

UTILIZATION OF *Penaus monodon* SHRIMP SHELL WASTE AS ADSORBENT OF CADMIUM(II) IN WATER MEDIUM

Pemanfaatan Limbah Cangkang Udang *Penaus monodon* sebagai Adsorben Kadmium(II) dalam Medium Air

Sari Edi Cahyaningrum*, and Amaria

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
State University of Surabaya, Surabaya

Received 25 February 2005; Accepted 17 April 2005

ABSTRACT

Utilization of shrimp shell has been optimum so that in this research preparation of adsorbent chitosan from shell of shrimp (*Penaus monodon*) as raw materials for cadmium(II) adsorption was carried out. The chitin was made by the deproteination, demineralization; chitosan was prepared by chitin deacetylation. This work was started with Infra Red Spectroscopic identification of functional group. Percentage of deacetylation was determined also by Infra Red Spectroscopy. Content of nitrogen was determined by Kjeldhal method. The isotherm adsorption Langmuir model was employed for the determination of the energy and the capacity in adsorption. Result showed that chitosan could be isolated from shrimp shell waste with % deacetylation degree of 79.80 and % nitrogen 7.11. Cadmium(II) was chemically adsorbed on chitosan involving energy adsorption of 32.27 kJ/mole. Adsorption capacity of cadmium(II) was 6.35×10^{-5} mole/g. The constant adsorption rate k , was $0.91 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and equilibrium adsorption desorption are $K = 10.28 \times 10^3$. The ability adsorption of chitosan in real waste has the efficiency of 90%.

Keywords: adsorption, cadmium(II), chitosan

PENDAHULUAN

Kitosan adalah kitin yang telah mengalami deasetilasi, merupakan suatu polimer yang bersifat polikationik sehingga mempunyai kemampuan untuk mengikat logam dan membentuk membran. Kitosan mudah larut dalam asam asetat encer. Kitosan dapat dibedakan dari kitin yaitu kitin biasanya mempunyai derajat deasetilasi sampai 40% sedangkan kitosan 90-100% untuk deasetilasi penuh, dibedakan juga dari kandungan nitrogen total, disebut kitin bila persentase nitrogen total kurang dari 7% dan kitosan apabila lebih dari 7% [1].

Adanya gugus amino dari hasil deasetilasi menyebabkan kitosan mempunyai kemampuan yang lebih besar sebagai ligan pengompleks ion-ion logam transisi seperti Mn, Mo, Co, Ni, Cd, Zn, Cu, dan Hg dibanding kitin [2]. Beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan interaksi antara kitosan dengan ion logam adalah pH, pengadukan, keberadaan logam lain dan bilangan oksidasi.

Interaksi kitosan dengan ion logam dapat melalui pertukaran ion, dan pengkelatan, tergantung pada ion logamnya. Pada kalsium,

interaksi melalui pertukaran ion adalah proses yang dominan, sedangkan untuk ion logam yang lain dapat melalui mekanisme pembentukan kelat. Hal ini dapat dilihat dari pergeseran spektra infra merahnya. Pembentukan kompleks antara kitosan dengan mangan, besi dan magnesium kurang stabil bila dibandingkan dengan seng, nikel, kobal, dan tembaga. Pelepasan kalsium dari kitosan lebih mudah terjadi dari pada pelepasan ion mangan, besi dan magnesium. Setelah teradsorpsi selama 20 jam, kalsium akan lepas lagi dan kembali ke larutan [1]. Menurut Guibal [2] adsorpsi ion-ion logam transisi oleh kitin dan kitosan mengikuti dengan baik pola isotherm adsorpsi Langmuir. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi Cd(II) juga kemungkinan mengikuti pola tersebut.

Kadmium merupakan salah satu logam berat yang dipakai dalam industri. Pada proses produksi selain dihasilkan produk juga dihasilkan limbah yang mengandung kadmium. Biasanya proses penanganan limbah belum maksimal sehingga menimbulkan pencemaran, karena jumlah logam berat yang terbuang ke lingkungan semakin meningkat jumlahnya. Pencemaran kadmium yang terjadi di Jepang pada tahun 1960-an, dikenal

* Corresponding author.

Email address : saricahya@yahoo.com

dengan penyakit itai-itai, menyebabkan ratusan orang meninggal. Berbagai upaya dilakukan untuk menghilangkan kandungan kadmium di lingkungan yang tercemar. Berdasarkan hal tersebut pada penelitian ini dipelajari kemampuan adsorpsi kitosan terhadap Cd(II).

Pada penelitian ini digunakan persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir untuk menentukan kapasitas adsorpsi dan konstanta kesetimbangan. Isoterm adsorpsi Langmuir dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan berikut :

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b} \quad (1)$$

m adalah jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C ; K adalah konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi), C adalah konsentrasi ion logam bebas saat setimbang dan b adalah jumlah logam yang teradsorpsi saat keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi maksimum). Besarnya energi yang terlibat dalam adsorpsi, ditentukan dengan menggunakan persamaan

$$\text{Energi} = R T \ln K \quad (2)$$

Energi adsorpsi dapat dihitung dari harga K yang diperoleh dari persamaan linear isoterm Langmuir dengan menggunakan persamaan (1). Laju adsorpsi akan dipelajari dengan menerapkan persamaan adsorpsi orde 1 saat mendekati kesetimbangan yang dikembangkan oleh Santoso [6] dengan persamaan :

$$\ln \frac{(C_0 / C_a)}{C_a} = \frac{k_1 t}{C_a} + K \quad (3)$$

C₀ adalah konsentrasi awal adsorbat; C_a merupakan konsentrasi adsorbat sisa setelah terjadi interaksi adsorbat dengan adsorben; k₁ adalah konstanta laju dan K adalah konstanta kesetimbangan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas pro analisis meliputi asam klorida, natrium hidroksida, amonium sulfat, kadmium klorida. Cangkang udang diambil dari pabrik pengalengan udang, Desa Kalanganyar, Kecamatan Gedangan, Kabupaten Sidoarjo. Bahan-bahan untuk karakterisasi dengan FTIR, untuk analisis kadar protein dengan metoda Kjeldhal dan aquademineral.

Alat

Spektrofotometer serapan atom (Hitachi Z-8000) untuk analisis kadar logam yang teradsorpsi,

dan FTIR Shimadzu 8201 PC untuk identifikasi gugus fungsional.

Prosedur Kerja

Preparasi dan karakterisasi kitin dan kitosan cangkang udang windu

Kitin dan kitosan dalam penelitian ini dibuat dengan menggunakan metode No [5] yang mempunyai 3 tahap yaitu : (1) deproteinasi, (2) demineralisasi, dan (3) deasetilasi. Untuk preparasi kitin, cangkang udang windu, *Penaeus monodon*, dikeringkan di udara terbuka, lalu digerus dan diayak dengan ayakan 40 mesh. Sebanyak 90 g cangkang yang telah diayak tersebut ditempatkan dalam labu refluks 2 liter, ditambahkan natrium hidroksida 3,5 % (b/v) sebanyak 900 mL dan dipanaskan sambil diaduk dengan pengaduk magnetik selama 2 jam pada temperatur 65 °C. Setelah dingin campuran disaring dan residu dicuci dengan akuades sampai netral. Residu sebanyak 60 g, ditambahkan ke dalam asam klorida 1M 900 ml dalam labu refluks, lalu diaduk selama 30 menit pada temperatur kamar. Campuran disaring. Residu dicuci dengan akuades sampai netral. Selanjutnya residu dikeringkan pada suhu 60 °C dan diperoleh kitin. Selanjutnya deasetilasi kitin dilakukan dengan langkah sebagai berikut : 50 g kitin ditambahkan dengan 500 mL natrium hidroksida 50 % (b/v) dalam labu refluks dan diaduk sambil dipanaskan pada suhu 100 °C selama 30 menit, Setelah dingin campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai netral dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C selama 4 jam sehingga diperoleh kitosan.

Penentuan derajat deasetilasi dan kadar nitrogen

Sejumlah kitin dibuat dalam bentuk pelet dengan KBr. Sampel yang didapat dalam bentuk pelet, kemudian dianalisis dengan spektrofotometer infra merah Shimadzu FTIR 8201 PC dan didapatkan spektra kitin. Hal yang sama dikerjakan pula terhadap cangkang udang, kitin, dan kitosan hasil deasetilasi. Dari spektra infra merah ini dapat diidentifikasi gugus fungsional yang terdapat pada kitosan dan ditentukan derajat deasetilasi. Dengan menggunakan rumus =

$$\%D = 1 - \left[\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,33} \right] \quad (4)$$

Kadar nitrogen ditentukan dengan metode Kjeldhal.

Adsorpsi Cd(II) pada kitosan

Kitosan sebanyak 100 mg ditambah kemudian diinteraksikan dengan 20 mL larutan logam Cd(II)

selama 1 jam. Konsentrasi larutan Cd(II) dibuat bervariasi. Larutan disentrifugasi dan sisa filtrat yang diperoleh ditentukan kadar Cd(II) dengan SSA. Perlakuan diulang sebanyak 3 kali.

Untuk laju adsorpsi sebanyak 100 mg kitosan diinteraksikan dengan 20 mL larutan logam Cd(II) 100mg/L. dengan waktu interaksi bervariasi. Setelah interaksi campuran disentrifuse dan filtrat yang diperoleh di analisa sisa Cd(II)nya dengan SSA. Perlakuan diulang sebanyak 3 kali

Adsorpsi limbah cair industri yang mengandung Cd(II) oleh kitosan dilakukan dengan cara: sebanyak 20 mL limbah cair yang mengandung Cd(II) yang akan dibuang ke lingkungan diinteraksikan dengan 100 mg kitosan selama 1 jam. Setelah interaksi campuran disentrifuse dan filtrat yang diperoleh, sisa Cd(II) dianalisis dengan SSA. Perlakuan diulang sebanyak 3 kali.

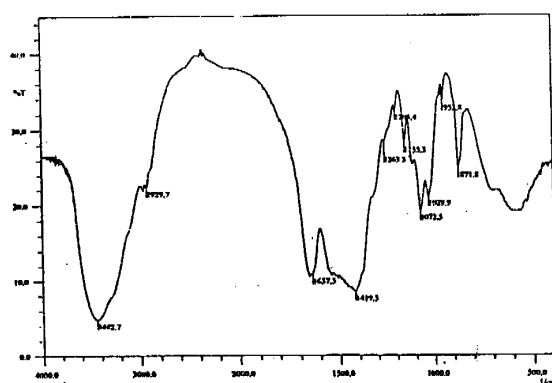
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Kitin dan Kitosan

Pada penelitian ini isolasi kitin dari cangkang udang dengan menggunakan metode yang dikembangkan oleh No dan Meyer [4]. Kitin yang dihasilkan dideasetilasi menjadi kitosan. Dari 90 g cangkang udang diperoleh kitosan sebanyak 30 g. Identifikasi gugus fungsi dengan FTIR Shimadzu 8201 ditunjukkan pada Gambar 1, 2 dan 3, yang masing-masing merupakan spektra IR cangkang udang sebagai bahan dasar adsorben, kitin hasil deproteinasi dan demineralisasi cangkang udang, dan kitosan hasil deasetilasi kitin.

Dibandingkan spektra pada Gambar 1 maka spektra pada Gambar 2 teramati adanya perbedaan sebagai berikut :

1. Terjadi penurunan signifikan serapan pada 873,7 cm^{-1} yang mengindikasikan hilangnya sebagian besar silika akibat perlakuan basa kuat NaOH.

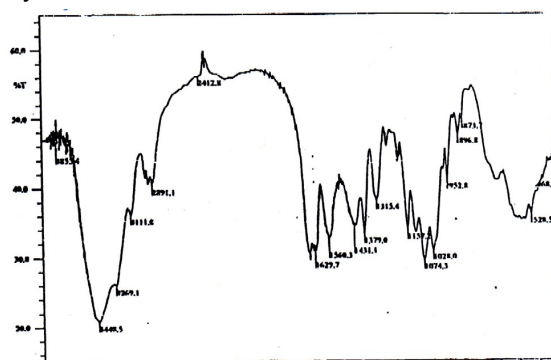


Gambar 1 Spektra IR cangkang udang

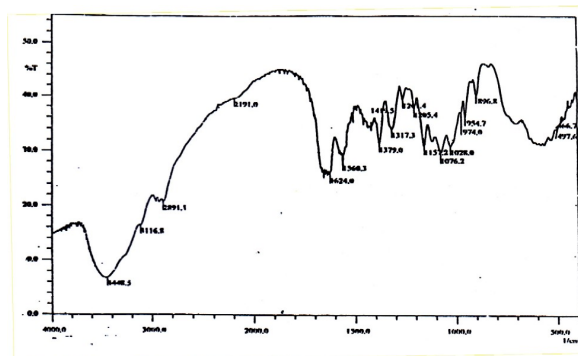
2. Berkurangnya pita serapan pada bilangan disekitar 1600 cm^{-1} sebagai akibat dari larutnya logam yang terikat pada gugus peptida.
3. Munculnya serapan pada 1580,5 cm^{-1} berasal dari vibrasi tekuk N-H yang diperkuat pita 3100,0 cm^{-1} menunjukkan gugus amina (-NH₂) sudah terbentuk pada saat deproteinasi. Pada spektra infra merah Gambar 3 terlihat terjadi perubahan spektra dari Gambar 2 yaitu pita serapan pada 873,7 cm^{-1} di Gambar 3 hilang. Hal tersebut terjadi karena perlakuan dengan NaOH pekat mengakibatkan silika larut.

Pita serapan pada bilangan gelombang 3448,5 cm^{-1} berasal dari vibrasi ulur -OH dan pita serapan 2891,7 cm^{-1} berasal dari vibrasi ulur C-O. Perubahan intensitas pada pita serapan 1580,3 cm^{-1} berasal dari vibrasi tekuk N-H diperkuat pita serapan 3116,8 cm^{-1} menunjukkan keberadaan amina (-NH₂) pada kitosan mengalami peningkatan bila dibandingkan pada kitin.

Pembentukan kitosan tersebut bertujuan untuk lebih mengaktifkan kemampuan adsorpsi kitin, karena semakin banyaknya situs aktif pada permukaan adsorben kitosan dalam hal ini jumlah situs amina (-NH₂). Spektra IR hasil identifikasi gugus fungsional bahan dasar, kitin, dan kitosan dapat digunakan untuk menentukan persentase deasetilasi. Hasil perhitungan persentase deasetilasi dapat digunakan untuk membedakan senyawa tersebut kitin atau kitosan.



Gambar 2 Spektra IR kitin



Gambar 3 Spektra IR kitosan

Derajat Deasetilasi dan Kadar Nitrogen Total Pada Kitin dan Kitosan

Hasil perhitungan derajat deasetilasi untuk kitin 53,96%, sedangkan untuk kitosan dengan diperoleh hasil 79,80 % (Tabel 1). Perbedaan antara kitin dan kitosan selain ditentukan dari derajat deasetilasinya juga dari persentase kadar nitrogen. Analisis kadar nitrogen dapat ditentukan dengan menggunakan dua metode yaitu : (1) perhitungan dari derajat deasetilasi kitin dan kitosan dimana selisih derajat deasetilasi kitin dan kitosan merupakan harga persentase nitrogen. Hasil perhitungan dengan persamaan 1 diperoleh persentase nitrogen sebesar 4,99 % pada kitin dan 7,02 % pada kitosan. Perhitungan dengan rumus 2 menghasilkan persentase nitrogen 4,99 % untuk kitin dan 6,03 % untuk kitosan. Metode (2) didasarkan pada percobaan dengan makro Kjeldahl. Hasil percobaan pada kitin menghasilkan persentase nitrogen sebesar 4,99 % dan kitosan sebesar 7,11 % (Tabel 1).

Dari Tabel 1 diketahui ternyata ada hubungan antara derajat deasetilasi dengan persentase nitrogen yang dihitung secara teoritik kemudian dikonfirmasi dengan data percobaan makro Kjeldahl. Hasil perhitungan tersebut menunjukkan adanya kenaikan persentase nitrogen dari kitin menjadi kitosan. Hal tersebut disebabkan oleh lepasnya beberapa gugus asetil pada proses deasetilasi kitin menjadi kitosan. Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa persentase nitrogen kitin sudah memenuhi syarat-syarat sebagai kitin yaitu < 7 % demikian pula untuk kitosan sudah memenuhi syarat sebagai kitosan yaitu persentasenya > 7%. Dengan demikian kitosan yang diperoleh dari deasetilasi kitin sudah memenuhi persyaratan sebagai adsorben.

Energi dan Kapasitas Adsorpsi Kitosan Terhadap Cd(II)

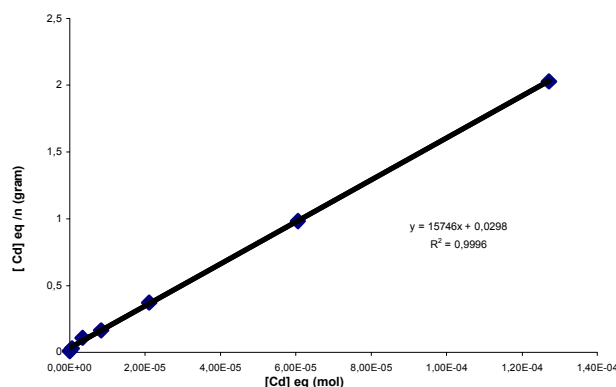
Dengan mempelajari adsorpsi pada variasi konsentrasi maka akan dapat ditentukan kapasitas adsorpsi dan harga energi adsorpsi. Hasil adsorpsi

Tabel 1 Derajat deasetilasi dan persentase nitrogen total

Bahan	% deasetilasi	Persentase nitrogen (dalam % (b/b))		
		Teori (rumus 1)	Teori (rumus 2)	Percobaan
Kitin	53,96	4,99	4,99	4,99
Kitosan	79,80	7,02	6,03	7,11

ion logam Cd(II) oleh kitosan ditampilkan pada Gambar 4, secara umum menunjukkan adsorpsi ion logam Cd(II) pada kitosan memiliki kecenderungan mengalami peningkatan jumlah logam teradsorpsi hingga konsentrasi awal 200 mg/L. Pada konsentrasi awal 500 mg/L kenaikan konsentrasi logam tidak disertai kenaikan adsorpsi ion logam Cd(II) secara signifikan. Pada konsentrasi 500 mg/L diperkirakan situs aktif kitosan telah jenuh oleh ion logam dan kitosan telah mencapai kapasitas adsorpsinya. Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa adsorpsi ion logam Cd(II) pada kitosan mengikuti pola adsorpsi isoterm Langmuir. Menurut teori isoterm Langmuir adsorpsi diperkirakan terjadi pada lapisan tunggal. Pada saat adsorbat memenuhi lapisan, molekul yang terserap tak akan melebihi jumlah situs aktif pada permukaan adsorben .

Perhitungan kapasitas adsorpsi, Konstanta kesetimbangan adsorpsi dan energi adsorpsi Cd (II) didapatkan kapasitas adsorpsi (b) sebesar $6,35 \cdot 10^{-5}$ mol/g, konstanta kesetimbangan adsorpsi sebesar $52,84 \cdot 10^5$ dan energi adsorpsi sebesar 32,87 KJ/mol. Menurut Adamson [6] batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 20,92 KJ/mol. Berdasarkan batasan tersebut maka adsorpsi Cd(II) pada kitosan melibatkan mekanisme kimia.



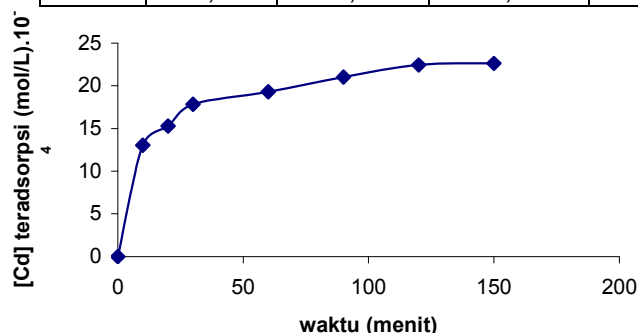
Gambar 4 Linearitas Langmuir untuk Cd (II) pada kitosan medium air

Tabel 2 Pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cd (II) pada kitosan

Waktu (menit)	[Cd]eq (mol/L) $\times 10^{-4}$	[Cd] teradsorpsi (mol/L) $\times 10^{-4}$	% teradsorpsi
10	7,7345	1,1615	13,0564
20	7,5368	1,3593	13,2792
30	7,3113	1,5848	17,8145
60	7,1800	1,7160	19,2896
90	7,0262	1,8698	21,0184
120	6,8652	2,0308	22,8282
150	6,8054	2,0907	23,5010

Tabel 3 Data penerapan persamaan adsorpsi orde 1 yang mendekati kondisi kesetimbangan

Waktu	C _A		C _o mol (10 ⁻⁶)	C _o /C _A	ln C _o /C _A	t/ C _A (10 ⁶)	ln $\frac{C_o/C_A}{C_A}$ (10 ³)
	mg/L	mol (10 ⁻⁶)					
10	86,94	15,47	17,79	1,15	0,14	0,65	9,70
20	84,72	15,07	17,79	1,18	0,17	1,33	11,01
30	82,19	14,62	17,79	1,22	0,20	2,05	13,14
60	80,71	14,36	17,79	1,24	0,21	4,18	14,92
90	78,98	14,05	17,79	1,27	0,24	6,41	16,80
120	77,51	13,73	17,79	1,29	0,226	8,74	18,87
150	76,50	13,61	17,79	1,31	0,27	11,02	19,98

**Gambar 5.** Pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cd(II) oleh kitosan medium H₂O

Data pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cd (II) pada kitosan disajikan pada Gambar 5. Gambar 5 menunjukkan bahwa secara umum adsorpsi Cd(II) pada kitosan diatas mula-mula berlangsung yang relatif cepat. Pada 30 menit pertama adsorpsi meningkat tajam, penambahan waktu berikutnya ada sedikit peningkatan jumlah logam yang teradsorpsi dan setelah berlangsung cukup lama laju adsorpsi relatif konstan. Pada tahap ini proses adsorpsi diperkirakan telah mencapai kesetimbangan. Dari data tersebut dapat diperkirakan bahwa tahap kesetimbangan tercapai setelah adsorpsi berlangsung selama 60 menit dan penambahan waktu adsorpsi ternyata tidak memberikan kenaikan laju adsorpsi yang signifikan. Data pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cd (II) pada kitosan disajikan pada Tabel 2. Penerapan persamaan adsorpsi orde 1 yang mendekati kondisi setimbang yang dikembangkan oleh Santoso [6] disajikan pada Tabel 3. Data Tabel 3 apabila dibuat kurva $\ln(C_o/C_A)/C_A$ lawan t/ C_A akan diperoleh persamaan :

$$Y = 0,91 \cdot 10^{-3} X + 10,28 \cdot 10^3$$

Dengan slope adalah konstanta laju adsorpsi dan intersep adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi. Dari perhitungan tersebut diperoleh harga konstanta laju adsorpsi $k = 0,91 \cdot 10^{-3} \text{ menit}^{-1}$ dan konstanta kesetimbangan adsorpsi desorpsi $K = 10,28 \cdot 10^3$

Kemampuan Adsorpsi Kitosan Pada Limbah Cair Industri

Pada percobaan ini sejumlah kitosan diinteraksikan dengan limbah cair industri yang mengandung kation kadmium. Hasilnya menunjukkan bahwa kandungan Cd(II) pada limbah yang akan dibuang ke lingkungan tersebut adalah 2,5; 3 dan 2,5 mg/L.

Setelah diinteraksikan dengan kitosan 100 mg selama 1 jam menunjukkan bahwa kandungan Cd(II) pada limbah tersebut adalah 0,25 mg/L; 0,3 mg/L dan 0,25 mg/L atau kurang lebih 90% limbah teradsorpsi oleh kitosan.

KESIMPULAN

1. Kitosan dapat diisolasi dari cangkang udang windu dengan karakterisasinya yaitu deasetilasi sebesar 79,80 % dan kadar nitrogen 7,11 %.
2. Adsorpsi ion logam Cd(II) pada adsorben kitosan dapat diklasifikasikan dalam adsorpsi kimia dengan energi adsorpsi berkisar antara 32,27 KJ /mol dan kapasitas adsorpsi kitosan pada ion logam Cd(II) adalah $= 6,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$.
3. Adsorben kitosan mampu mengadsorpsi Cd(II) dalam limbah cair industri kimia sebesar 90%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Muzzarelli, R.A.A., 1977, *Chitin*, Pergamon Press, London
2. Guibal, E., 1998, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1398-1403
3. Oscik, J., 1982, *Adsorption*, John Wiley, Chichester
4. No, H.K., and Meyer, S.P. 1989, *J. Agric. Food. Chem.*, 37, 575-579
5. Suhardi, 1993, *Khitin dan Kitosan, Monograf*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
6. Santoso, S. J., 2001, *Single And Competitive Adsorption Kinetics Of Cd(II) and Cr(III) by Humic Acid*, Prosiding Seminar Nasional Kimia V, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta
7. Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 4nd ed., John Wiley and Sons, New York