

# Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena

Matheis F.J.D.P. Tanasale,<sup>1\*)</sup> Amos Killay<sup>2)</sup> dan Marsela S. Laratmase<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura, Ambon 97233

<sup>2)</sup>Jurusan Biologi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura, Ambon 97233

Diterima 23-06-2010

Disetujui 28-05-2011

## ABSTRACT

The chitosan from shell of crabs (*Portunus sanguinolentus* L.) waste was produced from deproteinization, demineralization, depigmentation, and deacetylation steps. This process was obtained 22.66% chitosan which identified by FTIR spectrophotometry and had 65.47% degree of deacetylation. This chitosan was used to adsorb methylene blue dye which fit to the Langmuir isotherm with 0.0312 l mg<sup>-1</sup> equilibrium constant of adsorption (K) and 4.20 mg g<sup>-1</sup> maximum capacity of adsorption (q<sub>m</sub>).

**Keywords:** adsorption, chitosan, methylene blue, the Langmuir isotherm

## ABSTRAK

Kitosan dari limbah kulit kepiting rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) telah dihasilkan melalui tahap-tahap deproteinisasi, demineralisasi, depigmentasi, dan deasetilasi. Melalui proses ini diperoleh kadar kitosan dalam kulit kepiting rajungan sebesar 22,66% dan derajat deasetilasi sebesar 65,47% yang diidentifikasi dengan spektrofotometri FTIR. Kitosan tersebut selanjutnya digunakan untuk menyerap zat warna biru metilena yang mengikuti isotherm Langmuir dengan tetapan kesetimbangan adsorpsi (K) sebesar 0,0312 l mg<sup>-1</sup> dan kapasitas serapan maksimum (q<sub>m</sub>) sebesar 4,20 mg g<sup>-1</sup>.

**Kata kunci:** adsorpsi, biru metilena, isotherm Langmuir, kitosan

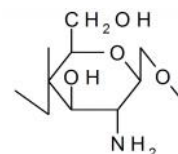
## PENDAHULUAN

Zat warna dan pigmen sangat luas digunakan pada beberapa industri seperti tekstil, kertas, plastik, kulit, pangan, dan kosmetik untuk mewarnai produk yang dihasilkan. Jika tidak ditangani dengan tepat maka air limbah industri yang masih mengandung zat warna atau pigmen akan mencemari lingkungan perairan. Kebanyakan zat warna organik stabil secara kimia baik terhadap cahaya, panas, dan zat oksidator serta sulit untuk disingkirkan dari air limbah secara biologis karena tahan terhadap penguasaan aerobik.

Berbagai metode dapat digunakan untuk mengurangi atau mengambil zat warna sebagai bahan pencemar lingkungan perairan seperti filtrasi membran, adsorpsi, koagulasi/flokulasi, pengendapan/flokulasi, elektrolisis, oksidasi kimiawi, pertukaran ion, dan beberapa teknik biologis lainnya. Adsorpsi merupakan alternatif terbaik untuk mengatasi pencemaran zat warna (Longhinotti *et al.* 1998; Figueiredo *et al.* 2000). Langkah awal untuk mendapatkan proses adsorpsi yang efektif adalah dengan memilih

adsorben yang memiliki selektivitas dan kapasitas tinggi serta dapat digunakan berulang-ulang.

Arang aktif telah lama digunakan untuk menyerap zat warna tetapi karena harganya yang cukup tinggi maka penelitian beralih ke adsorben yang lebih murah dan dapat dihasilkan dari bahan hasil buangan. Crini (2006), telah mengulas berbagai adsorben murah yang non-konvensional yang telah digunakan untuk menyingkirkan zat warna. Salah satu hasil buangan yang berpotensi digunakan sebagai adsorben zat warna adalah kitosan karena memiliki beberapa karakteristik intrinsik yang berguna sebagai biosorbent yang efektif untuk menghilangkan zat warna (Crini & Badot 2008). Kitosan (Gambar 1) merupakan produk deasetilasi kitin melalui reaksi kimia dengan tahap-tahap deproteinisasi,



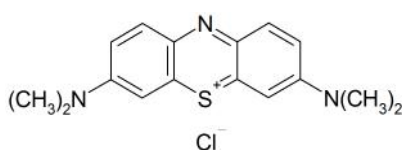
Gambar 1 Struktur unit ulang kitosan

\*Telp: +62-81343035401  
e-mail: mtanasale@lycos.com

demineralisasi, depigmentasi, dan deasetilasi. Kitin sendiri yang merupakan polimer alami yang kelimpahannya terbesar setelah selulosa dan banyak terkandung pada limbah hasil laut, khususnya golongan *Krustacea* seperti udang, kepiting, ketam, dan lobster (Austin *et al.* 1981). Hirano (1986 dalam Sugita *et al.* 2009), menyatakan bahwa kandungan kitin pada masing-masing hewan sangat bervariasi antara 0,4% (kepiting *Carcinus*) sampai 77,0% (lobster *Homarus*).

Kitin dan kitosan atau turunannya telah dimanfaatkan sebagai adsorben fenol (Zheng *et al.* 2004; Tanasale *et al.* 2006), logam berat (Darjito *et al.* 2006; Cahyaningrum & Amaria 2005; Santosa *et al.* 2006), dan zat warna (Annadurai *et al.* 1999; Kim & Lee 2002; Handayani 2003; Crini *et al.* 2008; Wang *et al.* 2008, Monvisade & Siriphannon 2009). Kitosan memiliki gugus amino ( $-NH_2$ ) merupakan sisi aktif yang dalam kondisi asam berair, akan menangkap  $H^+$  dari lingkungannya sehingga gugus aminonya terprotonasi menjadi  $-NH_3^+$ . Muatan positif  $-NH_3^+$  ini dapat dimanfaatkan untuk mengadsorpsi zat warna anionik. Sementara adsorpsi zat warna kationik dan kation logam memanfaatkan keberadaan pasangan elektron bebas pada gugus OH dan  $NH_3$  yang bertindak sebagai ligan dan dapat berinteraksi dengan zat warna kationik atau kation logam melalui mekanisme pembentukan ikatan kovalen koordinasi (kompleks) (Sugita *et al.* 2009).

Pemanfaatan kitin dan kitosan sebagai adsorben zat warna masih sangat kurang, khususnya untuk zat warna basa. Zat warna biru metilena (CI 52015) atau *Basic Blue 9* (Gambar 2) merupakan suatu zat warna basa yang umumnya digunakan untuk mewarnai kertas, pewarna rambut, zat warna kain katun, wol, dan lain-lain (Alzaydien 2009). Walaupun biru metilena bukan termasuk zat warna berbahaya tetapi setelah terhirup akan menimbulkan gejala sesak napas, muntah-muntah, diare, dan mual (Bhattacharya & Sharma 2005). Selama ini biru metilena telah digunakan sebagai model untuk mempelajari proses adsorpsi bahan pencemar organik dari larutan berair (Rahman & Saad 2003; Gürses *et al.* 2004; Alzaydien 2009), dan telah diketahui kinetika adsorpsinya pada kitin dan kitosan yang mengikuti reaksi orde dua (Fransina & Tanasale 2007).



Gambar 2 Struktur biru metilena

Secara termodinamika, proses adsorpsi akan mencapai kesetimbangan yang pada umumnya digambarkan oleh persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich yang oleh Potgieter (1991), dinyatakan berturut-turut sebagai Persamaan (1) dan (2).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{c} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots 1)$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c \dots\dots\dots 2)$$

dengan  $q$  adalah kapasitas adsorpsi,  $q_m$  adalah kapasitas adsorpsi maksimum,  $c$  adalah konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan terjadi,  $K_L$  adalah tetapan kesetimbangan, dan  $K_F$  serta  $1/n$  adalah parameter perubahan.

Dalam artikel ini dilaporkan kajian tentang produksi kitosan dari limbah kulit kepiting rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) karena potensi produksi kepiting di Propinsi Maluku cukup tinggi yang pada tahun 2007 telah mencapai 534,8 ton (Dinas Perikanan & Kelautan Propinsi Maluku 2007). Selanjutnya, kitosan tersebut dimanfaatkan sebagai adsorben zat warna biru metilena dari larutan.

## BAHAPANMETODE

**Bahan.** Bahan-bahan yang digunakan adalah NaOH (Merck), HCl (Merck), aseton (Merck), NaOCl (Merck), biru metilena (Merck), dan limbah kulit kepiting rajungan.

**Alat.** Alat-alat yang digunakan adalah beberapa peralatan kaca, neraca analitik, oven, termometer, *hotplate*, penyaring Buchner, *blender*, tapisan 40 mesh, spektrofotometer FTIR Perkins-Elmer 1600 dan spektrofotometer *grating* 752W (Shanghai No 3 Analytical Instrument Factory).

**Persiapan sampel.** Kulit kepiting rajungan yang telah dikupas tangan dicuci dan dikeringkan di dalam oven pada suhu  $80^\circ C$  selama 24 jam lalu dihaluskan untuk mendapatkan partikel berukuran 40 mesh (Cahyaningrum & Amaria 2005).

**Isolasi kitosan dari kulit kepiting rajungan.** Prosedur isolasi kitosan dari kulit kepiting rajungan mengikuti metode No *et al.* (1989), yang telah dimodifikasi (Purwatiningsih 1993; No & Meyers 1997), sebagaimana telah dilaporkan oleh Tanasale *et al.* (2006). Prosedur ini terdiri atas 4 tahap, yaitu deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi, dan deasetilasi. Pada tahap yang pertama, 100 g kulit kepiting rajungan

ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan nisbah 1:10 (w/v) dan dipanaskan pada suhu 65°C selama 2 jam. Selanjutnya campuran didinginkan, disaring, dan residu dikeringkan. Tahap yang berikut dimulai dengan residu ditambahkan larutan HCl 1,0 N dengan nisbah 1:15 (w/v) dan dibiarkan selama 30 menit pada suhu kamar. Setelah itu campuran disaring, dicuci, dan dikeringkan pada suhu 60°C selama 4 jam. Tahap selanjutnya adalah depigmentasi, residu ditambahkan aseton secukupnya dan hasilnya diputihkan dengan menggunakan NaOCl 0,315% dengan nisbah 1:10 (w/v), dibiarkan selama 30 menit pada suhu kamar, dicuci, dan dikeringkan. Sampai tahap depigmentasi ini, residunya dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR. Selanjutnya melalui tahap deasetilasi, residu ditambahkan dengan larutan NaOH 50% pada suhu 100–150°C selama 6 jam, didinginkan, disaring, dicuci, dikeringkan, dan dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR (dibuat pellet dengan KBr).

**Adsorpsi biru metilena oleh kitosan.** Adsorpsi biru metilena oleh kitosan dilakukan pada sistem *batch*. Kitosan hasil isolasi dari kulit kepiting seberat 0,25 g ditambahkan ke dalam 5 tabung erlenmeyer yang masing-masing berisi 25 ml larutan biru metilena 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm. Selanjutnya kelima larutan digoyang dengan *shaker* selama 2 jam kemudian disaring dan ditentukan konsentrasi biru metilena sisa dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

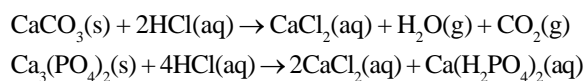
**Isolasi Kitosan dari Kulit Kepiting Rajungan.** Kitin yang terdapat dalam kulit kepiting rajungan yang dikupas tangan masih tercampur protein, mineral, dan zat warna sehingga diperlukan pemisahan yang meliputi deproteinisasi, demineralisasi, dan depigmentasi. Hasil penelitian tentang massa dan komposisi zat kimia dalam kulit kepiting rajungan dapat dilihat pada Tabel 1.

Protein akan larut dalam suasana basa sehingga selisih antara bobot sampel dengan bobot setelah tahap deproteinasi merupakan kadar protein yang ada dalam kulit kepiting rajungan. Demikian juga pada selisih bobot antara sebelum dan setelah tahap demineralisasi merupakan bobot

Tabel 1 Bobot dan komposisi zat kimia dalam kulit kepiting rajungan

| Zat       | Bobot (g) | Kadar (%) |
|-----------|-----------|-----------|
| Protein   | 43,38     | 43,38     |
| Mineral   | 2,71      | 2,71      |
| Zat warna | 3,70      | 3,70      |
| Kitin     | 50,21     | 50,21     |
| Kitosan   | 22,66     | 22,66     |

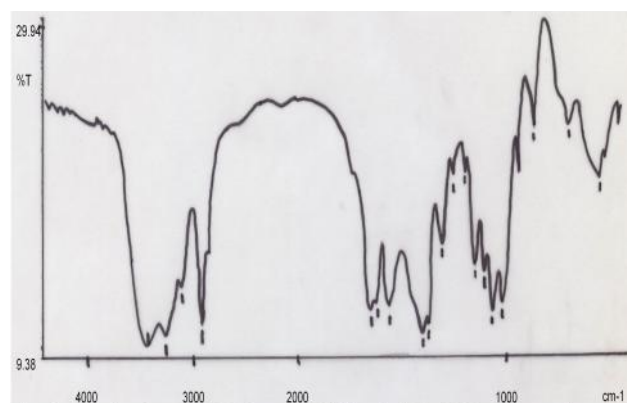
mineral. Mineral utama yang ada pada kulit kepiting rajungan adalah  $\text{CaCO}_3$  dan sedikit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  yang larut dalam suasana asam klorida menurut reaksi :



Proses demineralisasi ditandai dengan terbentuknya gas  $\text{CO}_2$ , sedangkan kadar zat warna diperoleh setelah tahap depigmentasi karena zat warna pada kulit udang windu larut dalam aseton. Proses depigmentasi tidak memberikan hasil yang memuaskan karena warna residu yang dihasilkan masih putih kecoklatan.

Kitosan merupakan produk deasetilasi dari kitin dengan NaOH pekat panas. No dan Meyers (1997), menyatakan bahwa konsentrasi NaOH yang digunakan untuk deasetilasi antara 40–50% pada suhu 80–150°C. Kondisi ini digunakan karena struktur sel-sel kitin tebal dan kuatnya ikatan hidrogen intramolekul antara atom hidrogen pada gugus amin dan atom oksigen pada gugus karbonil. Proses deasetilasi dalam basa kuat panas menyebabkan hilangnya gugus asetil pada kitin melalui pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asetil dengan nitrogen pada gugus amin.

**Karakterisasi Residu Kitin dan Kitosan dengan Spektrofotometri FTIR.** Untuk mendukung hasil isolasi, residu kitin dan kitosan dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR. Spektrum FTIR residu kitin (Gambar 3) memperlihatkan beberapa pola serapan, yaitu serapan yang muncul pada 3442  $\text{cm}^{-1}$  (lebar) adalah serapan dari gugus OH, 1654  $\text{cm}^{-1}$  (tajam) adalah vibrasi ulur C=O, dan 1561  $\text{cm}^{-1}$  adalah vibrasi tekuk N-H yang merupakan ciri khas dari kitin yaitu gugus N-H dalam –NH-CO- (gugus amin yang terasetilasi). Serapan  $\text{CH}_3$  dari kitin pada 1378  $\text{cm}^{-1}$  saling berimpit dengan serapan C-N amida di sekitar 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Serapan gugus amin kitin pada 3260–3771  $\text{cm}^{-1}$  berada posisi saling berimpit dengan serapan OH karena dalam amin ikatan

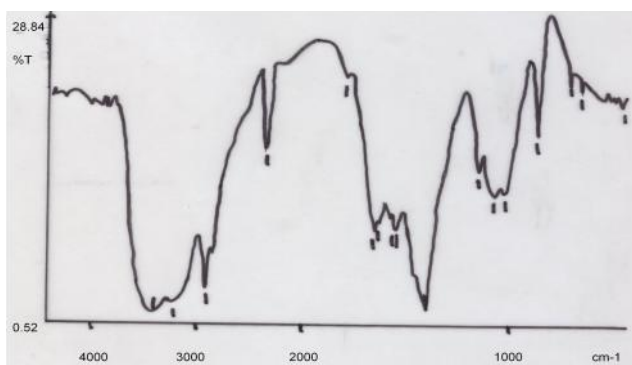


Gambar 3 Spektrum FTIR residu kitin dari kulit kepiting rajungan

hidrogen lebih lemah dan sebagian kurang polar maka serapan ikatan N-H menjadi kurang intensif jika dibandingkan dengan OH. Serapan lain ada pada 2923 cm<sup>-1</sup> yang adalah uluran C-H alifatik yang menyatu dengan pita uluran OH. Serapan ini lemah karena struktur kitin didominasi oleh R<sub>3</sub>C-H (metin) yang memiliki serapan lemah (Sastrohamidjojo 1992). Adanya pita serapan pada 1026–1155 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi C–O dalam cincin kitin dan memiliki banyak puncak karena hidroksida dari kitin yang mengandung ikatan tunggal C–O juga menunjukkan serapan di sini. Pola serapan yang muncul mengindikasikan bahwa residu hasil isolasi merupakan kitin.

Spektrum FTIR residu kitosan (Gambar 4) terdapat pita serapan lebar pada 3413 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur gugus OH yang berikatan hidrogen. Pita serapan pada 2919 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi ulur dari gugus C–H metilena dan pada 1073 cm<sup>-1</sup> merupakan gugus C–O. Pita-pita serapan kitosan sama dengan yang dimiliki kitin. Perbedaan yang terjadi setelah tahap deasetilasi adalah perubahan spektrum serapan pada 1655 cm<sup>-1</sup> yang menandai regangan C = O. Pergeseran pita serapan C = O pada 1654 cm<sup>-1</sup> ke 1655 cm<sup>-1</sup> dan pita serapan N–H dalam bidang CONH pada 1561 cm<sup>-1</sup> yang menurun pada kitosan dan muncul sebagai pita serapan baru yang lemah pada 1595 cm<sup>-1</sup>. Selain itu, munculnya pita serapan pada 2200 cm<sup>-1</sup> yang merupakan salah satu dari dua pita uluran –NH<sub>3</sub><sup>+</sup> yang biasanya muncul untuk senyawa asam amino dan juga untuk garam amina primer (Williams & Fleming 1995). Pita yang satunya lagi (2500 cm<sup>-1</sup>) kemungkinan berimpitan dengan pita serapan vibrasi ulur gugus OH.

Adanya perubahan spektra FTIR residu kitin dan kitosan dapat dipastikan bahwa kitin yang dideasetilasi telah berubah menjadi kitosan. Akan tetapi masih adanya pita serapan gugus karbonil pada 1655 cm<sup>-1</sup> menunjukkan bahwa residu kitosan tidak sempurna terdeasetilasi. Untuk itu maka



Gambar 4 Spektrum FTIR residu kitosan dari kulit kepiting rajungan

diperlukan perhitungan derajat deasetilasi (DD) berdasarkan metode *baseline* (Khan et al. 2002), menurut Persamaan (3)

$$DD = \left[ 1 - \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \frac{1}{1,33} \right] 100\% \dots\dots\dots (3)$$

dengan A<sub>1655</sub> dan A<sub>3450</sub> berturut-turut adalah absorbans pada 1655 cm<sup>-1</sup> (gugus N – asetil) dan absorbans pada 3450 cm<sup>-1</sup> (gugus OH) sebagai standar internal untuk mengoreksi ketebalan film atau untuk perbedaan dalam konsentrasi kitosan berbentuk serbuk. Faktor 1,33 merupakan nilai perbandingan A<sub>1655</sub>/A<sub>3450</sub> untuk kitosan yang terdeasetilasi sempurna. Dari spektrum residu kitosan (Gambar 4), hasil perhitungan derajat deasetilasi sebesar 65,47%. Artinya bahwa hanya sekitar 65,47% residu kitin yang telah terdeasetilasi menjadi kitosan. Derajat asetilasi kitosan komersial adalah antara 20–25% (Mathur & Narang 1990), atau derajat deasetilasinya antara 75–80%. Dengan demikian, kondisi deasetilasi pada penelitian ini memberikan hasil yang cukup baik.

**Adsorpsi Biru Metilena oleh Kitosan.** Adsorpsi biru metilena (BM) oleh kitosan dikaji dengan menggunakan kapasitas adsorpsi (*q*) berdasarkan Persamaan (4) dan persen adsorpsi (% *q*) berdasarkan Persamaan (5),

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{x}{m} \dots\dots\dots (4)$$

$$\% q = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100\% \dots\dots\dots (5)$$

dengan C<sub>0</sub> dan C<sub>e</sub> adalah konsentrasi BM mula-mula dan pada saat kesetimbangan tercapai, V adalah volume larutan, serta x adalah jumlah adsorbat (mg) yang teradsorpsi oleh m gram adsorbent. Tabel 2 menampilkan hasil penelitian adsorpsi BM oleh kitosan.

Kapasitas adsorpsi BM oleh kitosan semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi awal BM. Hasil ini sesuai dengan hasil yang diperoleh oleh Monvisade dan Siriphannon (2009), yang menggunakan kitosan yang terinterkalasi dengan lempung sebagai adsorbent dan

Tabel 2 Kapasitas dan persen adsorpsi biru metilena (BM) oleh kitosan

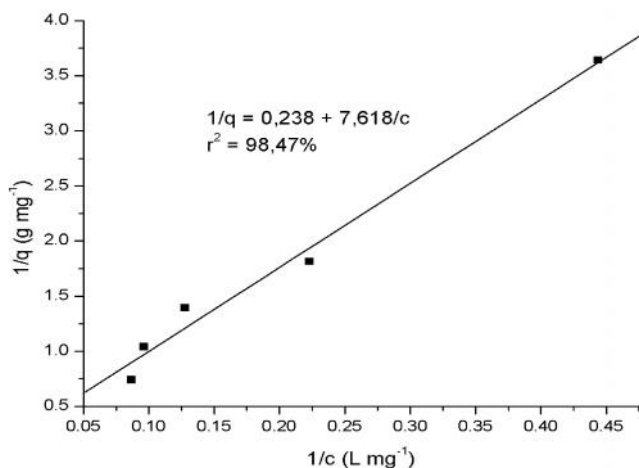
| Konsentrasi BM awal (ppm) | Konsentrasi BM saat setimbang (ppm) | Kapasitas adsorpsi (mg/g) | Persen adsorpsi |
|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------|
| 5,00                      | 2,254                               | 0,2746                    | 54,92           |
| 10,00                     | 4,487                               | 0,5513                    | 55,13           |
| 15,00                     | 7,835                               | 0,7165                    | 47,77           |
| 20,00                     | 10,402                              | 0,9598                    | 47,99           |
| 25,00                     | 11,518                              | 1,3482                    | 53,93           |

beberapa zat warna kationik sebagai adsorbat. Selain itu, hasil penelitian juga memperlihatkan bahwa persen adsorpsi naik pada konsentrasi kecil, selanjutnya menurun, dan naik kembali pada konsentrasi awal 25 ppm. Ini berarti bahwa adsorpsi BM oleh kitosan akan lebih baik pada konsentrasi yang rendah sedangkan untuk konsentrasi yang tinggi disarankan untuk melakukan adsorpsi secara bertahap sampai mencapai konsentrasi BM yang diperbolehkan.

**Isoterm Adsorpsi.** Isoterm adsorpsi merupakan suatu gambaran tentang keadaan kesetimbangan yang telah terjadi sehingga tidak ada perubahan dalam konsentrasi adsorbat pada permukaan adsorbent dan yang ada pada larutan ruah (*bulk*). Isoterm adsorpsi diperoleh dengan memetakan distribusi kesetimbangan adsorbat dalam fase padat dan cair pada temperatur tetap. Ada dua isoterm adsorpsi yang biasa digunakan untuk kasus adsorpsi spesies tunggal dalam fase padat dan cair yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich yang secara berturut-turut dinyatakan oleh Persamaan (1) dan (2) dengan  $K_L$  adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi menurut proses kesetimbangan dinamika:



$k_a$  dan  $k_d$  berturut-turut adalah tetapan laju sorpsi dan desorpsi. Nilai-nilai tersebut dapat diperoleh dengan mengalirkan kurva hubungan antara  $1/c$  terhadap  $1/q$  untuk



Gambar 5 Isoterm adsorpsi Langmuir untuk sistem adsorpsi biru metilena oleh kitosan dari kulit kepiting rajungan

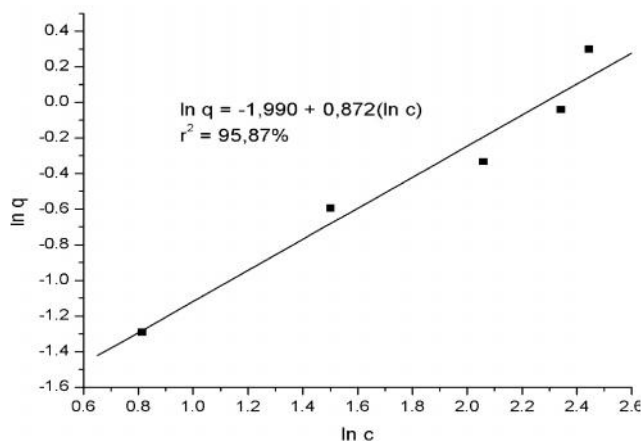
Tabel 3 Parameter isoterm adsorpsi biru metilena pada kitosan

| Isoterm Adsorpsi | Parameter Adsorpsi   |
|------------------|--|
| Langmuir         | $K_L = 3,12 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$<br>$q_m = 4,20 \text{ mg g}^{-1}$<br>$r^2 = 98,47\%$ |
| Freundlich       | $K_F = 0,14 \text{ L g}^{-1}$<br>$1/n = 0,87$<br>$r^2 = 95,87\%$                                   |

isoterm Langmuir dan  $\ln(c)$  terhadap  $\ln(q)$  untuk isoterm Freundlich dengan koefisien determinasi ( $r^2$ ) di atas 95%. Isoterm Freundlich dikembangkan untuk adsorpsi lapisan banyak (*multilayer*) pada permukaan adsorbent yang heterogen sedangkan isoterm Langmuir berlaku untuk adsorpsi lapisan tunggal (*monolayer*) pada permukaan adsorbent yang homogen (Lynam *et al.* 1995; Crini & Badot 2008).

Isoterm Langmuir dan Freundlich dari adsorpsi BM oleh kitosan dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6 serta parameter adsorpsi pada Tabel 3. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa isoterm adsorpsi yang cocok untuk sistem adsorpsi kitosan dan zat warna BM adalah isoterm Langmuir karena memiliki koefisien determinasi ( $r^2$ ) yang lebih tinggi yaitu 98,47% sedangkan untuk isoterm Freundlich koefisien determinasinya hanya 95,87%. Hasil ini sejalan dengan apa yang dikemukakan oleh Wang *et al.* (2008), bahwa pada sistem adsorpsi kitosan nanokomposit dan zat warna BM mengikuti isoterm Langmuir. Parameter adsorpsi yang diperoleh dari isoterm Langmuir pada sistem adsorpsi kitosan dan zat warna BM adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi ( $K_L$ ) sebesar  $3,12 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$  dan kapasitas adsorpsi maksimum ( $q_m$ ) sebesar  $4,20 \text{ mg g}^{-1}$ .

Parameter  $K_L$  merupakan suatu tetapan yang berhubungan dengan energi bebas Gibbs atau entalpi adsorpsi bersih (Lyman *et al.* 1995). Nilai  $K_L$  menandai bahwa energi adsorpsi rendah dan laju proses desorpsi lebih dari laju proses sorpsi ( $k_d > k_a$ ) karena waktu pengadukan yang relatif belum lama sehingga proses desorpsi masih banyak yang terjadi. Jika waktu proses adsorpsi diperpanjang maka kitosan kemungkinan masih dapat mengadsorpsi BM lebih banyak lagi. Hal ini diperkuat dengan nilai  $q_m$  secara teoretis



Gambar 6 Isoterm adsorpsi Freundlich untuk sistem adsorpsi biru metilena oleh kitosan dari kulit kepiting rajungan

yang masih lebih besar dari kapasitas adsorpsi pada konsentrasi BM mula-mula 25,00 ppm yang hanya dapat mencapai 1,35 mg g<sup>-1</sup> (Tabel 2). Pada penelitian ini tidak ditentukan terlebih dahulu waktu kontak optimum karena pada penelitian sebelumnya untuk sistem adsorpsi kitosan terinterkalasi lempung dengan zat warna kationik (Monvisade & Siriphannon 2009), dengan hanya menggunakan waktu kontak 2 jam dapat menyerap zat warna sampai 92-99%.

Parameter  $q_m$  sebesar 4,20 mg g<sup>-1</sup> untuk sistem adsorpsi BM pada kitosan yang diperoleh pada penelitian ini masih sangat kecil jika dibandingkan dengan sistem adsorpsi BM pada kitosan terinterkalasi lempung (Monvisade & Siriphannon 2009), kitosan yang telah dicangkok (Crini et al. 2008), arang aktif komersil (Kannan & Sundaram 2001), dan superadsorben kitosan nanokomposit (Wang et al. 2008), yang berturut-turut sebesar 48,9; 121,9; 296,3; dan 1859 mg g<sup>-1</sup>. Akan tetapi, nilai ini tidak berbeda dengan sistem adsorpsi BM pada tanah liat yang hanya sebesar 6,3 mg g<sup>-1</sup> (Gürses et al. 2004), dan melebihi abu lumpur aktif (Weng & Pan 2006), dan rumput laut *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea* (Cengiz & Cavas 2008), yang berturut-turut hanya sebesar 1,60 dan 3,40 mg g<sup>-1</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan yang dihasilkan belum terlalu efektif untuk mengadsorpsi biru metilena dan memiliki luas permukaan yang kecil.

Zat warna dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu adsorbent, salah satunya adalah BM (Adamson 1990). Persamaan (7) digunakan untuk menentukan luas permukaan ( $S$ ) yang berhubungan dengan nilai  $q_m$  (dalam mol g<sup>-1</sup>) dari isoterm Langmuir (Potgieter 1991).

$$S = q_m \cdot N \cdot a \dots\dots\dots (7)$$

dengan  $N$  adalah bilangan Avogadro dan  $a$  adalah luas molekul zat warna. Jika  $a$  untuk BM diperkirakan sebesar 120 Å<sup>2</sup> (Potgieter 1991) dan  $q_m$  sebesar 1,31 x 10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup> maka luas permukaan kitosan hasil isolasi diperkirakan sebesar 9,48 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

## SIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa kadar kitosan dalam kulit kepiting rajungan sebesar 22,66% dan derajat deasetilasi sebesar 65,47% serta dapat dimanfaatkan sebagai adsorben biru metilena dari larutan dengan persen adsorpsi rata-rata sebesar 51,95%. Selain itu, isoterm adsorpsi

yang diikuti adalah isoterm Langmuir dengan koefisien determinasi ( $r^2$ ) 98,47%, tetapan kesetimbangan adsorpsi sebesar 3,12 x 10<sup>-2</sup> l mg<sup>-1</sup> dan kapasitas serapan maksimumnya adalah 4,20 mg g<sup>-1</sup>.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Instrumen, FMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung yang telah mengukur FTIR dan kepada J. Ralahalo yang telah membantu dalam penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W. 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5<sup>th</sup> Edition. New York: A Wiley-Interscience Publ.
- Alzaydien, A.S. 2009. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian tripoli. *Am J Environ Sci* **5**(3): 197-208.
- Annadurai, G., Sheeja, R.Y., Balan, M.S., Murugesan, T & Srinivasamoorthy, V.R. 1999. Factorial design of experiments in the determination of adsorption equilibrium constants for basic methylene blue using biopolymer. *Bioprocess & Biosystems Eng* **20**: 37-43.
- Austin, P.R., Brine, C.J.I., Castle, J.E & Zikakis, J.P. 1981. Chitin: new facets of research. *Science* **212**: 749-753.
- Bhattacharya, K.G & Sharma, A. 2005. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes Pigm* **65**: 51-59.
- Cahyaningrum, S.E & Amaria. 2005. Utilization of *Penaus monodon* shrimp shell waste as adsorbent of cadmium (II) in water medium. *Indo J Chem* **5**: 130-134.
- Cengiz, S & Cavaz, L. 2008. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *Cylindracea*. *Bioresour. Technol* **99**: 2357-2363.
- Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol* **97**: 1061-1085.
- Crini, G & Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog Polym Sci* **33**: 399-447.
- Crini, G., Martel, B & Torri, G. 2008. Adsorption of C.I. basic blue 9 on chitosan-based materials. *Int. J Environ Pollut* **34**: 451-465.
- Darjito & Purwonugroho, D & Nisa, S.N. 2006. Study on adsorption of Cd(II) by chitosan-alumina. *Indo J Chem* **6**: 238-244.
- Dinas Perikanan & Kelautan Propinsi Maluku. 2007. *Buku Tahunan Statistika Perikanan Propinsi Maluku Tahun 2007*. Ambon: Dinas Perikanan dan Kelautan Propinsi Maluku.
- Figueiredo, S.A., Boaventure, R.A & Loureiro, J.M. 2000. Color removal with natural adsorbents: Modeling, simulation and experimental. *Separation & Purification Techno* **20**: 129-141.
- Fransina, E.G & Tanasale, M.F.J.D.P. 2007. Studi kinetika adsorpsi biru metilena pada kitin dan kitosan. *J Sains MIPA* **13**: 171-176.
- Gürses, A., Karaca, S. Dogar, C., Bayrak, R., Acikyildiz, M & Yalcin, M. 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *J Colloid Int Sci* **269**: 310-314.
- Handayani, N. 2003. Adsorpsi zat warna tartrazine pada khitosan. *Skripsi Sarjana*. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin.
- Kannan, N & Sundaram, M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes Pigm* **51**: 25-40.

- Khan, T.A., Peh, K.K & Ching, H.S.** 2002. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. *J Pharm Pharmaceut Sci* **5**: 205-212.
- Kim, S.B & Lee, J.H.** 2002. Removal of anionic dyes by acid-treated chitin. *Hwahak Konghak* **40(5)**: 635-639.
- Longhinotti, E., Pozza, F. Furlan, L., de Sanchez, M.N.M., Klug, M., Laranjeira, M.C.M & Favere, V.T.** 1998. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *J Braz Chem Soc* **9**: 435-440.
- Lynam, M.M., Kilduff, J.E & Weber, W.J.Jr.** 1995. Adsorption of p-nitrophenol from dilute aqueous solution. *J Chem Educ* **72**: 80-84.
- Mathur, N.K & Narang, C.K.** 1990. Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals. *J Chem Educ* **67**: 938-942.
- Monvisade, P & Siriphannon, P.** 2009. Chitosan intercalated montmorillonite: preparation, characterization and cationic dye adsorption. *Appl Clay Sci* **42**: 427-431.
- No, H.K., Meyers, S.P & Lee, K.S.** 1989. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. *J Agric Food Chem* **37**: 575-579.
- No, H.K & Meyers, S.P.** 1997. Preparation of chitin and chitosan, dalam R.A.A. Muzzarelli dan M.G. Peter, *Chitin Handbook*, European Chitin Society, 475-489.
- Potgieter, J.H.** 1991. Adsorption of methylene blue on activated carbon: an experiment illustrating both the Langmuir and Freundlich isotherms. *J Chem Educ* **68**: 349-350.
- Purwantiningsih.** 1993. Isolasi kitin dan senyawaan kimia dari limbah udang windu (*Penaeus monodon*). *Buletin Kimia* **8**: 1-13.
- Rahman, I.A & Saad, B.** 2003. Utilization of guava seeds as a source of activated carbon for removal of methylene blue from aqueous solution. *Malaysian J Chem* **5**: 8-14.
- Santosa, S.J., Narsito & Lesbani, A.** 2006. Sorption-desorption mechanism of Zn (II) and Cd (II) on chitin. *Indo J Chem* **6**: 47-51.
- Sastrohamidjojo, H.** 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Yogyakarta: Liberty.
- Sugita, P., Wukirsari, T., Sjahriza, A & Wahyono, D.** 2009. *Kitosan: Sumber Biomaterial Masa Depan*. Bogor: Penerbit IPB Press.
- Tanasale, M.F.J.D.P., Killay, A & Saily, M.** 2006. Kitosan dari limbah udang windu (*Penaeus monodon*) sebagai adsorben fenol. *J Alchemy* **5**: 23-30.
- Wang, L., Zhang, J & Wang, A.** 2008. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloid Surfaces A* **322**: 47-53.
- Weng, C.H & Pan, Y.F.** 2006. Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash. *Colloid Surfaces A* **274**: 154-162.
- Williams, D.H & Fleming, I.** 1998. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition. London: McGraw-Hill.
- Zheng, S., Yang, Z., Jo, D.H & Park, Y.H.** 2004. Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Res* **38**: 2314-2321.