



The Effect of Deproteination Temperature on Deacetylation of Chitin from Krosok Shrimp (*Penaeus semisulcatus*) on Iron (Fe) Adsorption

Pengaruh Temperatur Deproteinasi Pada Deasetilasi Kitin Cangkang Udang Krosok (*Penaeus semisulcatus*) Terhadap Adsorpsi Logam Besi (Fe)

Herman Aldila^{1,a}, Asmar², Verry Andre Fabiani³, Desy Yuliana Dalimunthe⁴, Megiyo¹ & Riko Irwanto⁵

¹Jurusan Fisika, Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung
Jl. Kampus Peradaban, Merawang, Bangka, 33172

²Jurusan Teknik Elektro, Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung
Jl. Kampus Peradaban, Merawang, Bangka, 33172

³Jurusan Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung
Jl. Kampus Peradaban, Merawang, Bangka, 33172

⁴Jurusan Matematika, Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung
Jl. Kampus Peradaban, Merawang, Bangka, 33172

⁵Jurusan Biologi, Fakultas Pertanian, Perikanan dan Biologi, Universitas Bangka Belitung
Jl. Kampus Peradaban, Merawang, Bangka, 33172

^a) email korespondensi : hermanaldilaubb@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan menganalisis pengaruh variasi temperatur deproteinasi pada daya adsorpsi kitosan udang krosok (*Penaeus semisulcatus*) terhadap logam besi (Fe) pada air kolong bekas penambangan timah di Pulau Bangka. Bahan baku kitosan yang digunakan dalam penelitian ini merupakan limbah cangkang udang krosok dari industri rumah tangga pembuatan ebi. Kitosan limbah cangkang udang ebi telah disintesis dalam tiga tahapan meliputi: deproteinasi, demineralisasi, dekolorisasi dan deasetilasi. Proses sintesis menggunakan variasi temperatur deproteinasi masing-masing: 30°C, 60°C, dan 90°C. Berdasarkan analisis data FTIR, dapat ditentukan nilai derajat deasetilasi sampel berturut-turut sebesar 32,01%, 30,94% dan 28,74%. Peningkatan temperatur deproteinasi menyebabkan nilai derajat deasetilasi kitosan menjadi menurun. Penurunan ini diakibatkan oleh rusaknya struktur kitin pada sampel akibat temperatur yang meningkat. Kandungan logam Fe pada air kolong yang digunakan dalam penelitian ini mencapai 6,1 ppm. Adsorpsi kitosan pada logam Fe dapat menurunkan kadar terlarut mencapai rata-rata 99,67% dari kadar awal. Kandungan gugus hidroksil pada kitosan menyebabkan terjadinya reaksi pembentukan senyawa hidroksida turunan dari logam besi terlarut. Senyawa besi hidroksida tersebut akan terpisah dari air dan membentuk endapan. Semakin besar nilai derajat deasetilasi maka akan semakin besar kandungan gugus hidroksil sehingga menyebabkan daya adsorpsi kitosan semakin meningkat.

Kata kunci : Adsorpsi, kitosan, kolong, logam besi.

PENDAHULUAN

Pemberdayaan lahan bekas tambang merupakan salah satu isu strategis yang banyak menarik minat peneliti dari berbagai bidang disiplin ilmu untuk dikaji. Mulai dari kegiatan reklamasi hingga pemanfaatan bekas kubangan sebagai media budidaya ikan. Daerah Provinsi Kepulauan Bangka Belitung merupakan provinsi yang dikenal sebagai penghasil timah terbesar di Indonesia dan menjadi tulang punggung utama perekonomian provinsi ini (Aspinall, 2001). Pada tahun 2009, produksi timah di Kepulauan Bangka Belitung mencapai 51.596 ton (Badan Pusat Statistik, 2014). Seiring dengan kegiatan pertambangan yang semakin meluas setiap tahunnya maka hal ini akan mengancam kelestarian lingkungan disekitarnya.

Mayoritas ketika suatu lahan telah dilakukan tambang timah di atasnya maka akan tersisa cekungan-cekungan yang kemudian disebut kolong. Salah satu pemanfaatan kolong khususnya kolong tua yang paling umum adalah sebagai tempat budidaya ikan. Kolong yang berumur tua sering digunakan untuk budidaya ikan karena kualitas airnya terutama nilai pH air telah memenuhi persyaratan hidup bagi ikan budidaya. Selain itu kandungan logam berat pada kolom air di kolong tua juga rendah. Sistem budidaya ikan yang banyak dilakukan masyarakat Bangka yaitu menggunakan sistem keramba jaring apung. Secara prinsip penggunaan kolong untuk kegiatan budidaya ikan dapat dilakukan bila kualitas airnya memenuhi persyaratan hidup bagi organisme budidaya. Sumber-sumber air yang kualitas airnya tidak memenuhi parameter fisika, kimia dan biologi tidak dapat digunakan untuk budidaya karena akan menghambat pertumbuhan ataupun mematikan organisme budidaya (Kordi dan Tancung 2007). Selain itu, salah satu parameter kimia air berupa logam berat menjadi parameter yang sangat penting diperhatikan. Hal ini dikarenakan bila air sebagai media budidaya mengandung logam berat maka logam berat tersebut dimungkinkan dapat terserap kedalam tubuh ikan dan terakumulasi sehingga berbahaya jika dikonsumsi manusia (Prasetyono, 2013). Namun walaupun demikian kandungan logam berat di sedimen sangat tinggi. Proses biomagnifikasi memungkinkan logam berat dapat terakumulasi didalam tubuh ikan. Logam berat timah hitam (Pb), seng (Zn) dan tembaga (Cu) adalah logam berat yang keberadaannya di

kolong cukup tinggi (Henny 2010). Tidak hanya pada kolong tua kegiatan budidaya ikan oleh masyarakat juga dilakukan pada kolong muda ataupun menengah. Hal ini terutama dilakukan pada kolong-kolong muda dan menengah yang dangkal (kedalaman kurang dari lima meter). Kolong-kolong ini merupakan kolong kolong yang telah mengalami proses pulih alami (*self purification*) lebih cepat dan memiliki nilai pH air sesuai dengan kehidupan ikan-ikan budidaya. Namun hal ini masih sangat beresiko adanya ketercemaran perairan oleh limbah organik sisa pakan dari kegiatan budidaya ikan dan kandungan logam berat di kolom perairan masih cukup tinggi yang menyebabkan perairan kolong tidak layak digunakan untuk aktivitas budidaya.

Salah satu upaya remediasi air kolong adalah dengan memanfaatkan material adsorban yang dapat menyerap logam berat. Material ini berfungsi mengikat kation logam terlarut dengan anion sehingga kadar logam terlarut akan menurun. Kitosan salah satu material adsorban yang telah dikembangkan dan paling banyak diminati. Hal ini karena kitosan memiliki beberapa keunggulan diantaranya ramah lingkungan (tidak meninggalkan emisi polutan), sumbernya berlimpah (umumnya dari cangkang crustacea) dan tidak bersifat racun. Kitin merupakan senyawa prekursor kitosan yang banyak terkandung dalam cangkang *crustacea* terutama udang dan lobster.

Di Bangka Belitung dapat dengan mudah ditemukan industri pengolahan crustacea: udang, lobster dan rajungan. Diantaranya sentra pengolahan udang ebi di Pulau Panjang Kabupaten Bangka Selatan. Bahan baku udang ebi adalah udang krosok (*Penaeus semisulcatus*) segar yang telah direbus dan dikupas kulitnya kemudian dijemur dibawah sinar matahari selama 1-2 hari. Berdasarkan hasil wawancara dan observasi diperoleh informasi bahwa dalam setiap 10 kg udang krosok segar hanya menghasilkan rata-rata 0,8-1 kg udang ebi kering. Tentu potensi limbah udang ebi berupa kulit menjadi sangat potensial untuk dikembangkan salah satunya sebagai bahan baku kitosan sebagai material adsorben logam besi (Fe).

METODE PENELITIAN

Sintesis diawali dengan melakukan preparasi limbah udang ebi menjadi prekursor. Kegiatan diawali dengan mencuci limbah udang dengan air hingga bersih kemudian dikeringkan. Cangkang udang yang telah kering kemudian di

haluskan dan diayak dengan ukuran 100 mesh hingga menjadi serbuk yang disebut prekursor. Prekursor yang diperoleh kemudian akan diproses melalui tiga tahapan yaitu: proses deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Penelitian ini akan dibagi menjadi tiga bagian sesuai dengan variasi parameter yang akan diteliti yaitu: temperatur deproteinasi, konsentrasi HCl pada proses demineralisasi, dan konsentrasi NaOH pada proses deasetilasi.

Sebanyak masing-masing 30 gram prekursor dilarutkan dalam 180 mL larutan natrium hidroksida (NaOH) 2N dengan variasi temperatur 30, 60 dan 90°C dan di stirrer selama satu jam. Setelah dipisahkan dari larutannya, prekursor dicuci dengan aquadest hingga netral kemudian dikeringkan. Padatan kering hasil deproteinasi selanjutnya didemineralisasi dengan menggunakan larutan HCl 1,5 N dengan perbandingan 1:12 b/v dan diaduk pada suhu kamar selama 1 jam. Setelah disaring, padatan dicuci dengan aquadest hingga netral kemudian dikeringkan sehingga diperoleh kitin kering. Kitin yang diperoleh direaksikan dengan NaClO untuk memutihkan dan selanjutnya dideasetilasi menggunakan NaOH 20% lalu dicuci hingga netral.

Kitosan yang kering kemudian dilarutkan dalam air kulong dengan perbandingan 1 :100 (b/v) kemudian didiamkan selama 30 menit. Setelah itu air disaring untuk memisahkan endapan kitosan. Air yang telah disaring kemudian dilakukan uji AAS untuk mengidentifikasi kadar logam berat terlarutnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Air kolong sampel pada penelitian ini diambil dari wilayah Desa Rebo Kabupaten Bangka. Kolong ini masuk dalam kategori kolong muda dimana dapat diamati bahwa lahan disekitar kolong masih tampak gersang karena merupakan hasil proses pengerukan tanah permukaan akibat proses penggalian.

Kandungan logam berat yang diamati dalam sampel air kolong ini melalui pengujian *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) ditampilkan dalam Tabel 1. sebagai berikut:

Berdasarkan analisa kandungan logam berat yang ditemukan pada air kolong target, kandungan logam besi dan timbal memiliki kadar yang cukup tinggi dari syarat minimal yang ditetapkan oleh standar baku mutu air Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 32 Tahun 2017 dan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001. Untuk

kandungan logam besi dan timbal terlarut masing-masing enam (6) dan tujuh (7) kali lipat dari standar baku yang ditetapkan sedangkan kandungan logam tembaga terlarut memiliki nilai paling besar 0,32 ppm setara 16 kali lipat dari standar baku mutu yang ditetapkan.

Analisis spektrum FT-IR kitosan dilakukan pada daerah gugus fungsi dan daerah sidik jari dengan frekuensi 4000 cm⁻¹ - 600 cm⁻¹. Nilai derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan menggunakan metode *base line* (Khan, et al., 2002) berdasarkan spektrum FT-IR, dengan persamaan:

$$DD = \left(100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}}\right) \times \frac{100}{1,33}\right) \% \quad (1)$$

Dimana, A_{1655} menunjukkan serapan pada pita amida, A_{3450} menunjukkan serapan pada pita hidroksil, dan faktor 1,33 menunjukkan nilai rasio A_{1655} / A_{3450} untuk deasetilasi kitin sempurna.

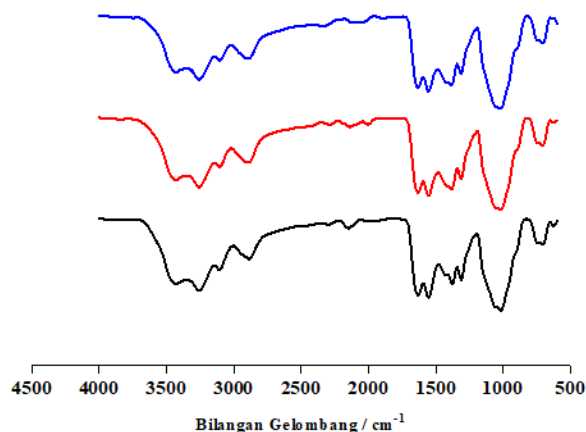
Tabel 2. Derajat Deasetilasi Pada Sampel

No	Sampel	DD (%)
1.	Temperatur 30°C	32.01
2.	Temperatur 60 °C	30.94
3.	Temperatur 90 °C	28.74

Nilai derajat deasetilasi pada masing-masing sampel ditampilkan pada Tabel 2. Berdasarkan analisis data FTIR, peningkatan temperatur deproteinasi menyebabkan nilai derajat deasetilasi kitosan menjadi menurun. Penurunan ini diakibatkan oleh rusaknya struktur kitin pada sampel akibat temperatur yang meningkat. Sedangkan peningkatan konsentrasi larutan NaOH pada proses deasetilasi menyebabkan nilai derajat deasetilasi meningkat. Peningkatan konsentrasi larutan NaOH menyebabkan proses deasetilasi menjadi lebih optimal dalam memutus ikatan gugus asetil pada kitin.

Berdasarkan hasil analisis gugus fungsi dengan FT-IR, diketahui bahwa adanya serapan khas untuk kitosan yang terdapat pada bilangan gelombang 3448,72 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dari gugus -OH yang tumpang tindih dengan rentangan -NH. Sedangkan vibrasi ulur gugus -OH terlihat pada daerah 3410,15 cm⁻¹. Perbedaan yang terjadi setelah tahap deasetilasi adalah tidak munculnya gugus C=O pada daerah 1680-1660 cm⁻¹ yang menandakan hilang atau telah berkurangnya gugus C=O pada kitosan, serta munculnya serapan pada 871,82 cm⁻¹ untuk

spektrum FT-IR dari kitosan cangkang udang ebi yang menandakan adanya vibrasi dari gugus $-NH_2$. Nilai derajat deasetilasi tertinggi diperoleh sebesar 81,3% pada temperatur deproteinasi 30°C dengan konsentrasi NaOH 60%.



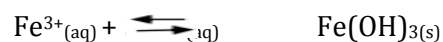
Pengujian efektifitas adsorpsi kitosan pada air kulong menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) Thermoscientific Tipe ICE 3000 dengan batas deteksi alat 0,0001 ppm ditampilkan pada Tabel 3. Secara umum kadar logam berat terlarut pada air kulong mengalami penurunan yang sangat signifikan.

Penurunan kadar logam berat terlarut pada air kulong telah memenuhi standar baku mutu menurut Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 32 Tahun 2017 dan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 82 Tahun 2001. Penurunan sangat signifikan pada logam Zn dan Pb hingga kadarnya mencapai dibawah batas ambang terukur minimal dari alat atau setara dengan 100%. Sedangkan adsorpsi untuk logam Fe dan Cu masing – masing dapat menurunkan kadar terlarut hingga 98,36% dan 71,88%.

Logam besi (Fe) yang mengendap umumnya akan membentuk senyawa hidroksida berupa $Fe(OH)_3$ dengan nilai K_{sp} $Fe(OH)_3$ sebesar $3,8 \times 10^{-38}$. Kandungan gugus hidroksil pada kitosan menyebabkan terjadinya reaksi pembentukan senyawa hidroksida turunan dari logam besi terlarut.

Pada proses adsorpsi terjadi senyawa yang memiliki nilai hasil kali kelarutan lebih kecil akan lebih dahulu membentuk senyawa hidroksida. Sebagai pembanding senyawa $Fe(OH)_3$ ($K_{sp} = 3,8 \times 10^{-38}$) akan mengendap terlebih dahulu daripada senyawa $Cu(OH)_2$ ($K_{sp} = 2 \times 10^{-19}$). Proses kompetisi ini akan terus berlangsung hingga jumlah konsentrasi kitosan bereaksi sempurna. Hal ini menyebabkan kadar logam besi terlarut akan lebih sedikit daripada

logam Cu terlarut sehingga berdampak pada penurunan kadar logam terlarut masing-masing.



Tabel 3. Adsorpsi Kitosan Pada Logam Fe Terlarut

No	Sampel	Logam Fe Terlarut (ppm)	
		Sebelum	Sesudah
1.	Temperatur 30°C		0,010
2.	Temperatur 60°C	6,10	0,020
3.	Temperatur 90°C		0,030

Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa temperatur 30°C dengan derajat deasetilasi 32,01% memiliki kemampuan menyerap logam Fe terlarut yang lebih besar. Hal ini dikarenakan semakin besar derajat deasetilasi kitosan maka semakin banyak gugus amina ($-NH_2$) yang berfungsi sebagai tempat terjadinya pengkkelatan, sehingga kemampuan kitosan dalam mengikat ion semakin besar (Rahayu & Purnavita, 2007). Sementara itu reaksi kitosan dengan ion logam Fe merupakan reaksi pembentukan senyawa kompleks dengan kitosan sebagai ligan dan ion logam sebagai ion pusat. Berdasarkan deret kekuatan ligan dalam spektrokimia, gugus fungsi hidroksil berada disebelah kiri gugus amina, sehingga gugus amina lebih kuat dibandingkan gugus hidroksil dalam mengadsorpsi ion logam (Oxtoby, et al., 2003).

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Peningkatan temperatur deproteinasi mengakibatkan penurunan nilai derajat deasetilasi kitosan udang krosok.
2. Nilai derajat deasetilasi tertinggi diperoleh sebesar 32,01% pada temperatur deproteinasi 30°C.
3. Adsorpsi kitosan pada Fe dapat menurunkan kadar terlarut mencapai 98,36%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam kesempatan ini penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada

universitas Bangka Belitung yang telah membiayai kegiatan penelitian melalui skema Penelitian Dosen Tingkat Universitas (PDTU) dengan Nomor DIPA-042.01.2.401021/2019 untuk Tahun Pelaksanaan 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- El-Haddad, M. N., 2013. Chitosan as A Green Inhibitor for Copper Corrosion in Acidic Medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 55, pp. 142-149.
- Fernandez-Kim, S.-O., 2004, Physicochemical and Functional Properties of Crawfish Chitosan as Affected by Different Processing Protocols, A Thesis in Department of Food Science, Seoul National University.
- Hardjito, L. 2006. Chitosan Sebagai Bahan Pengawet Pengganti Formalin. *Majalah Pangan. Media Komunikasi dan Informasi*.
- Hwang J, Hong S, Kim C. 1997. Effect of molecular weight and NaCl concentration on dilute solution properties of chitosan. *J Food Sci Nutr* 2:1-5.
- John, S., Joseph, A., Kuruvilla, M. & T, S., 2017. Inhibition of Mild Steel Corrosion using Chitosan-PVA Nanocomposite Films by Sol-Gel Methods. *Journal Bio Tribo Corrosion*, Volume 3, pp. 1-9.
- Khan, T., Peh, K. & Chang, H., 2002. Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan; The Influence of Analytical Methods. *J.Pharm.Sci*, 5(3), pp. 205-212.
- Mekawati, Fachriyah, E. dan Sumardjo, D., 2000, Aplikasi Kitosan Hasil tranformasi Kitin Limbah Udang (*Penaeus merguensis*) untuk Adsorpsi Ion Logam Timbal, *Jurnal Sains and Matematika*, FMIPA Undip, Semarang, Vol. 8 (2), pp. 51- 54.
- Muzzarelli RAA, Peter MG., 1997. Chitin Handbook. European Chitin Society. Italy.
- Muzzarelli RAA, Rochetti R, Stanic V, Weckx M. 1997. Methods for the determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan. Di dalam: Muzzarelli RAA, Peter MG (eds.). Chitin Handbook. Grottamare: European Chitin Soc.
- Oxtoby, D. W., Gillir, H. dan Nachtrieb, N. H., 2003. *Prinsip-Prinsip Kimia Modern*. Jakarta: Erlangga.
- Rahayu, L. H., dan Purnavita, S., (2004), "Optimasi Proses Deproteinasi dan Demineralisasi pada Isolasi Kitin dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*)", Prosiding: Teori Aplikasi Teknologi Kelautan, ITS Surabaya, hal. III.8 – III.11.
- Rahayu, L. H. & Purnavita, S., 2007. Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus palgicus*) untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Reaktor*, 11(1), pp. 45-49.
- Srijanto, B., 2003, "Kajian Pengembangan Teknologi Proses Produksi Kitin dan Kitosan Secara Kimiawi", Prosiding seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003, Volume I, pp. F01-1 – F01-5.
- Suhardi, (1992), "Kitin Dan Kitosan", Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, UGM Yogyakarta.
- Yunizal dkk, (2001), "Ekstraksi Kitosan dari Kepala Udang Putih (*Penaeus merguensis*)". *J. Agric*. Vol. 21 (3), hal 113-117.