

PEMBUATAN BIOADSORBEN IIC-Zn DARI KULIT UDANG ASAL TELUK BINTUNI

Susilowati¹, Evelina Somar¹, Sutarno²

¹Staf Pengajar – Jurusan Kimia – Universitas Papua Manokwari

²Staf Pengajar – Jurusan Kimia – Universitas Gadjah Mada

Keywords :

Chitin
Chitosan
Deacetylatio
Glutaraldehide

Abstract :

The synthesis of Imprinted Ionic Chitosan - Zink (IIC-Zn) has been Reported. Chitosan for IIC-Zn was prepared by deacetylating chitin isolated from shrimp shells. Complexing chitosan using metal ion Zn(II) 3000 mg/L in acetic acid solution, then cross-linked with glutaraldehyde and metal ion precursor desorbed with Na₂EDTA. The solid synthesis result was identified its functional group with FTIR and its degree of deacetylation was also calculated.

The results showed that degree of deacetylation of chitosan from Bintuni shrimp shells was 77%. Transformation of chitosan becomes IIC-Zn seen in the shift peak at 3448.72 cm⁻¹ on chitosan be 3417.86 cm⁻¹ at IIC-Zn , indicating the involvement of -OH and -NH₂ on the binding of metal ions Zn

1. PENDAHULUAN

Papua Barat memiliki kekayaan sumber daya kelautan dan perikanan yang sangat melimpah. Laut yang luas memberikan hasil yang dapat mensejahterakan kehidupan masyarakat. Salah satu hasil laut tersebut adalah udang. Penghasil udang terbesar di kabupaten Papua Barat adalah kabupaten Teluk Bintuni. Pemanfaatan sumber daya tersebut telah mulai dilakukan dengan adanya industri pembekuan udang. Komoditas udang beku tersebut merupakan pengembangan ekonomi lokal yang produksinya rata-rata sebesar 28 ton/tahun (Anonim,1994). Pengolahan udang hasil tangkapan menjadi udang siap jual akan menghasilkan limbah kulit udang yang tidak dipergunakan. Bagian-bagian dari udang yang tidak terpakai adalah kulit bagian kepala dan ekor. Limbah yang dihasilkan dari proses pembekuan udang dan pengalengan udang berkisar antara 30% - 60% dari berat udang. Dengan demikian jumlah bagian yang terbuang dari usaha pengolahan udang cukup tinggi. Limbah kulit udang mengandung konstituen utama yang terdiri dari protein, kalsium karbonat, khitin, pigmen, abu, dan lainlain (Anonim, 1994). Limbah udang ini bila tidak segera dimanfaatkan akan menimbulkan masalah baru. Kulit udang tersebut akan menumpuk dan akan mengotori lingkungan. Namun hingga saat ini belum ada pengolahan terhadap limbah udang tersebut. Limbah udang tersebut biasanya dibuang ke laut atau lingkungan. Hal ini apabila dilakukan terus-menerus akan menimbulkan akibat negatif bagi lingkungan. Limbah udang yang berupa kulit, ekor dan kepala dapat dimanfaatkan untuk pembuatan adsorben biomaterial untuk menangani masalah pencemaran lingkungan terutama pencemaran oleh logam berat yang saat ini memerlukan suatu metode yang tepat guna.

Kitin yang berasal dari limbah udang tersebut merupakan satu material alternatif yang banyak mengandung gugus -OH dan -NH₂. Lebih lanjut kitin dapat mengalami proses deasetilasi menghasilkan kitosan. Pemilihan kitosan sebagai biomaterial adsorben didasarkan pada kemudahannya untuk disintesis dalam jumlah banyak dan bahan bakunya sendiri mudah didapatkan. Kekurangan kitosan yakni tidak mampu mengadsorpsi logam pada pH yang rendah, hal ini disebabkan karena situs aktif dari kitosan (-NH₂) mengalami protonasi menjadi (-NH₃⁺), juga kemampuannya mudah dipengaruhi oleh anion-anion dalam perairan. Kelemahan dari kitosan tersebut memberikan jalan pintas guna mengurangi atau bahkan menutupi situs aktifnya dengan cara memodifikasinya. Telah banyak adsorben dimodifikasi guna mengoptimalkan kemampuan adsorpsinya terhadap logam-logam tertentu. Salah satu modifikasinya adalah dengan menggunakan reagen pengikat silang dan pencetakan ion logam ke dalam matriks kitosan. Berkaitan dengan hal tersebut, maka dalam penelitian ini kitosan dimodifikasi secara kimia dan fisika. Adsorben yang telah dimodifikasi dengan jalan dicetak ionic oleh logam Seng dan Ni dan diikat silang menggunakan glutaraldehid.

1.1 Kitin dan Kitosan

Kitin merupakan senyawa polisakarida yang melimpah dijumpai di alam. Pada tahun 1811 Braconnot, seorang ahli tumbuh-tumbuhan asal Prancis pertama kali mengisolasi kitin yang berasal dari jaringan jamur dan diberi nama "fungine". Bahan yang serupa juga diisolasi oleh Odier yang berasal dari insect exoskeleton, dan

diberi nama “chitine” (Hudson, 2008). Kitin dan kitosan merupakan polimerturunan glukosamin, ditemukan di dalam dinding sel jamur dan mikroorganisme (Muzzarelli dalam Kabawe, et al., 2008).

Pada kulit udang terdapat berbagai komponen yang bertindak sebagai penyusun kulit udang tersebut. Salah satu komponen penyusun kulit udang tersebut adalah kitin.

Unit primer pada polimer kitin adalah 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glukosa. Kitosan merupakan biopolimer yang diperoleh dari proses deasetilasi kitin dan dikenal sebagai β -(1-4)-2-amino-2-deoksi-D-glukosa dan merupakan biopolimer yang melimpah dengan urutan kedua di alam setelah selulosa. Kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin (Majeti and Kumar, 2000), merupakan polisakarida alam yang bermuatan positif dengan nilai pKa sekitar 6,3–7,3 dan telah dimanfaatkan untuk berbagai keperluan dalam bidang perawatan kesehatan (Muzzarelli, 1986 ; Kurita, 1998), pengolahan air dan limbah (Peter, 1995; Cheung et al., 2003; Guibal, 2004), produk makanan dan minuman (Shahidi et al., 1999; Agullo et al., 2003), anti oksidan (Sun et al., 2003), sensor gas CO₂ terlarut (Ahmad dan Shahidan, 2003) membran pemisahan (Aokia et al., 2003), imobilisasi (Somashekar and Joseph, 1996), dan penghambat pertumbuhan bakteri karena dapat menekan proses metabolisme dari bakteri (Be'gin and Calsteren, 1999; Liu et al., 2001; Majeti and Kumar, 2000; No et al., 2002; Chen et al., 2002; Kumar et al., 2004; Kenawy et al., 2005). Kitosan memiliki sifat non-toksik, biodegradable, dan biocompatible. Sifat ini sangat dipengaruhi oleh derajat deasetilasi, berat molekul, distribusi gugus asetil, viskositas dan konformasi rantai polimer (Aranaz et al., 2009). Kitosan dapat larut dalam asam lemah seperti asam asetat dan asam format. Proses deasetilasi untuk menghilangkan gugus asetil dalam transformasi kitin menjadi kitosan sangat sukar dicapai secara sempurna, oleh karena itu diperlukan perlakuan dengan alkali secara berulang-ulang. Kelarutan kitosan dalam asam lemah dapat terjadi pada kondisi derajat deasetilasi (DD) =60%.

1.2 Modifikasi kitosan

Studi terhadap kitosan telah banyak dilakukan baik dalam bentuk serpih, butiran, membran, maupun gel. Kemampuan kitosan yang dapat diterapkan dalam berbagai bidang industri modern, seperti farmasi, biokimia, kosmetika, industri pangan, dan industri tekstil mendorong untuk terus dikembangkannya berbagai penelitian yang menggunakan kitosan, termasuk melakukan modifikasi kimia atau fisik dari kitosan. Modifikasi kimia menghasilkan perbaikan stabilitas kitosan melalui fungsionalisasi gugus fungsi yang ada, perbaikan ukuran pori kitosan dengan menggunakan senyawa porogen, dan dapat menaikkan kapasitas adsorpsi kitosan apabila kitosan dipadukan dengan polimer lain

Kitosan memiliki tiga sisi aktif yaitu gugus hidroksi primer (C-6) dan sekunder (C-3) yang berulang dan gugus amino (C-2) pada masing-masing unit. Masing-masing gugus aktif ini dapat dimodifikasi secara kimia dengan tujuan memberikan perubahan terhadap sifat fisik dan kelarutan dari kitosan (Faouda, 2005). Gugus amina ($-NH_2$) lebih reaktif daripada gugus $-OH$, sehingga diperlukan upaya untuk menjaga agar gugus amina tetap berada pada kitosan. Modifikasi kitosan secara kimia dapat berupa pencangkokan (grafting), imobilisasi, ikatan silang (crosslinking), dan pencetakan (imprinting) (Li et al., 2008). Modifikasi fisika-kimia dikembangkan untuk meningkatkan stabilitas kimia kitosan dalam medium asam, resistensi biokimia dan degradasi mikrobiologi (Wan Ngah dan K.H. Liang, 1999).

Penggunaan glutaraldehid sebagai agen pengikat silang pada umumnya dipilih karena preparasinya relatif cepat dan biayanya murah (Schiffman dan Schauer, 2007). Kitosan terikat silang dengan glutaraldehid terjadi melalui Reaksi Schiff's base antara ujung aldehid sebagai agen pengikat silang dan amina dari kitosan untuk membentuk gugus fungsi imine. Kitosan yang terikat silang akan mengurangi fleksibilitas rantai dan gugus amina ($-NH_2$) karena dipakai untuk berikatan silang dengan agen pengikat silang sehingga berdampak terhadap pengurangan kapasitas adsorpsi kitosan (Wan Ngah et al., 2002). Untuk tetap mempertahankan kapasitas adsorpsi, selektifitas dan resistensi kitosan terhadap asam maka dilakukan teknik pencetakan ion (ion imprinting), pencetakan molekul (molecular imprinting) terhadap kitosan yang terikat silang (Crosslinked chitosan).

Penelitian mengenai ionik imprinted chitosan (IIC) telah dilakukan oleh Tianwei et al., dengan epiklorohidrin dan etilen glikol diglisidil eter (EGDE) sebagai agen pengikat silang (2001) yang berhasil meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektifitas kitosan resin terikat silang yang dicetak dengan ion logam Cu(II) kapasitas adsorpsinya meningkat sebesar 72,4 mg/g adsorben dibandingkan dengan kitosan resin tanpa pencetakan ion yaitu 39,6 mg/g adsorben (konsentrasi awal Cu(II) 1000 mg/L), kitosan resin tercetak ionik Ni(II), kapasitas adsorpsinya meningkat sebesar 50,9 mg/g adsorben dibandingkan dengan kitosan resin tanpa pencetakan ion yaitu 25,9 mg/g adsorben (konsentrasi awal Ni(II) 1000 mg/L), dan resin terikat silang yang dicetak dengan ion logam Zn(II) kapasitas adsorpsinya meningkat sebesar 46,5 mg/g adsorben dibandingkan dengan kitosan resin tanpa pencetakan ion yaitu 16,2 mg/g adsorben (konsentrasi awal Cu(II) 1000 mg/L). Sedangkan selektifitas kitosan resin yang dicetak ion logam Ni(II) terhadap logam Cr^{6+} (CrO_4^{2-}) meningkat dari 0,49 sebelum pencetakan ion Ni(II) menjadi 0,93 setelah pencetakan ion Ni(II). Pada tahun 1982 Muzzarelli dan Tanfani dalam Varma et al. (2004) melakukan sintesis N-karboksibenzil kitosan. Selanjutnya pada tahun 1988, Muzzarelli kembali melakukan sintesis karboksimetil dari kitin dan kitosan. Varma et al. (2004) ikut memberikan gambaran mengenai berbagai modifikasi yang telah dilakukan terhadap kitosan diantaranya kitosan

N-benzil disulfonat, kitosan N-benzil monosulfonat, merkaptto kitosan, thiirane kitosan, kitosan fosfat, salisilaldehida kitosan, thienyl metil kitosan dan metil tiopropilkitosan. Pada tahun-tahun berikutnya, karboksimetil kitosan kembali dikembangkan diantaranya oleh Abreu dan Campana (2005) dengan melakukan preparasi dan karakterisasi karboksimetil kitosan. Sun dan Wang (2006) juga mengembangkan karboksimetil kitosan dengan melakukan sintesis N,Okarboksimetil kitosan. Ngah et al. (2004) melakukan modifikasi kitosan dengan menggunakan PVA. Arrascue et al. (2003) telah melakukan modifikasi kitosan dengan crosslink dan grafting dengan ikatan sulfur dan diaplikasikan untuk adsorpsi emas pada kondisi asam. Tahun 2005, Silva et al., melakukan hibridisasi nanostruktur siloksan dengan kitosan. Pengembangan yang lain juga dilakukan oleh Bratskaya et al. (2009) yang melakukan penelitian dengan sintesis dan aplikasi – N-karboksietil kitosan untuk menghilangkan logam berat. Mengikuti Arrascue et al. (2003) Kannamba et al. (2010) berhasil menghasilkan modifikasi kitosan berupa epiklorin crosslink kanthat kitosan (ECXCs). Modifikasi kitosan di atas sebagian besar dikembangkan dengan tujuan menghasilkan adsorben untuk proses adsorpsi terhadap logam berat, diantaranya: Ngah et al. (2004) memberikan informasi bahwa kapasitas adsorpsi Cu(II) sebesar 47 mg/g untuk kitosan/PVA, Huang et al. (1996) memberikan hasil penelitian berupa kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi berbagai logam diantaranya Cu (265 μ mol/g), Cd (76 μ mol/g), Ni (41 μ mol/g), Pb (79 μ mol/g), dan Hg (257 μ mol/g). Kannamba et al. (2010) mendapatkan hasil berupa kapasitas adsorpsi 43,47 mg/g untuk logam berat Cu(II). Sun dan Wang, (2006) memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 162,5 mg/g untuk logam Cu(II), Erosa et al. (2001) dapat mengadsorpsi ion logam berat berupa Cd dengan kapasitas 150 mg/g. Untuk logam mulia (emas) pernah diteliti oleh Arrascue et al. (2003) dengan kemampuan kapasitas 600 mg/g sedangkan untuk Ngah dan Liang (1999) yang mengadsorpsi logam Au menggunakan N-karboksimetil kitosan besar kapasitas 33,90 mg/g sedangkan kemampuan kitosan tanpa modifikasi sebesar 30,95 mg/g.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan antara lain : peralatan gelas ayakan 100 mesh, oven (Digitheat), neraca analitik, hotplate (Thermolyne Cimarec), pompa vakum dan penyaring Buchner, spektrofotometer inframerah Fourier-Transform (FTIR, Shimadzu Prestige-21),

Bahan : Cangkang udang yang dipakai untuk isolasi kitin diperoleh dari perairan disekitar Bintuni, Papua Barat. Bahan kimia yang digunakan dari merk dengan kualitas p.a, antara lain adalah NaOH, HCl pekat 37%, NaOCl 4% (v/v), etanol, Glutaraldehyde, Na₂EDTA, akuabidest, kertas saring Whatman 42, indikator pH universal.

2.2 Metode Penelitian

2.2.1 Isolasi Kitin dan kitosan dari Limbah Udang

Kitosan dibuat dengan metode No, et al., (1989) Kitin dibuat meliputi tahap deproteinasi, demineralisasi dan tahap dekolerasi. Cangkang udang yang telah dikeringkan, dihaluskan dengan menggunakan blender, dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Deproteinasi dilakukan dengan merefluks 100 g cangkang udang yang telah halus dengan 3,5% (b/v) NaOH dengan perbandingan 1:10 (b/v) selama 2 jam pada suhu 65°C. Hasilnya didinginkan hingga suhu kamar, kemudian dicuci dengan akuades hingga netral. Serbuk udang hasil deproteinasi, didemineralisasi menggunakan 1M HCl dengan perbandingan 1:15 (b/v) menggunakan gelas beker dan pengaduk magnet selama 60 menit pada suhu kamar, serbuk hasil demineralisasi dicuci dengan akuades hingga netral yang kemudian disaring. Hasil pencucian dikeringkan dengan oven pada suhu 60oC hingga beratnya konstan. Serbuk udang hasil demineralisasi, didepigmentasi menggunakan 4% NaOCl dengan perbandingan 1:10 (b/v) menggunakan gelas beker dan pengaduk magnet selama 30 menit pada suhu kamar, serbuk hasil dekolerasi dicuci dengan akuades hingga netral yang kemudian disaring. Hasil pencucian dikeringkan dengan oven pada suhu 60oC hingga beratnya konstan. Preparasi kitosan dalam penelitian ini dilakukan secara kimiawi. yaitu serbuk kitin direfluks dengan 200 mL larutan NaOH pada suhu 120oC selama 60 menit. Serbuk hasil deasetilasi dicuci dengan akuades hingga netral, kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 42. Hasil penyaringan dikeringkan dalam oven pada suhu 60oC selama 24 jam, menghasilkan kitosan. Kitosan kemudian dikarakterisasi gugus fungsionalnya dan ditentukan derajat deasetilasinya menggunakan spektrofotometer infra merah.

2.2.2 Pembuatan kitosan tercetak ionik Seng

Prosedur pembuatan Kitosan Tercetak Ionik seng (IIC-Zn) berdasarkan metode Chen et al. (2009) dan dilakukan beberapa modifikasi. Prosedurnya adalah :

Masing-masing sebanyak 0,5 g logam ZnCl₂.2H₂O dilarutkan ke dalam 50 mL larutan CH₃COOH 2,5%. Kemudian sebanyak 1 gram kitosan dilarutkan ke dalam 50 mL larutan ion Zn(II) 3000 mg/L kemudian diaduk sampai terbentuk gel homogen dan didiamkan selama 24 jam. Gel diteteskan melalui syring spuit ke dalam 50 mL larutan NaOH 0,2 M yang ditambahkan 1 mL etanol, kemudian diaduk selama 1 jam sehingga terbentuk butiran-butiran. Butiran-butiran tersebut disaring dan filtrat ditampung untuk analisis logam dengan AAS. Butiran-butiran dimasukan ke dalam 50 mL larutan glutaraldehid 5%, kemudian diaduk selama 6 jam, larutan disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan akuades hingga netral. Residu yang dihasilkan didesorpsi

dengan 50 mL larutan asam Na_2EDTA 0,1 M, kemudian diaduk selama 3 jam, campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42. Filtrat ditampung untuk analisis logam dengan AAS. Residu yang dihasilkan di aktivasi dengan 50 mL larutan NaOH 0,2 M, diaduk selama 1 jam, disaring, dan residu dicuci dengan akuades hingga netral. Hasil pencucian dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C sampai massanya konstan kemudian digerus dan diayak dengan ukuran 80 mesh. Hasil yang diperoleh dinamakan adsorben IIC-Zn

2.2.3. Uji stabilitas

Padatan kitosan dan IIC-Zn diuji stabilitasnya dengan memasukan masing-masing 20 mg sampel ke dalam 20 ml asam asetat dengan variasi pH 2, 3 dan 4. Larutan diaduk selama 12 jam, kemudian disaring. Residu yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C sampai massanya konstan, kemudian ditimbang dan dihitung persentase material yang tidak terlarut.

2.2.4 Karakterisasi serbuk Kitin, kitosan, IIC-Zn dengan spektrofotometer inframerah

Gugus-gugus fungsional pada padatan kitin, kitosan dan IIC-Zn dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FTIR (Shimadzu FTIR-Prestige 21, Jepang). Pada rentang bilangan gelombang 4000 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} .

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

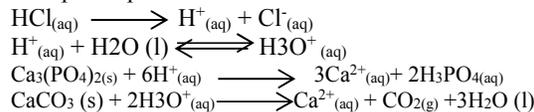
3.1 Isolasi Kitin

Sintesis kitosan dari cangkang udang dilakukan melalui beberapa tahapan yakni proses isolasi kitin meliputi deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan proses deasetilasi untuk transformasi kitin menjadi kitosan.

Proses deproteinasi bertujuan untuk menghilangkan sisa protein dan lemak dari cangkang udang. Efektivitas proses deproteinase bergantung kepada konsentrasi NaOH , Suhu dan waktu (Karmas, 2001). Proses Deproteinase dilakukan dengan menggunakan NaOH 3,5% (b/v) dan dengan metode reflux menggunakan n suhu 65°C selama 2 jam sambil terus diaduk. Berikut adalah gambar proses deproteinase cangkang udang.

Setelah proses deproteinase, selanjutnya dilakukan tahap demineralisasi yang bertujuan untuk menghilangkan garam-garam kalsium (Ca) seperti kalsium karbonat (CaCO_3) dan kalsium fosfat $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ yang berada dalam jumlah minor. Pada tahap dimeneralisasi ini ditandai dengan terbentuknya gas karbondioksida berupa gelembung-gelembung gas pada saat HCl ditambahkan.

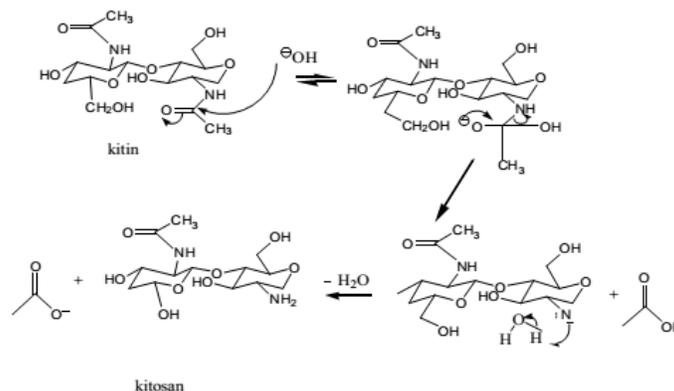
Untuk menghilangkan sisa asam pada larutan, maka dilakukan pencucian hingga netral. Gambar berikut merupakan proses demineralisasi



Tahap akhir untuk isolasi kitin adalah depigmentasi menggunakan NaOCl 4% (v/v). Pada tahap ini penggunaan NaOCl adalah (1:15), hal ini dimaksudkan agar NaOCl dapat benar-benar efektif menghilangkan pigmen karotenoid asxantin yang terdapat pada serbuk cangkang udang (Gilberg dan Stenberg, 2001).

3.2 Transformasi Kitin menjadi Kitosan

Transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan dengan menggunakan NaOH 50%. Reaksi ini merupakan reaksi hidrolisis amida oleh suatu basa. Kitin bertindak sebagai amida dan NaOH sebagai basanya. Mula-mula terjadi reaksi adisi, dimana gugus $-\text{OH}$ masuk ke dalam gugus NHCOCH_3 kemudian terjadi eliminasi gugus CH_3COO^- sehingga dihasilkan suatu amina yaitu kitosan. Mekanisme hidrolisis dari kitin menjadi kitosan melibatkan reaksi adisi dan eliminasi dan disajikan pada Gambar 3.1 berikut ini



Gambar 3.1. Mekanisme deasetilasi kitin (Champagne, 2008)

Rendemen hasil dari isolasi kitin hingga deasetilasi adalah sebagai berikut:

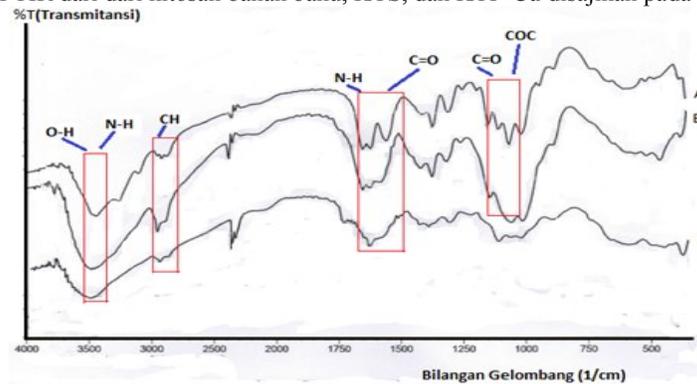
Tabel 3.1 Rendemen Hasil Isolasi Kitin dan Transformasi Kitin menjadi Kitosan.

Proses	Rendemen pada berbagai tahap (%)	Rendemen Awal hingga Akhir (%)
Demineralisasi	55,650	32.330
Depigmentasi	88.403	
Deasetilasi	83.648	

Dari tabel 3.1 dapat diketahui bahwa cangkang udang memiliki kandungan protein yang cukup besar sehingga pada proses deproteinasi dapat menghilangkan masa awal sampai dengan 60 persen sehingga rendemen berkisar pada 60 – 70 persen. Protein terikat secara fisik dan secara kimiawi dengan ikatan kovalen, sehingga butuh proses deproteinase menggunakan larutan NaOH untuk memutuskan ikatan antara protein dengan kitin. Pada proses Proses demineralisasi, depigmentase dan deasetilasi juga terjadi kehilangan masa, sehingga rendemen (kitosan) adalah 32.330 % dari berat cangkang kering.

3.3 Karakterisasi Kitin, Kitosan dan IIC Zn

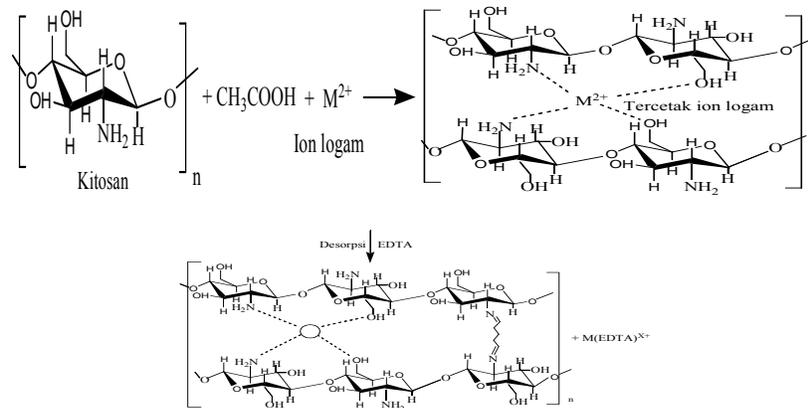
Isolasi Kitin, Ekstraksi Kitosan dan sintesis IIC-Zn telah berhasil dilakukan dengan melihat hasil analisis FTIR. Pola serapan FTIR dari dari kitosan bahan baku, KTS, dan KTI -Cu disajikan pada Gambar 3.2



Gambar 3.2. Spektra FTIR pada Kitin (A), Kitosan (B), dan IIC Zn (C)

Spektra kitin dan kitosan pada gambar 3.1 dapat menjelaskan bahwa keduanya memiliki serapan yang khas, terdapat pita serapan pada 3448,72 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur O-H. Pita serapan pada 3109,25 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur dari gugus -NH asetamida(-NHCOCH₃) pada kitin. Pita serapan 2893,22 cm⁻¹ pada kitin dan 2924 cm⁻¹ pada kitosan menunjukkan vibrasi ulur C-H (Silverstein et al.,1991). Pada kitin terdapat serapan yang khas yakni pita serapan pada 1658,72 cm⁻¹ akibat dari rentangan C=O dan menunjukkan adanya amida, dan pada spektra kitosan terlihat ada penurunan terhadap intensitas pita serapan tersebut. Pita serapan pada bilangan gelombang 1067 cm⁻¹ menandakan adanya ikatan C-O polisakarida dan vibrasi ulur dari C-O-C pada cincin glukosamin. Spektra IR pada Gambar digunakan untuk menentukan derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh sebesar 77 %. Transformasi kitosan menjadi IIC-Zn dapat dijelaskan bahwa pada gambar menunjukkan pergeseran puncak pada daerah 3448.72 cm⁻¹ pada kitosan menjadi 3417.86 cm⁻¹. mengindikasikan keterlibatan gugus -OH dan -NH₂ pada pengikatan ion logam Zn. Pergeseran bilangan gelombang ini diduga, disebabkan oleh terbentuknya ikatan antara gugus aldehid pada glutaraldehid dengan gugus amina pada kitosan, sehingga tumpang tindih dengan gugus -OH stretching pada bilangan gelombang 3425,58 cm⁻¹ dan pada 3387,00 cm⁻¹ Munculnya pita serapan baru pada bilangan gelombang 2931,80– 2877,79 cm⁻¹ dan bergesernya pita serapan pada bilangan gelombang 1381,03–1319,31 cm⁻¹, semakin menguatkan dugaan terbentuknya IIC-Zn. Pita serapan pada bilangan gelombang 2924,09–2862,36 cm⁻¹ merupakan gugus -C-H stretching yang berasal dari gugus metilen glutaraldehid, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang 1381,03 – 1319,31 cm⁻¹ merupakan vibrasi bending dari -C-H (Cui et al., 2008 dan Chen et al., 2009). Terjadi penurunan serapan pada 1658,78 cm⁻¹ dari kitosan ke IIC-Zn menjadi 1635.64 cm⁻¹ setelah diberikan Na-EDTA, dan ini adalah serapan dari vibrasi -NH₂ bending.

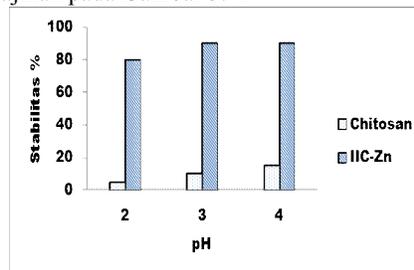
Mekanisme reaksi preparasi KTI Zn, ditunjukkan pada Gambar 3.3 (Chen et al., 2009 dan dimodifikasi sesuai hasil penelitian ini).



Gambar 3.3. Mekanisme reaksi preparasi KTI-Zn (Chen et al., 2009)

3.4 Stabilitas Adsorben.

Adsorben hasil sintesis dikatakan stabil secara kimia apabila persentase berat material terlarut dalam asam sangat kecil, sebagaimana yang disajikan pada Gambar 3. 4



Gambar 3.4. Persentase stabilitas Kitosan dan IIC-Zn

Dari Gambar 3.4 terlihat bahwa, stabilitas adsorben dalam asam meningkat seiring dengan meningkatnya pH. Adanya gugus amina dan gugus hidroksil bebas pada kitosan yang bersifat hidrofilik tinggi menyebabkan kitosan bahan mudah larut dalam asam. Hal ini menyebabkan persentase stabilitas kitosan semakin kecil dengan turunnya pH. Modifikasi kitosan. Modifikasi kitosan menjadi IIC-Zn semakin meningkatkan stabilitas kimia turunan kitosan dengan adanya kaitan silang dengan menggunakan glutaraldehyde.

4. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Berdasarkan spektra FTIR maka dapat disimpulkan bahwa isolasi Kitin, Ekstraksi Kitosan dan pembuatan bioadsorben IIC-Zn telah berhasil dilakukan.
2. Rendemen yang dihasilkan pada proses ekstraksi kitosan dari udang yang berasal dari Bimtuni sebesar 32,330%
3. Derajat deasetilasi kitosan dari kulit udang yang berasal dari Bintuni adalah 77%
4. Stabilitas Kitosan akan semakin meningkat dengan adanya modifikasi secara kimia khususnya dengan metode Ikatan silang menggunakan glutaraldehyde dan imprinting ionik.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih kepada Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Nasional yang telah membiayai penelitian ini melalui hibah pekerti.

5. DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 1994. Pengolahan dan pemanfaatan limbah hasil perairan seri I. Dirjen Perikanan. Jakarta
- Aranaz, I., Mengibar, M., Harris, R., Panos, I., Miralles, B., Acosta, N., Galed, G., and Heras, A., 2009. *Functional Characterization of Chitin and Chitosan*. *Current Chem Bio*, 3, 203-230.
- Beppu, M. M., Vieira, R. S., Aimoli, C. G., Santana, C.C., 2007, *Crosslinking of Chitosan Membranes Using Glutaraldehyde: Effect on Ion Permeability and Water Absorption*, *J. of Memb. Sci.*, 301, 126-130.
- Birlik, E., Ersoz, A., Denizli, A., Sayb, R., (2006), *Preconcentration of Copper Using Double-Imprinted Polymer via Solid Phase Extraction*, *Anal.Chim. Act*, 565, 145-151.

- Cervera, M.F., Heinamaki, J., Rasnen, M., Maunu, S.L., Karjalainen, M., Acosta, O.M.N., Colarte, A.I., and Yliruusi, J., 2004, *Solid State Characterization of Chitosan Derived from Lobster Chitin*, J. Carbohydr. Polym., 58, 401-408.
- Champagne, L. M., 2008, *The Synthesis of Water Soluble N-Acyl Chitosan Derivatives for Characterization As Bacterial Agent*, Disertasi, Department Of Chemistry, Louisiana State University, Louisiana.
- Chen, A. H., Liu, S. C., Yuan, C. Y., Yun, C. C., 2008, *Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous Solution on the Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin*, J. of Hazard. Mater., 154, 184-19.
- Chen, A., Yang, C. Y., Chen, C. Y., Chen, C. W., 2009, *The Chemically Crosslinked Metal-Complexed Chitosans for Comparative Adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions in Aqueous Medium*, J. of Hazard. Mater., 163, 1068-1075.
- Coelho, T. C., Laus, R., Mangrich, A. S., Favere, V. T. D., Laranjerira, M. C. M., 2007, *Effect of Heparin Coating Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan Microspheres on the Adsorption of Copper (II) Ions*, React. J. Funct. Polym., 67, 468-475.
- Crini, G., 2005, *Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment*, Prog. Polym. Sci., 30, 38-70.
- Cui, Z., Xiang, Y., Si, J., Yang, M., Zhang, Q., Zhang, T., 2008, *Ionic Interactions Between Sulfuric Acid and Chitosan Membranes*, J. Carbohydr. Polym., xxx, xxx-xxx.
- Debbaudt A. L., Ferreira, M. L., Gschaidner, M. E., 2004, *Theoretical and Experimental Study of M²⁺ Adsorption on Biopolymers*. III. Comparative Kinetic Pattern of Pb, Hg and Cd, J. Carbohydr. Polymers, 56, 321-332.
- Guibal, E., Ruiz, M., Vincent, T., Sastre. A., Mendoza, R.N., 1999, *Platinum and Palladium Sorption on Chitosan Derivatives*, Int. J. Biol. Macromol., 24, 1-38.
- Guo, G. T., Xia, Y. Q., Hoa, G. J., Zhanga, B. H., Fu, Z. Y., He, B. L., Kennedy, J. F., 2005, *Chemically Modified Chitosan Beads as Matrices for Adsorptive Separation of Proteins by Molecularly Imprinted Polymer*, J. Carbohydr. Polym., 62, 214-221.