



Pembuatan Kitosan dari Limbah Cangkang Kepiting untuk Mengolah Limbah Cair Tahu

Ella Soviana V*, Muhammad Irfan, dan Siswanti

Program Studi Teknik Kimia, FTI, UPN "Veteran" Yogyakarta Yogyakarta, Jl. SWK 104 Lingkar Utara,
Condongcatur, Sleman, Yogyakarta 55283.

E-mail: ellssoviana7@gmail.com

Abstract

The production of tofu waste industry still contain high content of chemical oxygen demand (COD) and metal Fe as well as its acidity, so it is assessed can pollute the environment. There are various processes to overcome this, one of which is the addition of coagulants. In this study used chitosan to lower COD levels, metal Fe and increase the pH value. The research was conducted in 3 phases: (i) making chitosan from the waste shell of the crab by deproteination with concentration NaOH 2,28 ; 2,7 ; 3,25 ; 3,75 ; 4,36 N then in demineralization with concentration HCl 0,5 ; 1 ; 1,5 and 2 N. Then in deacetylation with NaOH 50% and analysis kjeldahl method, ash content, and FTIR to determine the quality of chitosan (ii) Mixing chitosan and $Al_2(SO_4)_3$ in Tofu wastewater (iii) test COD, Metal Fe, and pH in Tofu wastewater. The final parameter observed is COD, Metal Fe and pH. The results of the study obtained COD reduction value up to 25,421% and the decrease in the metal content of FE up to 23,23%.

Keywords: Crab shell, Chitosan, COD, Metal Fe, Wastewater

Pendahuluan

Data produksi kepiting Indonesia pada tahun 2018 mencapai 21.557.303,70 kg (KKP,2019). Hal tersebut memunculkan masalah yaitu meningkatnya jumlah limbah cangkang kepiting yang dihasilkan. Jika cangkang kepiting tidak diolah dengan baik, maka berpotensi untuk menimbulkan pencemaran lingkungan dikarenakan limbah menyebabkan bau busuk dan dapat meningkatkan kadar COD. Di samping itu tahu merupakan bahan makanan yang digemari masyarakat sehingga memunculkan permasalahan menghasilkan banyak limbah akibat proses produksinya. Limbah cair tahu memiliki kandungan kimia organik dengan kadar COD 7.771,3 mg/l dan sifatnya cenderung asam dengan pH 3,9 (pangestika dkk,2018). Limbah tahu juga mengandung kimia anorganik yaitu karbohidrat 0,11%, protein 0,42%, lemak 0,13%, dan besi 4,55% (makiyah, 2013). Sehingga limbah cair industri tahu dapat mencemari perairan apabila langsung dibuang ke badan sungai. Untuk menanggulangi masalah tersebut, maka cangkang kepiting dapat diolah menjadi kitosan.

Kepiting merupakan salah satu jenis *Crustaceae* yang dapat dikategorikan sebagai penghasil kitosan terbesar dibanding *Crustaceae* lainnya. Cangkang Kepiting mengandung protein (15,60% -23,90%), kitin (53,70% -78,40%) dan kalsium karbonat (18,70% - 32,20%), dimana kitin ini dapat dikonversi menjadi kitosan (Focher dkk., 1992). Kitosan memiliki banyak manfaat salah satunya adalah sebagai koagulan. Kitosan memiliki kemampuan sebagai koagulan karena memiliki banyak kandungan nitrogen pada gugus aminanya. Gugus amina dan hidroksil menjadikan kitosan bersifat lebih aktif dan bersifat polikationik (murniarti, 2008) sifat tersebut dimanfaatkan sebagai koagulan. Sehingga dapat memperbaiki kualitas limbah cair tahu yang partikel koloidnya bermuatan negatif. Harapannya hasil penelitian ini akan dipelajari pengaruh kitosan sebagai bahan yang dapat memperbaiki kualitas limbah cair tahu sehingga aman untuk digunakan air sebagai kebutuhan irigasi.

Kitosan

Kitosan merupakan bahan kimia multiguna berbentuk serat dan merupakan kopolimer berbentuk lembaran tipis, berwarna putih atau kuning dan tidak berbau. Kitosan (2-asetamida-deoksi- α -D-glukosa) memiliki gugus amina bebas yang membuat polimer ini bersifat polikationik, sehingga polimer ini potensial untuk diaplikasikan dalam pengolahan limbah, obat-obatan, pengolahan makanan dan bioteknologi. Kitosan dihasilkan dari proses deasetilasi kitin dengan menggunakan alkali kuat. Beberapa penelitian telah menggunakan udang putih, bekicot, bahkan kerang untuk membuat kitosan. Penelitian ini menggunakan bahan baku (*Raw material*) cangkang kepiting dikarenakan kandungan kitinnya tinggi dibandingkan *Crustaceae* lain.



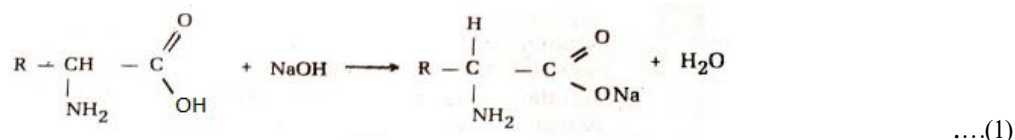
Tabel 1. Standar Kandungan kitosan

Parameter	Standar Protan Laboratory (%)
Kadar air	< 10
Kadar abu	< 2,0
Protein	< 5%
Rendemen	-
Kelarutan dalam asam asetat 2%	Larut
Derajat deasetilasi	> 70

(Dompeipen, 2016)

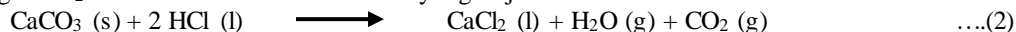
Tahap deproteinasi

Deproteinasi adalah tahap penghilangan protein. Tahap deproteinasi bertujuan untuk memutuskan protein yang terikat pada kitin. Protein yang terdapat pada kitin dapat mempercepat tumbuhnya mikroorganisme pembusuk sehingga membuat kitin menjadi bau. Dengan begitu, tahapan deproteinasi dapat memperpanjang masa simpan kitin. Adanya kandungan protein di dalam cangkang kepiting akan menurunkan kualitas kitin dan kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting (Amalina, 2016). Deproteinasi Biasanya dilakukan dengan menambahkan larutan natrium hidroksida (NaOH), sambil dipanaskan pada suhu yang tidak terlalu tinggi $\pm 60-70^{\circ}\text{C}$. Reaksi deproteinasi yang terjadi:



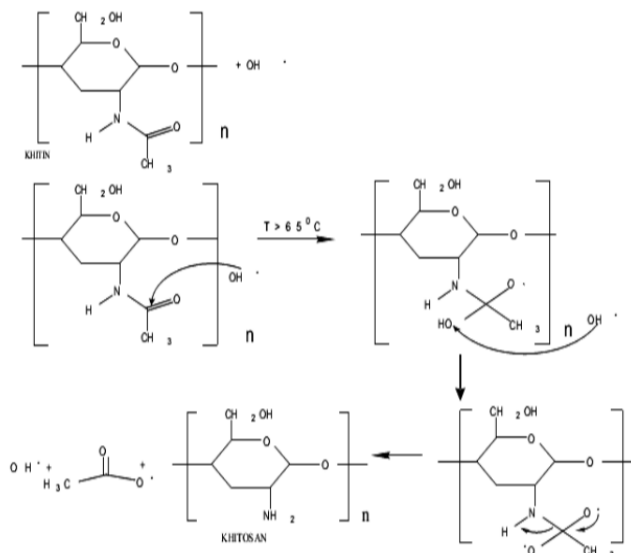
Tahap demineralisasi

Demineralisasi adalah tahap penghilangan mineral. Tahap demineralisasi bertujuan untuk memutuskan mineral-mineral yang ada dalam cangkang kepiting. Kandungan mineral yang terdapat pada cangkang kepiting yang paling besar adalah CaCO_3 (s) (Aulia, Z, 2016). Mineral harus dihilangkan karena mineral akan membentuk pelindung yang menyebabkan kecilnya daya serap apabila dimanfaatkan lebih lanjut. Mineral kalsium dalam cangkang akan berikatan dengan ion klorin dalam asam klorida membentuk garam kalsium klorida. Hasil reaksi tersebut juga menghasilkan hasil samping berupa gas CO_2 dan air. Reaksi demineralisasi yang terjadi:



Tahap Deasetilasi

Deasetilasi bertujuan untuk mengubah kitin menjadi kitosan dengan cara mengubah gugus asetamida ($-\text{NHCOCH}_3$) pada kitin menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$). Gugus asetamida cenderung lebih tahan terhadap degradasi dalam suasana basa. Maka tahap deproteinasi dilakukan dengan menggunakan basa dengan konsentrasi tinggi. Ukuran besarnya penghilangan gugus asetil pada gugus asetamida dikenal dengan istilah derajat deasetilasi (DD). Derajat deasetilasi adalah salah satu karakteristik kimia yang paling penting karena derajat deasetilasi mempengaruhi performa kitosan pada banyak aplikasinya.



Gambar 1. Mekanisme transformasi kitin menjadi kitosan

Limbah Cair Tahu

Limbah cair tahu memiliki kandungan kimia organik dan kimia anorganik. Jika langsung dibuang ke sungai atau danau, maka akan menurunkan daya dukung lingkungan. Sedangkan air sungai yang ada seharusnya bisa memenuhi syarat air irigasi, maka dari itu industri tahu memerlukan suatu pengolahan limbah sehingga limbah cair tahu dapat digunakan untuk air irigasi.

Tabel 2. Kualitas air irigasi

NO	Parameter	baik sekali	baik	Keterangan
1	Ph	6 - 8,5	6 - 8,5	air gambut dapat pH =5
2	COD (mg/l)	50	100	
3	Besi (mg/l)	2	10	tidak toksik untuk tanah gembur

(PP No. 82 Tahun 2001)

Metodologi Penelitian

Cara Kerja

- Persiapan bahan baku (Cangkang kepiting)
 - Proses pengeringan
 - Proses Penggilingan dan pengayakan dengan ukuran 80 mesh
 - Dilakukan analisa kadar protein
- Persiapan limbah tahu
 - Analisa COD, kadar Fe, dan pH
- Pembuatan kitosan
 - Deproteinasi
Serbuk cangkang kepiting direaksikan dengan NaOH 2,28 ; 2,7 ; 3,25 ; 3,72 ; 4,36 N dengan perbandingan 1:10 sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 65°C selama 2 jam. Kemudian padatan disaring, residu dicuci dengan aquades hingga pH netral. Selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C hingga berat konstan. Lalu berat cangkang kepiting hasil deproteinasi ditimbang dan di analisa proteinnya. Kemudian dipilih kadar protein paling optimum untuk di lakukan proses demineralisasi.
 - Demineralisasi
Serbuk cangkang hasil deproteinasi direaksikan dengan HCl 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 N dengan perbandingan 1:15 dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam pada suhu 65°C. Kemudian padatan disaring dan residu dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 110°C hingga berat konstan. Hasil dari endapan ini adalah kitin, lalu kitin ditimbang dan dianalisa kadar abu. Kemudian dipilih kadar abu paling optimum untuk di lakukan proses deasetilasi.
 - Deasetilasi
Serbuk hasil demineralisasi ditambah dengan NaOH 50% dengan perbandingan 1:10. Kemudian direfluks didalam labu leher tiga selama 1 jam pada suhu 140°C. Kemudian hasil *refluks* didinginkan, disaring, lalu dicuci dengan aquades sampai pH netral. Endapan dikeringkan dalam oven sampai berat konstan. Kemudian analisa karakteristik kitosan dengan analisa FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) supaya dapat menentukan derajat deasetilasi.
- Pengolahan limbah tahu
Analisis terhadap limbah tahu meliputi analisa nilai COD, Logam Fe dan pH dari limbah tahu sebelum dan sesudah penambahan kitosan.

Hasil dan Pembahasan

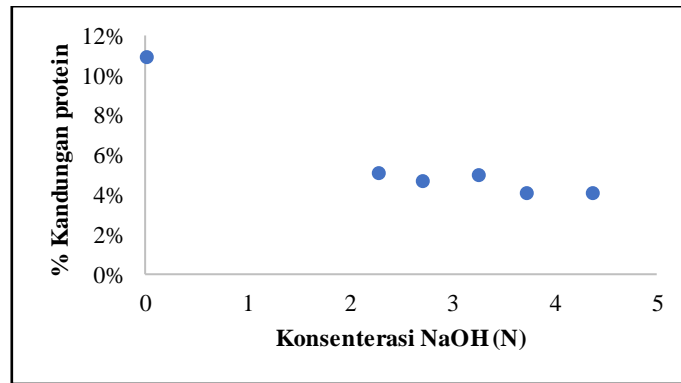
Deproteinasi

Kadar protein mula mula sebelum proses deproteinasi yaitu 10,96%. Setelah deproteinasi, cangkang kepiting sebanyak 4 gram per sampel dilakukan analisa protein

Tabel 3. Hasil proses deproteinasi

No	NaOH (N)	Kadar Protein (%)
1	2,28	5,22
2	2,7	4,65
3	3,25	5
4	3,72	4,13
5	4,36	4,07

Untuk mengetahui konsentrasi NaOH yang optimum pada proses diproteinasi, maka dibuatlah grafik



Gambar 2. Hubungan antara Penggunaan NaOH dengan Penurunan protein

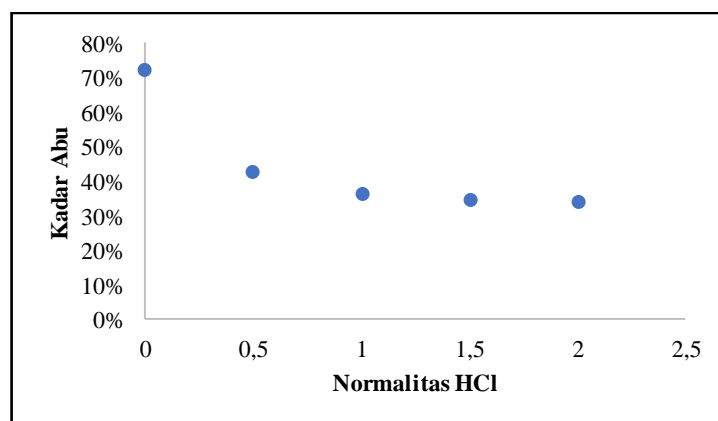
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan semakin besar konsentrasi NaOH maka semakin sedikit kadar protein yang tertinggal pada cangkang kepiting, hal ini dikarenakan semakin besar konsentrasi NaOH maka semakin banyak jumlah NaOH yang mengikat protein, sehingga protein yang hilang semakin banyak dan protein yang tertinggal dalam cangkang kepiting semakin sedikit. Kondisi optimal reaksi deproteinasi yaitu pada konsentrasi NaOH 3,72 N. konsentrasi ini mampu menurunkan protein dari 10,96% hingga 4,13% (b/b) dengan persentase nilai penurunan 62,31%.

Demineralisasi

Tabel 4. Hasil demineralisasi

Konsentrasi HCl (N)	Berat Sebelum Analisa Kadar Abu	Berat Sesudah Analisa Kadar Abu	Kadar abu (%)
0.5	3.67	1.57	43%
1	3.52	1.29	37%
1.5	3	1.05	35%
2	3.5	1.19	34%

Untuk mengetahui konsentrasi HCl yang optimum pada proses diproteinasi, maka dibuatlah Gambar 3.



Gambar 3. Perbandingan Konsentrasi HCl dengan Kadar abu

Kadar abu suatu bahan erat kaitannya dengan kandungan mineral yang terdapat dalam cangkang kepiting. sehingga penentuan jumlah mineral ditentukan dengan sisa pembakaran garam mineral dengan pengabuan. Dilihat dari Tabel 4, semakin besar konsentrasi HCl maka semakin sedikit kadar abu yang tertinggal pada cangkang kepiting, hal ini dikarenakan semakin besar konsentrasi HCl maka semakin banyak HCl yang bereaksi dengan mineral membentuk garam kalsium klorida. Sehingga mineral yang hilang semakin banyak dan mineral yang tertinggal dalam cangkang

keping semakin sedikit. Kondisi optimal reaksi demineralisasi yaitu pada konsentrasi HCl 1,5 N, konsentrasi ini mampu menurunkan kadar abu mula-mula 72,105% menjadi 34,67% (b/b).

Deasetilasi

Setelah analisa FTIR kemudian dilakukan perhitungan derajat deasetilasi dan dibandingkan antara kitosan yang telah dibuat dengan kitosan sintesis yang dibeli pada toko kimia. Hasil perhitungan didapat nilai Derajat deasetilasi sebesar 38,10% untuk kitosan dengan kondisi optimum dan 42,5% untuk kitosan sintesis.

Analisis akhir

Tabel 5. Hasil Analisis Akhir

Analisa	Limbah Tahu Murni	Limbah Tahu + Kitosan	Penurunan Nilai (%)	Limbah Tahu + Tawas	Penurunan Nilai (%)
COD	513.855 mg/L	383.225 mg/L	25.42%	322.23 mg/L	37.29%
Fe	48.445 mg/L	37.19 mg/L	23.23%	31.62 mg/L	34.73%
PH	4.1	7.9		5.8	

Parameter akhir limbah cair tahu adalah penurunan nilai COD, logam Fe, dan pH. Prinsip yang terjadi antara kitosan dan tawas pada limbah cair adalah terjadi gaya tarik menarik. Koagulan membantu mengikat koloid di dalam limbah cair tahu yang pada awalnya bersifat stabil menjadi tidak stabil muatannya, maka terjadilah gaya tarik-menarik lalu koloid terendapkan. Proses pengendapan ini yang menyebabkan penurunan kandungan COD dan Logam Fe di dalam limbah cair tahu. Setelah proses pengendapan, dari ketiga parameter tersebut hanya pH yang sesuai dengan syarat air irigasi oleh peraturan pemerintah No. 82 Tahun 2001. Selain itu dosis kitosan yang optimal berperan penting dalam penurunan kadar COD dan Logam Fe. Semakin banyak dosis koagulan yang diberikan maka frekuensi tumbukan semakin banyak terjadi, ion positif pada koagulan yang berlebihan menimbulkan gaya tolak menolak antar partikel dan menyebabkan terjadinya gerakan pada koloid di dalam sampel limbah cair sehingga gagal terjadi pengikatan. Dosis koagulan yang terlalu sedikit tidak dapat secara maksimal mengikat partikel koloid. Dosis dapat dikatakan optimal apabila memberikan kualitas terbaik pada limbah.

Kesimpulan

Hasil pembuatan kitosan di dapat dengan konsentras NaOH optimum saat deproteinasi adalah 3,72 N dan konsentrasi optimum HCl saat demineralisasi adalah 1,5N. Parameter akhir limbah cair tahu adalah penurunan nilai COD, logam Fe, dan pH. Persentase penurunan COD menggunakan kitosan dari 513,885 mg/L menjadi 383,225 mg/L atau 25,42%. persentase penurunan logam Fe pada kitosan dari 48,445 mg/L menjadi 37,19 mg/L atau 23,23%. Kenaikan pH dari 4,1 saat kitosan 7,9. Kitosan telah berhasil meningkatkan kualitas limbah cair tahu dengan parameter COD, logam Fe, dan pH namun belum sesuai dengan baku mutu air untuk kebutuhan irigasi berdasarkan PP No. 82 Tahun 2001 karena dosis yang digunakan belum optimal.

Daftar Pustaka

- Amalina D. Imobilisasi ditizon pada kitosan dan aplikasinya untuk penurunan kadar ion Pb^{2+} . Universitas Negeri Semarang, Skripsi, 2016
- Aulia Z. Pemanfaatan limbah cangkang keping sebagai biokoagulan untuk menurunkan parameter pencemar COD pada limbah Industri tahu. Jurnal Teknik Lingkungan 2016; 5(2): 1-12
- Direktorat Jenderal Penguatan Daya Saing Produk Kelautan dan Perikanan. www.kkp.go.id (diakses 1 November 2019).
- Dompeipen EJ, Kaimudin M, Dewa RP. Isolasi kitin dan kitosan dari limbah kulit udang. Majalah Biam 2016; 12(1): 32-39.
- Focher B, Naggi A, Tarri G, Cosami A, Terbojevich M. Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solution evidences from CP-MAS 13-NMR, FTIR and FTR aman Spectroscopy. Carbohydrate polymer 1992; 17(2): 97-102.
- Makiah M. Analisis kadar n, p dan k pada pupuk cair limbah tahu dengan penambahan tanaman matahari meksiko (thitonia diversivolia). Doctoral dissertation Universitas Negeri Semarang. 2013
- Murniati S, Wukirsari T, Sjahriza A, Wahyono D. Kitosan sumber biomaterial masa depan. IPB Press. Bogor. 2008
- Pangestika F, Miftahul. Study penurunan COD dan kekeruhan dengan menggunakan kitosan dari limbah kerang hijau untuk pengolahan limbah cair PT. Sido Muncul Tbk Semarang. 2018
- Republik Indonesia, Peraturan Pemerintah No.82 Tahun 2001 Tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Yuli Ristianingsih (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Oki Setiawan
Pertanyaan : Dari grafik HCL optimum dilihat bahwa grafiknya turun drastis diawal kira-kira fenomena yang terjadi seperti apa?, kemudian terlihat penurunan
Jawaban : Berdasarkan grafik dikarenakan banyaknya HCl yang terikat pada reaksi demineralisasi, grafik turun drastic karena banyaknya CaCO_3 yang larut dalam HCl