



## **Chitosan preparation from white shrimp shell (*Litopenaeus vannamei*) for Fe(III) removal from Pontianak municipal groundwater**

### **Preparasi kitosan dari cangkang udang putih (*Litopenaeus vannamei*) untuk menghilangkan Fe(III) air tanah kota Pontianak**

**Syahrul Khairi<sup>1\*</sup>, Raden Bayu Trisno Wijoyo<sup>1</sup>, Lalu Yayan Radhiansyah<sup>2</sup>, Tivani Belanisa<sup>1</sup>, & Sri Rezeki<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Tanjungpura, Jln. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak, Kalimantan Barat, Indonesia 78124

<sup>2</sup>Research and Development Division of Lombok Linen Company, Mataram, Nusa Tenggara Barat, 83124

\*Corresponding author: [syahrul.khairi@untan.ac.id](mailto:syahrul.khairi@untan.ac.id)

Received: August 29, 2024, Accepted: April 28, 2025 Published: May 31, 2025

#### **ABSTRACT**

White shrimp shell (*Litopenaeus vannamei*) is one of the biomaterial sources to obtain chitin. Chitin could undergo deacetylation process through hydrolysis in strong base solution to produce chitosan. This research aims to determine the potential of chitosan as an environmentally friendly adsorbent for the treatment of groundwater containing high iron ions in Pontianak. The research was carried out in three principal stages: extraction of chitin from white shrimp shells, conversion of chitin into chitosan, and treatment of municipal groundwater samples exhibiting high iron ion concentrations. To obtain chitosan, raw biomaterial chitin from white shrimp shell has been prepared by demineralisation and deproteination process and followed by the deacetylation. The deacetylation of chitin was carried out through hydrolysis reaction in three variation concentrations of aqueous NaOH (i.e 30%, 50%, and 70%-b/v). The measurement of deacetylation degree of chitosan was determined by acid-base titration method and FTIR method. The chitosan with the highest degree of deacetylation was obtained from 70%-b/v NaOH which were 87.4% and 69.0% by acid-base titration method and FTIR, respectively. The chitosan then was utilized in groundwater treatment. The results showed that the chitosan can be utilized as an adsorbent in the pre-treatment process of groundwater in reducing the iron ion content. Almost 40% iron ion were successfully immobilized when 2% (b/v) adsorbent was applied. These results lead to a sustainability of water resources in Pontianak so that city groundwater can be used as an alternative water source for the community.

**Keywords:** Chitosan, Chitin, Adsorption, Iron ion, White Shrimp Shell

#### **PENDAHULUAN**

Kualitas air tanah merupakan suatu parameter penting dalam pemanfaatannya

sebagai sumber air bersih. Hal ini karena pemanfaatan air tanah menjadi salah satu faktor yang menjaga keberlangsungan sumber daya air di daerah perkotaan. Salah satu

penentu kualitas air tanah adalah kandungan mineral terlarut, termasuk di dalamnya adalah kadar mineral besi dalam bentuk ion. Ion besi sangat dibutuhkan tubuh manusia. Akan tetapi, dalam jumlah yang melewati batas ambang, ion besi dapat menimbulkan pengaruh negatif bagi tubuh. Kelebihan ion besi dalam tubuh manusia dapat menyebabkan kerusakan pada jantung, hati (hepar), dan organ lainnya. *World Health Organization* (WHO) merekomendasikan kandungan maksimum ion besi dalam air minum tidak melebihi 0,3 ppm.

Air tanah di Kalimantan Barat, khususnya Kota Pontianak, mengandung mineral besi terlarut dalam kadar tinggi. Pada air sumur dangkal, kandungan besi pernah dilaporkan mencapai sebesar 0,91 ppm (Sahputra, 2021). Hal ini berpengaruh pada aroma, cita rasa, dan warna air yang menyebabkan perubahan warna pada makanan dan peralatan rumah tangga (Adams et al., 2016; Pachana et al., 2021).

Di sisi lain, untuk memenuhi kebutuhan air sehari-hari, sebagian besar masyarakat masih sangat bergantung pada ketersediaan air hujan untuk memenuhi kebutuhan air sehari-hari. Kebutuhan air akan meningkat di musim kemarau. Untuk itu pemanfaatan sumber daya air tanah menjadi opsi yang krusial untuk pemenuhan kebutuhan air yang kontinu, tanpa bergantung pada musim.

Beberapa metode untuk menurunkan kandungan ion besi dalam air diantaranya adalah melalui adsorpsi (Yildiz & Sevinç, 2018), atau melalui teknik biofiltrasi (Richard & Dwyer, 2001). Metode-metode ini dapat menurunkan kadar ion besi ke level yang aman sebagai air minum.

Kitin merupakan polisakarida alami yang berpotensi dijadikan sebagai prekursor adsorben ion logam. Potensi kitin di dunia mencapai  $10^{11}$  ton per tahunnya (Revathi et al., 2012). Kitin dapat ditemukan sebagai komponen utama dari cangkang-cangkang hewan crustasea dan pada dinding sel jamur. Udang putih (*Litopenaeus vannamei*) mengandung kitin sebanyak 14–27% sehingga merupakan salah satu sumber alami yang potensial. Kitin dapat dikonversi menjadi kitosan yang dapat dikomersialisasi karena tingginya kandungan nitrogen dalam bentuk gugus amina ( $-NH_2$ ) pada struktur molekul polimer tersebut.

Kitosan adalah suatu molekul biopoliaminosakarida turunan dari kitin. Kitosan merupakan bentuk ter-deasetilasi dari

kitin dalam larutan basa kuat encer. Struktur kitosan berupa biopolimer dari unit 2-amino-2-dioksi- $\beta$ -D-Glukosa (D-glikosamin). Jika diaktifasi menggunakan larutan asam encer, kitosan bersifat sebagai polimer kationik (polikationik) yang relatif larut dalam air dengan membentuk fasa gel, jika dibandingkan dengan kitin yang sukar larut air.

Kitosan memiliki potensi aplikasi yang luas disebabkan karakternya yang bersifat sebagai anti-bakteri, dan adsorben baik terhadap banyak zat maupun terhadap mikro organisme. Dalam pemanfaatannya sebagai adsorben, beberapa studi melaporkan jika kitosan dapat digunakan untuk mengadsorpsi polutan zat warna (Patel & Vashi, 2012), asam humat (Khairi et al., 2019; Zulfikar et al., 2014), mikroorganisme (Rehn et al., 2013), serta mikroalga (Billuri et al., 2015). Kitosan dapat dimodifikasi menjadi material biokomposit guna meningkatkan aktivitas adsorpsinya. Li, et al. pada tahun 2005 menunjukkan bahwa biokomposit kitosan dengan poliakrilamida membentuk adsorben yang meningkatkan selektivitas adsorpsinya terhadap ion merkuri dibandingkan kitosan murni (N. Li et al., 2005). Kitosan juga menunjukkan aktivitas adsorpsi yang sangat baik terhadap ion logam berat (Wu et al., 2008), termasuk ion tembaga dan ion nikel (Mende et al., 2018; Septhum et al., 2007) serta ion kromium (Aydın & Aksoy, 2009). Komposit kitosan dengan attapulgit juga dilaporkan dapat menurunkan konsentrasi ion Cr(III) dan Fe(III) dalam air (Zou et al., 2011).

Penelitian ini mengkaji potensi kitosan dari kitin cangkang udang putih terhadap aktivitas adsorpsi ion besi dalam sampel air tanah di Kota Pontianak. Proses deasetilasi kitin menggunakan beberapa variasi konsentrasi NaOH yaitu sebesar 30, 50, 70%-b/v. Variasi konsentrasi NaOH dilakukan guna melihat pengaruh konsentrasi basa pada derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan. Kitosan dengan derajat deasetilasi yang lebih tinggi akan diaplikasikan pada proses adsorpsi ion besi.

## METODOLOGI

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini mencakup seperangkat alat gelas, timbangan analitik, *hot plate magnetic stirrer*, pH meter, penyaring vakum, oven, mortar, Spektrofotometer infra merah (FTIR) dan spektrofotometer serapan atom (AAS). Dalam

penelitian ini, bahan-bahan yang digunakan meliputi cangkang udang putih (*Litopenaeus vannamei*), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), aquades, air tanah, larutan standar Fe(III), dan asam nitrat (HNO<sub>3</sub>).

### Isolasi Kitin dari cangkang udang putih

Kulit udang putih diperoleh dari PT. Pulau Mas Khatulistiwa. Kulit udang putih yang telah dibersihkan dan dikeringkan selanjutnya dihaluskan dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Untuk mendapatkan kitin yang relatif murni, dilakukan proses demineralisasi untuk dan dilanjutkan dengan deproteinasi.

Demineralisasi dilakukan dengan pembuatan suspensi serbuk kulit udang putih ke dalam HCl 1,5 M dengan perbandingan 1:10 (b/v). Campuran diaduk selama 4 jam dengan pada suhu 338 K. Padatan selanjutnya disaring dan dicuci hingga netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 353 K selama 8 jam.

Serbuk cangkang udang bebas mineral selanjutnya dideproteinasi menggunakan larutan NaOH 0,9 M. Suspensi diaduk pada suhu 338 K selama 4 jam. Padatan yang diperoleh kemudian disaring dan dicuci hingga netral dan kemudian dikeringkan. Padatan kitin kering diidentifikasi menggunakan spektrofotometer infra merah.

### Sintesis Kitosan

Konversi kitin menjadi kitosan dilakukan melalui metode hidrolisis basa dengan menggunakan larutan NaOH pada variasi konsentrasi, 30, 50, 70%-b/v, dengan perbandingan kitosan terhadap larutan NaOH adalah 1:15 (b/v). Suspensi diaduk selama 1 jam pada suhu 373 K dalam sistem refluks. Kitosan yang diperoleh kemudian disaring, dicuci hingga netral menggunakan aquades, dan dikeringkan pada suhu 353 K selama 8 jam.

### Penentuan derajat deasetilasi kitosan

Derajat deasetilasi kitosan ditentukan dengan metode titrasi asam-basa, dan metode FTIR (Domszy & Roberts, 1985). Metode titrasi asam-basa dilakukan dengan mensuspensikan 0,1 gram kitosan ke dalam 30 mL HCl 0,1M ditambah 2 tetes indikator metil orange. Sampel kemudian dititrasi dengan larutan standar NaOH 0,1M hingga terjadi perubahan warna permanen.

Metode FTIR Domszy dan Roberts (1985) dilakukan dengan menentukan absorbansi serapan gugus C=O amida pada kisaran

panjang gelombang 1650-1500 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1655</sub>) dan gugus O-H hidroksil pada kisaran 3500-3200 cm<sup>-1</sup> (A<sub>3450</sub>) pada spektrum IR (Mariam Bukola Aremu et al., 2023). Penentuan nilai absorbansi A<sub>1655</sub> dan A<sub>3450</sub> ditetapkan berdasarkan nilai baseline seperti yang telah dikemukakan oleh Domszy dan Roberts (1985), serta disempurnakan oleh Baxter et al. pada tahun 1992 (Baxter et al., 1992) dan Duarte et al. di tahun 2002 (Duarte et al., 2002).

### Adsorpsi ion besi(III) dalam sampel air tanah

Sampel air tanah diasamkan dengan HCl hingga pH=2 untuk menjaga kelarutan dan homogenitas kitosan dalam air. Kemudian performa adsorpsi kitosan terhadap ion Fe<sup>3+</sup> dilakukan dengan pembentukan suspensi kitosan ke dalam 100 mL sampel air tanah dengan jumlah kitosan berturut-turut adalah 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 dan 3,5 gram. Suspensi diaduk pada suhu kamar selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan sebesar 300 rpm, untuk kemudian disaring dan diambil filtratnya. Filtrat diidentifikasi kandungan ion besinya dengan menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS) dengan metode larutan standar.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan dalam tiga tahapan utama. Tahap pertama adalah preparasi kitin dari kulit udang putih (*Litopenaeus vannamei*). Tahap kedua, deasetilasi kitin menjadi kitosan melalui reaksi hidrolisis dalam larutan basa kuat. Tahap terakhir adalah identifikasi performa kitosan dengan derajat deasetilasi optimum terhadap sampel air tanah dari salah satu sumur di Kota Pontianak.

**Tabel 1.** Komposisi kandungan senyawa pada cangkang udang putih (*Litopenaeus vannamei*)

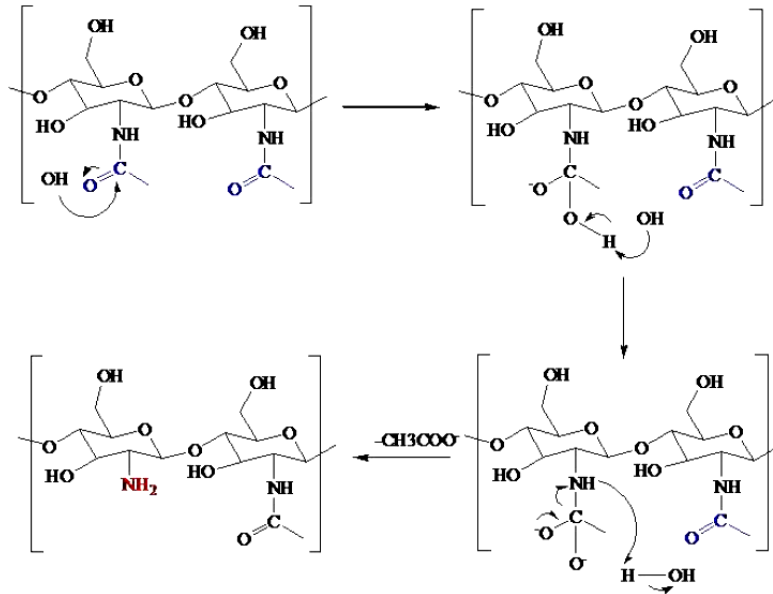
Komponen	Kuantitas*
Mineral	30,2 %
Protein	43,3 %
Kitin	25,2 %
Air	1,3 %

\*Kuantitas kitin, mineral, protein, dan air dihitung dengan metode gravimetri.

Tabel 1 memberikan informasi komponen senyawa penyusun kulit udang putih. Kuantitas kitin sendiri sebagai senyawa target isolasi dari

kulit udang putih adalah sebesar 25,2%. Kandungan kitin ini relatif cukup besar jika dibandingkan dengan kitin dari udang lain dengan jenis *Metapenaeus stebbingi* sebesar

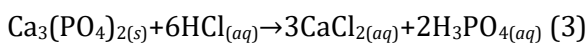
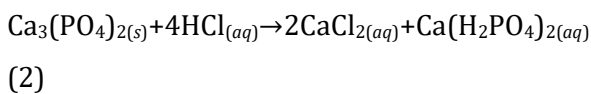
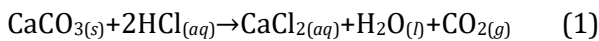
17,4% (Kucukgulmez et al., 2011), kulit kepiting sebesar 20%, dan tulang punggung cumi (squid pens) sebesar 31% (Gopal et al., 2019).



**Gambar 1.** Ilustrasi mekanisme reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan pada hidrolisis dalam larutan basa NaOH (Ngadiwiyana et al., 2018).

### Preparasi kitin; demineralisasi dan deproteinasi cangkang udang putih

Preparasi kitin dimulai dengan homogenisasi ukuran partikel kulit udang putih menggunakan ayakan 100 mesh. Homogenisasi ini dilakukan untuk meningkatkan efektivitas proses demineralisasi dan deproteinasi, sehingga dengan memperkecil ukuran partikel luas permukaan yang dapat diakses oleh reagen menjadi lebih besar. Dengan demikian, kitin yang dihasilkan relatif lebih murni karena meminimalisir kandungan mineral dan protein yang ada pada *raw* biomaterial kulit udang putih. Reaksi yang dapat terjadi pada proses demineralisasi adalah sebagai berikut:



Reaksi (1) dan (3) di atas berdasarkan laporan Ngadiwiyana et al. (2018). Reaksi (2) terjadi saat jumlah HCl mulai habis, sehingga mineral kalsium fosfat yang tidak larut

terkonversi membentuk garam kalsium dihidrogen fosfat yang relatif mudah larut air, sehingga keseluruhan kandungan mineral dapat hilang melalui pembilasan dengan air.

Tahap demineralisasi bertujuan untuk mengubah mineral yang terkandung dalam kulit udang putih menjadi garam yang mudah larut dalam air, sehingga dapat dengan mudah terbilas dalam air pada tahap pembilasan dan penyaringan. Ini dapat mengeliminir kandungan mineral dalam kulit udang putih sehingga diperoleh kitin yang lebih murni. Mineral yang terdapat di kulit udang dominannya adalah CaCO<sub>3</sub> dan Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> serta beberapa mineral logam transisi lain sebagai kontaminan. Komponen mineral ini secara umum bersifat larut dalam asam kuat, yang dalam hal ini dipergunakan reagen asam klorida (HCl).

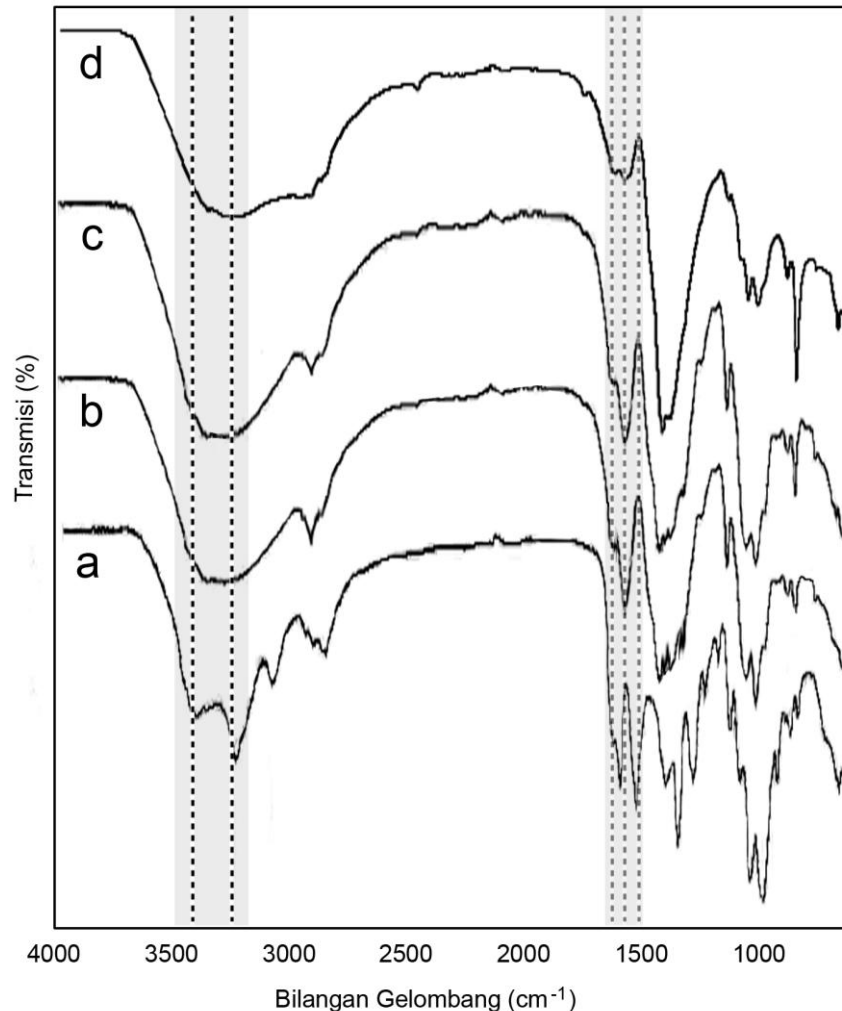
Kitin yang telah menjalani proses demineralisasi kemudian masuk ke tahap deproteinasi, dengan tujuan menghilangkan asam-asam amino yang terikat pada rantai molekul kitin. Ini dilakukan dengan mereaksikan kitin dan NaOH sehingga asam-asam amino yang terikat pada rantai biopolimer kitin dapat terhidrolisis dan terlepas dalam bentuk garam natrium yang larut air dari asam-asam amino. Sebanyak

29,2% masa sisa proses demineralisasi dan deasetilasi yang diduga sebagai kitin selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR.

### Deasetilasi kitin menjadi kitosan

Kitin yang telah melalui tahap demineralisasi dan deproteinasi kemudian dilakukan proses deasetilasi melalui reaksi hidrolisis gugus amida dalam larutan basa kuat berair. Reaksi hidrolisis dalam larutan basa kuat NaOH ini memutus ikatan asetamida pada

rantai molekul kitin, membebaskan gugus asetil sebagai ion asetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) dan gugus amina bebas ( $-\text{NH}_2$ ). Mekanisme reaksi deasetilasi diilustrasikan dalam Gambar 1 di atas. Keberhasilan dalam mengkonversi gugus asetil menjadi amina menjadi indikator tingkat kualitas kitosan yang dihasilkan yang disebut dengan derajat deasetilasi (DD). Semakin tinggi nilai DD maka semakin baik kitosan yang diperoleh.



**Gambar 2.** Spektra infra merah (a) kitin, (b) kitosan hasil deasetilasi cangkang udang putih dengan konsentrasi NaOH sebesar 30%, (c) 50%, dan (d) 70%. Rentang bilangan gelombang 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  untuk gugus O-H hidroksil dan 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  untuk gugus amida I dan II ditampilkan dalam daerah abu-abu.

Spektrum FTIR dari kitin ditampilkan dalam Gambar 2 (a), bersama dengan kitosan yang diperoleh melalui reaksi deasetilasi kitin dengan larutan NaOH 30% (b), 50% (c) dan 70% (d) b/v. Pita karakteristik dari molekul kitin diantaranya adalah serapan IR dari O-H stretching (3450  $\text{cm}^{-1}$ ), N-H stretching (3270

$\text{cm}^{-1}$ ), amida I (1650 and 1620  $\text{cm}^{-1}$ ), and amida II (1560  $\text{cm}^{-1}$ ) (Ifuku et al., 2011). Gugus amida I menunjukkan pemisahan puncak absorbansi yang khas dan membentuk bahu (karena puncak absorbansi yang terlalu berdekatan) pada kisaran bilangan gelombang 1650 and 1620  $\text{cm}^{-1}$ , mengindikasikan vibrasi

*stretching* dari gugus C=O amida. Pemisahan puncak ini disebabkan vibrasi *stretching* dari ikatan hidrogen intermolekular (C=O...HN) dan intramolekular (C=O...HO(C6); C=O...HN) di dalam rantai molekul kitin. Puncak amida I ini tidak teramati pada spektrum kitosan dikarenakan kitosan merupakan derivat deasetilasi dari kitin (Klinger et al., 2019).

Pita serapan amida II pada bilangan gelombang 1560 cm<sup>-1</sup> juga teramati dengan jelas, terpisah tegas dari pita serapan amida I. Serapan amida II ini merupakan vibrasi *stretching* dari gugus N-H (Klinger et al., 2019), sehingga serapan vibrasi *stretching* dari N-H ada di dua lokasi bilangan gelombang, yaitu pada 3270 cm<sup>-1</sup> yang cenderung membentuk puncak melebar karena adanya ikatan hidrogen yang intens, dan pada 1560 cm<sup>-1</sup> yang cenderung membentuk puncak tajam. Pada kitosan, serapan ini bergeser ke kiri ke bilangan gelombang yang lebih tinggi, sekitar 1590 cm<sup>-1</sup>. Walaupun pita amida I tidak teramati pada kitosan, namun pita amida II masih dapat teramati. Ini dikarenakan kitosan memiliki gugus NH<sub>2</sub> tapi tidak memiliki gugus C=O, sehingga vibrasi *stretching* N-H (amida II) dapat teramati namun vibrasi *stretching* C=O (amida I) tidak teramati.

### Penentuan derajat deasetilasi kitosan

Derajat deasetilasi dari kitosan merupakan satu parameter karakteristik penting (Q. Li et al., 1992) yang menentukan performa kitosan dalam banyak aplikasi (Kucukgulmez et al., 2011). Derajat deasetilasi dapat memberi representasi rasio antara residu kitin yang tetap dalam fase terasetilasi terhadap residu yang ada dalam fase terdeasetilasi yaitu kitosan (Younes & Rinaudo, 2015), sehingga dapat dikatakan bahwa nilai derajat deasetilasi kitin di atas 50% dapat dirujuk sebagai kitosan. Nilai derajat deasetilasi kitosan sangat ditentukan oleh beberapa faktor. Diantaranya adalah temperatur hidrolisis untuk proses deasetilasi, lama waktu deasetilasi, konsentrasi basa alkali yang digunakan (rasio kitin terhadap larutan alkali), tahap awal preparasi isolasi kitin maupun perbedaan sumber raw biomaterial untuk kitin, serta ukuran partikel kitin (Nurhaeni et al., 2019).

Kitin yang mengalami laju deasetilasi tinggi akibat tingginya konsentrasi NaOH cenderung mengalami degradasi yang lebih kuat pada rantai biopolimer kitin, menghasilkan kitosan dengan bobot molekul yang lebih kecil dibandingkan dengan kitosan dari konsentrasi

NaOH rendah (Tokatlı & Demirdöven, 2018). Di sisi lain, Fournier et al. pada tahun 2020 menemukan bahwa derajat deasetilasi tinggi menentukan kelarutan kitosan dalam air dikarenakan sifatnya yang higroskopis (Fournier et al., 2020). Akibatnya kitosan dengan derajat deasetilasi tinggi cenderung memiliki sifat yang lebih higroskopis dan lebih mudah membentuk fasa gel dalam air.

Derajat deasetilasi dalam penelitian ini ditentukan melalui dua metode, yaitu metode titrasi asam-basa, dan metode FTIR. Metode titrasi asam-basa dilakukan dengan menjaga suspensi kitosan dalam larutan HCl encer berlebih dalam rentang waktu tertentu hingga semua gugus -NH<sub>2</sub> dianggap terprotonasi seluruhnya. Suspensi kitosan dalam HCl ini akan membentuk fasa gel yang cenderung cair. Kelebihan HCl dalam suspensi akan dititrasi dengan larutan standar NaOH, dengan bantuan 2-3 tetes indikator metil orange, hingga warna suspensi berubah secara permanen dari kuning ke orange. Perhitungan derajat deasetilasi (%DD) metode titrasi asam-basa kemudian ditentukan melalui persamaan berikut.

$$\%DD = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2)}{0,0994 \times G} \times 0,016$$

C<sub>1</sub>: Konsentrasi larutan HCl (M); V<sub>1</sub>: Volume larutan HCl yang digunakan dalam suspensi kitosan (mL); C<sub>2</sub>: Konsentrasi larutan standar NaOH (M); V<sub>2</sub>: Volume rata-rata NaOH dalam titrasi (mL); G: berat sampel kitosan (gram); 0,016 adalah kandungan gugus -NH<sub>2</sub> (gram) dalam 1 mL HCl 1M.; 0,0994 adalah kandungan teoretik gugus -NH<sub>2</sub> (Yuan et al., 2011).

Sebagai perbandingan terhadap metode titrasi asam-basa, dilakukan juga metode FTIR untuk penentuan nilai derajat deasetilasi kitosan. Dengan demikian, dapat dikonfirmasi nilai-nilai derajat deasetilasi dari masing-masing kitosan yang dihasilkan dari kitin dengan konsentrasi NaOH yang berbeda. Metode FTIR ini dilakukan melalui pembacaan spektrum IR antara panjang gelombang 4000-400 cm<sup>-1</sup> (Domszy & Roberts, 1985). Metode ini dilakukan dengan penentuan rasio absorbansi serapan gugus C=O amida pada panjang gelombang 1650-1500 cm<sup>-1</sup> dengan serapan gugus O-H hidroksil pada panjang gelombang 3500-3200 cm<sup>-1</sup>. Absorbansi gugus amida kitin disimbolkan A<sub>1655</sub> dan absorbansi gugus hidroksilnya disimbolkan A<sub>3450</sub>. Derajat deasetilasi kitosan kemudian ditentukan melalui formula berikut.

$$\%DD = \left[ 1 - \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,333} \right) \right] \times 100\%$$

Nilai 1,333 adalah nilai absorpsi ( $A_{1655}$ ) teoretik kitin saat ter-deasetilasi sempurna yaitu saat semua gugus amida ada dalam keadaan ter-deasetilasi seluruhnya membentuk gugus amina ( $-NH_2$ ) bebas (Ngadiwiyana et al., 2018). Adapun Khan et al. di tahun 2002 menyatakan bahwa faktor 1,333 adalah rasio  $A_{1655}/A_{3450}$  saat atom N dari kitosan ter-asetilasi sempurna membentuk gugus amida kitin (Khan et al., 2002). Tabel 2 menyajikan data derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan dari kitin dengan dua metode, yaitu metode titrasi dan metode spektroskopi infra-merah (FTIR), masing-masing untuk konsentrasi larutan NaOH yang berbeda.

**Tabel 2.** Derajat deasetilasi kitosan dari cangkang udang putih dengan variasi konsentrasi basa NaOH.

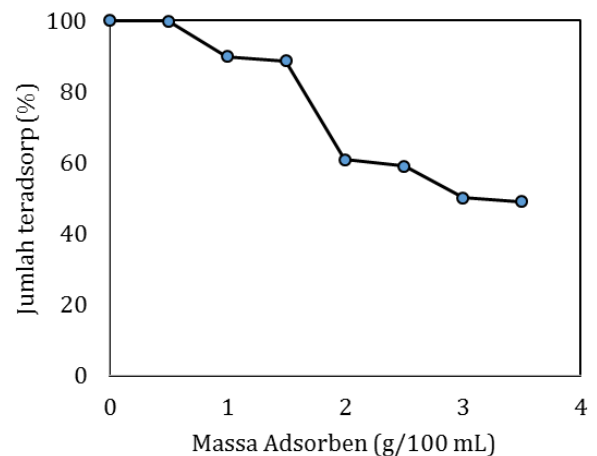
Entry	Konsentrasi NaOH pada tahap deasetilasi (%-b/v)	Derajat Deasetilasi (%)	
		Titrasi	FTIR
1	0	20,4	36,4
2	30	38,6	43,2
3	50	86,9	58,3
4	70	87,4	69,0

Berdasarkan Tabel 2 di atas, terlihat bahwa kitosan yang dihasilkan dari NaOH 70% memiliki derajat deasetilasi tertinggi. Walaupun nilai derajat deasetilasi berdasarkan dua metode tersebut berbeda, akan tetapi terkonfirmasi bahwa kitosan dari larutan NaOH 70% adalah yang tertinggi. Ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi NaOH, akan semakin banyak ion hidroksida yang akan bertindak sebagai nukleofil untuk memutus ikatan asetamida melalui mekanisme hidrolisis. (Nurhaeni et al., 2019).

### Adsorpsi ion besi pada sampel air sumur Kota Pontianak

Kitosan dengan derajat deasetilasi tertinggi selanjutnya diaplikasikan sebagai adsorben ion besi pada sampel air tanah perkotaan Kota Pontianak, Kalimantan Barat. Informasi mengenai aktivitas kitosan dalam menurunkan

konsentrasi ion besi dapat dilihat pada Gambar 3. Adsorpsi dilakukan dengan kitosan dari tahap deasetilasi dengan NaOH 70%-b/v. Kondisi proses adsorpsi adalah pada suhu 303 K, tekanan 1 atm. Besi tersisa ditentukan dengan metode AAS menggunakan metode kurva standar. Data pada gambar 3 menunjukkan bahwa kitosan berpotensi untuk menurunkan konsentrasi ion besi pada proses pengolahan air. Secara sekilas dapat dilihat jika semakin tinggi kuantitas kitosan yang digunakan maka semakin banyak jumlah ion besi yang diadsorpsi. Selain itu, penurunan konsentrasi ion besi secara signifikan diperoleh ketika menggunakan kitosan sebesar 2%-b/v dengan lebih dari 39% ion besi berhasil diimobilisasi.



**Gambar 3.** Adsorpsi ion besi dengan menggunakan variasi kuantitas kitosan dari cangkang udang putih.

Interaksi kitosan dengan ion besi dapat dijelaskan melalui pembentukan ikatan koordinasi antara gugus aktif amina dari kitosan sebagai basa Lewis yang mendonorkan pasangan elektron bebas (PEB) dengan ion  $Fe^{3+}$  dari air sumur sebagai asam Lewis yang menerima PEB dari atom N-amina. Interaksi kimia ini kemudian menghasilkan senyawa kompleks pada permukaan molekul kitosan, dimana banyaknya gugus amina bebas bertindak sebagai ligan kelat terhadap ion besi (Burke et al., 2002).

Nilai konsentrasi (ppm) ion besi yang terkandung setelah dilakukan adsorpsi masih di atas batas ambang yang disarankan oleh WHO untuk air minum, yaitu 0,3 ppm. Diduga hal ini disebabkan oleh dua faktor. Pertama, pH proses adsorpsi yang dilakukan pada rentang asam (pH=2), sehingga menyebabkan sebagian

besar gugus amina ( $-\text{NH}_2$ ) dari kitosan terprotonasi dengan kuat, mengubahnya menjadi gugus amonium ( $-\text{NH}_3^+$ ). Gugus amonium sama sekali tidak memiliki kemampuan untuk bertindak sebagai basa Lewis (ligand) karena tidak memiliki pasangan elektron bebas (PEB) pada atom N-aminanya, dengan kata lain, atom N-amina kuaterner tidak memiliki PEB. Akibatnya kemampuan kitosan untuk mengadsorpsi ion  $\text{Fe}^{3+}$  menurun drastis dalam larutan bersuasana sangat asam. Kedua, waktu proses adsorpsi ion besi oleh kitosan yang terlalu singkat, yaitu 30 menit. Perlu dilakukan kajian lebih lanjut mengenai pengaruh waktu adsorpsi guna mendapatkan informasi waktu optimum.

Proses adsorpsi dilakukan pada rentang pH asam adalah untuk menjaga ion besi tetap berada dalam fasa ion  $\text{Fe}^{3+}$  bebas. Konsentrasi ion  $\text{Fe}^{3+}$  bebas sebesar 0,1M cukup sensitif untuk mengendap pada ion hidroksida serendah  $2,9 \times 10^{-13}$  M atau sekitar pH=1,5 ( $K_{sp} \text{Fe}(\text{OH})_3 = 6,3 \times 10^{-38}$ ). Pembentukan partikulat koloid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  diduga akan mengganggu mekanisme ikatan koordinasi ion  $\text{Fe}^{3+}$  dengan gugus  $-\text{NH}_2$  kitosan. Di sisi lain, kitosan memiliki gugus aktif  $-\text{NH}_2$  dan  $-\text{OH}$  bebas yang banyak, sehingga diharapkan mekanisme kelat akan memiliki *driving force* yang lebih kuat untuk mendorong reaksi ke arah pembentukan ikatan kelat kitosan- $\text{Fe}^{3+}$ , tidak terganggu walaupun saat kitosan berhadapan dengan partikel koloid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sekalipun.

Untuk itu dapat dilakukan studi proses adsorpsi ion besi (treatment air tanah) pada berbagai rentang pH untuk mengetahui performa adsorpsi kitosan. Adsorpsi dalam rentang asam dilakukan untuk mengetahui rentang pH di mana gugus-gugus kelat aktif kitosan mengalami protonasi dengan kuat sehingga menghalangi kemampuannya untuk meng-kelat ion  $\text{Fe}^{3+}$  yang ditandai dengan penurunan performa secara signifikan. Adsorpsi dalam suasana basa dilakukan untuk mengetahui sejauh mana pembentukan partikulat koloid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mulai mengganggu kitosan, sehingga menghalangi reaksi ke arah pembentukan kelat kitosan- $\text{Fe}^{3+}$ . Hal ini penting untuk dilakukan karena mempertimbangkan rekomendasi rentang pH yang sehat untuk air minum yaitu antara pH = 6.5 – 8.5 (Akhtar et al., 2021).

Kapasitas adsorpsi kitosan terhadap ion besi dalam suasana asam juga dapat ditingkatkan dengan menggunakan agen cross-linking yang melindungi situs kelat kitosan

terhadap serangan asam (Correa-Murrieta et al., 2014). Dengan demikian dihasilkan material adsorben berbasis kitosan yang bersifat *acid-resistant* dengan performa adsorpsi yang tetap tinggi terhadap ion besi walaupun dalam larutan pH rendah. Lama waktu keseimbangan adsorpsi dalam pH asam juga dapat dibuat jauh lebih singkat dengan melakukan *grafting* terhadap permukaan aktif kitosan yang mengandung gugus pengkelat. Untuk itu, dapat dioptimumkan kondisi adsorpsi ion besi oleh kitosan meliputi variasi pH suspensi (termasuk modifikasi permukaan aktif kitosan yang melindunginya dari protonasi pH asam), serta lama waktu adsorpsi.

## KESIMPULAN

Kitosan dengan derajat deasetilasi optimum diperoleh melalui deasetilasi kitin menggunakan larutan NaOH 70% b/v. Analisis titrasi asam-basa menunjukkan derajat deasetilasi sebesar 87,4%, sedangkan analisis FTIR menghasilkan nilai 69,0%. Aplikasi kitosan 2% b/v pada sampel air tanah mampu mengadsorpsi hampir 40% ion  $\text{Fe}(\text{III})$ , menunjukkan potensi penggunaannya sebagai adsorben dalam tahap pra-perlakuan air tanah berkeandungan ion besi tinggi di Kota Pontianak.

## REFERENSI

- Adams, G. O., Ogedegbe, P. E., & Tawari-Fufeyin, P. (2016). Assessment of Presence of Heavy Metals and Other Pollution Burden Parameters and Their Effect on Water Quality in Benin City, Edo State: Heavy Metals and Other Pollutants and Their Effect on Water Quality. *Environmental Quality Management*, 26(2), 65–87. <https://doi.org/10.1002/tqem.21485>
- Akhtar, F., Ahmed, M., & Akhtar, M. N. (2021). Drinking, Tap and Canal Water Quality Analysis for Human Consumption: A Case Study of Nawabshah City, Pakistan. *Mehran University Research Journal of Engineering and Technology*, 40(2), 392–398. <https://doi.org/10.22581/muet1982.2102.13>
- Aydın, Y. A., & Aksoy, N. D. (2009). Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical*

- Engineering Journal*, 151(1–3), 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.010>
- Baxter, A., Dillon, M., Anthony Taylor, K. D., & Roberts, G. A. F. (1992). Improved method for i.r. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3), 166–169. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80007-8](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80007-8)
- Billuri, M., Bonner, J. S., Fuller, C. B., & Islam, M. S. (2015). Impact of Natural Cationic Polymers on Charge and Clarification of Microalgae Suspensions. *Environmental Engineering Science*, 32(3), 212–221. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0301>
- Burke, A., Yilmaz, E., Hasirci, N., & Yilmaz, O. (2002). Iron(III) ion removal from solution through adsorption on chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(6), 1185–1192. <https://doi.org/10.1002/app.10416>
- Correa-Murrieta, Ma. A., López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D. I., & Sánchez-Duarte, R. G. (2014). Synthesis and application of modified chitosan beads for iron removal: Kinetic and isotherm models. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 9(6), 895–904. <https://doi.org/10.1002/apj.1841>
- Domszy, J. G., & Roberts, G. A. F. (1985). Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, 186(8), 1671–1677. <https://doi.org/10.1002/macp.1985.021860815>
- Duarte, M. L., Ferreira, M. C., Marvão, M. R., & Rocha, J. (2002). An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 31(1–3), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(02\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(02)00039-9)
- Fournier, P., Szczepanski, C. R., Godeau, R.-P., & Godeau, G. (2020). Chitosan Extraction from *Goliathus orientalis* Moser, 1909: Characterization and Comparison with Commercially Available Chitosan. *Biomimetics*, 5(2), 15. <https://doi.org/10.3390/biomimetics5020015>
- Gopal, J., Muthu, M., Dhakshanamurthy, T., Kim, K. J., Hasan, N., Kwon, S. J., & Chun, S. (2019). Sustainable ecofriendly phytoextract mediated one pot green recovery of chitosan. *Scientific Reports*, 9(1), 13832. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50133-z>
- Ifuku, S., Nomura, R., Morimoto, M., & Saimoto, H. (2011). Preparation of Chitin Nanofibers from Mushrooms. *Materials*, 4(8), 1417–1425. <https://doi.org/10.3390/ma4081417>
- Khairi, S., Wibowo, P., Trisno Wijoyo, R. B., & Rezeki, S. (2019). Pengaruh Konsentrasi NaOH pada Deasetilasi Kitin dari Cangkang Udang Putih (*Litopenaeus vannamei*) dan Aktivasinya pada Air Gambut. *Jurnal Teknologi Lingkungan Lahan Basah*, 7(1), 037. <https://doi.org/10.26418/jtlb.v7i1.37374>
- Khan, T. A., Peh, K. K., & Ch'ng, H. S. (2002). Reporting degree of deacetylation values of chitosan: The influence of analytical methods. *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 5(3), 205–212.
- Klinger, C., Żółtowska-Aksamitowska, S., Wysokowski, M., Tsurkan, M. V., Galli, R., Petrenko, I., Machałowski, T., Ereskovsky, A., Martinović, R., Muzychka, L., Smolii, O. B., Bechmann, N., Ivanenko, V., Schupp, P. J., Jesionowski, T., Giovine, M., Joseph, Y., Bornstein, S. R., Voronkina, A., & Ehrlich, H. (2019). Express Method for Isolation of Ready-to-Use 3D Chitin Scaffolds from *Aplysina archeri* (Aplysineidae: Verongiida) Demosponge. *Marine Drugs*, 17(2), 131. <https://doi.org/10.3390/md17020131>
- Kucukgulmez, A., Celik, M., Yanar, Y., Sen, D., Polat, H., & Kadak, A. E. (2011). Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells. *Food Chemistry*, 126(3), 1144–1148. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.148>
- Li, N., Bai, R., & Liu, C. (2005). Enhanced and Selective Adsorption of Mercury Ions on Chitosan Beads Grafted with Polyacrylamide via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir*, 21(25), 11780–11787. <https://doi.org/10.1021/la051551b>
- Li, Q., Dunn, E. T., Grandmaison, E. W., & Goosen, M. F. A. (1992). Applications and Properties of Chitosan. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 7(4), 370–397. <https://doi.org/10.1177/088391159200700406>

- Mariam Bukola Aremu, Matthew Omoniye Adebola, Evans C Egwim, & Muhammadu Tajudeen Salaudeen. (2023). Evaluation of antifungal efficacy of chitosan against *Aspergillus fumigatus* of stored rice (*Oryza sativa*). *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*, 22(3), 204–209. <https://doi.org/10.30574/gscbps.2023.22.3.0113>
- Mende, M., Schwarz, D., Steinbach, C., Boldt, R., & Schwarz, S. (2018). The Influence of Salt Anions on Heavy Metal Ion Adsorption on the Example of Nickel. *Materials*, 11(3), 373. <https://doi.org/10.3390/ma11030373>
- Ngadiwiyana, N., Fachriyah, E., Sarjono, P. R., Prasetya, N. B. A., Ismiyanto, I., & Subagio, A. (2018). Synthesis of Nano Chitosan as Carrier Material of Cinnamon's Active Component. *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi*, 21(2), 92–97. <https://doi.org/10.14710/jksa.21.2.92-97>
- Nurhaeni, Ridhay, A., & Laenggeng, A. H. (2019). Optimization of Degree of Deacetylation of Chitosan Snail Shells (*Pilla ampulaceae*). *Asian Journal of Chemistry*, 31(9), 2083–2086. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22.112>
- Pachana, P. K., Rattanasak, U., Nuithitikul, K., Jitsangiam, P., & Chindaprasirt, P. (2021). Sustainable utilisation of water treatment residue as a porous geopolymer for iron removal from groundwater. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-702933/v1>
- Patel, H., & Vashi, R. T. (2012). Removal of Congo Red dye from its aqueous solution using natural coagulants. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(2), 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.12.003>
- Rehn, G., Grey, C., Branney, C., & Adlercreutz, P. (2013). Chitosan flocculation: An effective method for immobilization of *E. coli* for biocatalytic processes. *Journal of Biotechnology*, 165(2), 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.03.014>
- Revathi, M., Saravanan, R., & Shanmugam, A. (2012). Production and characterization of chitinase from *Vibrio* species, a head waste of shrimp *Metapenaeus dobsonii* (Miers, 1878) and chitin of *Sepiella inermis* Orbigny, 1848. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 03(04), 392–397. <https://doi.org/10.4236/abb.2012.34056>
- Richard, D. E., & Dwyer, D. F. (2001). Aerated Biofiltration for Simultaneous Removal of Iron and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Groundwater. *Water Environment Research*, 73(6), 673–683. <https://doi.org/10.2175/106143001X143411>
- Sahputra, R. (2021). Analisis Kandungan Besi pada Air Tanah Bansir Darat Pontianak Tenggara. *QUANTUM: Jurnal Pembelajaran IPA Dan Aplikasinya*, 1(1). <https://doi.org/10.46368/qjpi.v1i1.313>
- Septum, C., Rattanaphani, S., Bremner, J. B., & Rattanaphani, V. (2007). An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.024>
- Tokatlı, K., & Demirdöven, A. (2018). Optimization of chitin and chitosan production from shrimp wastes and characterization. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2), e13494. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13494>
- Wu, Z.-B., Ni, W.-M., & Guan, B.-H. (2008). Application of chitosan as flocculant for coprecipitation of Mn(II) and suspended solids from dual-alkali FGD regenerating process. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 757–764. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.042>
- Yildiz, S., & Sevinç, S. (2018). Heavy Metal Adsorption by Dewatered Iron-Containing Waste Sludge. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 25(3), 431–456. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0030>
- Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, 13(3), 1133–1174. <https://doi.org/10.3390/md13031133>
- Yuan, Y., Chesnutt, B. M., Haggard, W. O., & Bumgardner, J. D. (2011). Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures. *Materials*, 4(8), 1399–1416. <https://doi.org/10.3390/ma4081399>

- Zou, X., Pan, J., Ou, H., Wang, X., Guan, W., Li, C., Yan, Y., & Duan, Y. (2011). Adsorptive removal of Cr(III) and Fe(III) from aqueous solution by chitosan/attapulgite composites: Equilibrium, thermodynamics and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.009>
- Zulfikar, M. A., Setiyanto, H., Wahyuningrum, D., & Mukti, R. R. (2014). Peat Water Treatment using Chitosan-Silica Composite as an Adsorbent. *International Journal of Environmental Research*, 8(3). <https://doi.org/10.22059/ijer.2014.763>