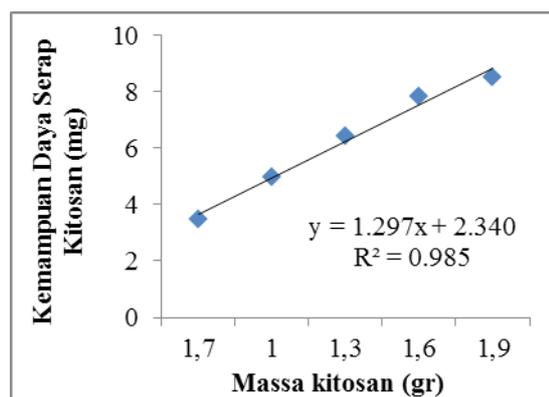
Berdasarkan data pada Tabel 4. terlihat bahwa semakin lama waktu kontak adsorpsi, semakin banyak persentase Cu yang teradsorpsi dan semakin banyak massa adsorben yang digunakan, persentase Cu yang teradsorpsi fluktuatif, hal ini terjadi karena perbandingan 1:150 antara massa adsorben dan larutan CuSO₄ yang digunakan yang mengakibatkan kandungan Cu awalnya berbeda-beda seperti yang ditampilkan pada tabel 1. Data pada tabel 4 dapat disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik hubungan waktu adsorpsi dengan daya serap logam berat Cu pada kondisi massa adsorben yang bervariasi

Waktu kontak adsorpsi merupakan salah satu faktor yang memengaruhi proses adsorpsi logam berat. Tabel 3 terlihat bahwa semakin lama waktu kontak adsorpsi maka semakin banyak Cu yang mampu teradsorpsi. Pada menit pertama adsorpsi penyerapan logam berat Cu yang tinggi, kemudian laju adsorpsi menurun dan mencapai kesetimbangan. Hal itu karena kitosan mengalami kejenuhan sehingga waktu kontak adsorpsi tidak lagi berpengaruh. Menurut Sahnaz Behnam dkk (2015), pada awal adsorpsi, gugus amino kitosan di permukaan memainkan peran penting dalam penyerapan logam berat Cu. Daya serap kitosan terhadap logam berat berkurang ketika gugus amino kitosan di permukaan sudah ditempati oleh adsorbat.

Berdasarkan Tabel 3 dimana penambahan massa adsorben maka secara konstan jumlah logam berat yang teradsorpsi meningkat. Pertambahan massa adsorben memberikan banyak kesempatan pengikatan logam berat Cu terjadi dikarenakan bertambahnya pasangan elektron bebas pada oksigen dan nitrogen pada struktur molekul kitosan. Dewa (2012) menambahkan bahwa unsur nitrogen setiap monomer kitosan dikatakan sebagai gugus yang aktif berkoordinat dengan kation logam. Kemampuan adsorpsi meningkat dengan meningkatnya jumlah adsorben yang diberikan karena peningkatan situs aktif pada adsorben



sehingga ion logam lebih mudah teradsorpsi (Nalini, 2013).

Gambar 3. Hubungan massa adsorben dengan daya serap logam berat tembaga pada waktu kontak adsorpsi 100 menit

Berdasarkan data Tabel 4 terlihat kemampuan daya serap kitosan terhadap logam berat Cu terbaik adalah pada waktu kontak adsorpsi 100menit dengan menggunakan massa kitosan 1gr dengan daya serap kitosan mencapai 99,41794%. Jika digambarkan hubungan antara massa kitosan dengan kemampuan daya serapnya pada waktu 100menit dapat disajikan dalam Gambar 4. diperoleh persamaan garis lurus yaitu $y=1,297x+2,340$ yang digunakan untuk menentukan daya serap kitosan dengan massa adsorben yang bervariasi.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan disimpulkan bahwa adsorben kitosan dari cangkang kupang putih memiliki luas permukaan sebesar 770,960 m²/g, mampu menyerap logam berat Cu dengan baik hingga 99,41794% pada waktu kontak 100 menit dengan menggunakan adsorben kitosan cangkang kupang putih sebanyak 1gr, dimana semakin meningkat waktu kontak dan massa adsorben kitosan cangkang kupang putih maka semakin besar penyerapannya terhadap logam berat Cu.

SARAN

Saran untuk penelitian berikutnya adalah perlunya dilakukan adsorpsi dengan adsorben kitosan dari cangkang kupang putih untuk menyerap logam berat Cu pada larutan CuSO₄ dengan konsentrasi dan volume larutan CuSO₄ yang sama.

DAFTAR PUSTAKA

- Adrianna, M., Mudjiati, S., Elvira, V., Setijawati, (2011), *Adsorpsi Cr (VI) dengan Adsorben Kitosan*, Jurnal Kimia Lingkungan Vol.3 Nomor 1, Unika Widya Mandala, Surabaya.
- Agustina, S., Swantara, I. M. D., Suartha, I. N., (2015), *Isolasi Kitin, Karakterisasi, dan Sintesis Kitosan dari Kulit Udang*, Jurnal Kimia 9 (2), 271-278
- Behnam, S., Karimi, K., Zamani, A., Mehrabani-Zeinabad, A., (2015), *A Study on Biosorption of Copper Ions by Fungal Chitosan: An Alternative to Shrimp Chitosan*, Biological Journal of Microorganism, 3rd Year, Vol. 3, No. 12
- Dewa, R. M., (2012), *Adsorpsi Fluidisasi Logam Cu (II) menggunakan Kitosan-Urea dengan Penambahan Karboksimetil Selulosa (CMC) dan Glutaraldehyd*, Surabaya, Universitas Airlangga
- Dompeipen, E.J., Marni, K., Riardi, P.D., (2016), *Isolasi Kitin dan Kitosan dari Limbah Kulit Udang*, Jurnal 12 (01) (2016) 32-38
- Firyanto, R., Soebiono, Muhammad, R., (2016), *Pemanfaatan Kitosan dari Limbah Cangkang Kerang Hijau (Perna viridis) sebagai Adsorban Logam Cu*, Teknik Kimia Fakultas Teknik UNTAG, Semarang
- Nalini, T., Nagarajan, P., (2013), *The Removal Of Copper From Aqueous Solution Using Commercially Activated Carbon*, Der Chemica Sinica, 4(2):152-158
- Palar, H., (2012), *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, PT. Rineka Cipta, Jakarta
- Santoso, E., Siti, I., (2009), *Studi Pemanfaatan Cangkang Kupang Beras (Tellina Sp) sebagai Biosorben untuk Mengolah Air Limbah yang Mengandung Ion Tembaga (II)*, Jurnal Purifikasi, Vol. 10, No.1, hal. 39-48.
- Sartika, I.D., Moch, A.A., Noor, E.N.S., (2016), *Isolasi dan Karakterisasi Kitosan dari Cangkang Rajungan (Portunus pelagicus)*, Program Studi S2 Bioteknologi Perikanan dan Kelautan, Universitas Airlangga, Surabaya
- Savitri, E., Soeseno, N., Adiarto, T., (2010), *Sintesis Kitosan, Poli(2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), Skala Pilot Project dari Limbah Kulit Udang sebagai Bahan Baku Alternatif Pembuatan Biopolimer*, Yogyakarta, ISSN 1693 – 4393
- Soemirat, J., (2015), *Toksikologi Lingkungan*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta