



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
  - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
  - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

**KEMAMPUAN KITOSAN LIMBAH CANGKANG UDANG  
SEBAGAI RESIN PENGIKAT LOGAM TEMBAGA (Cu)  
(Studi Kasus: Limbah Cair Industri Percetakan Koran X, Kota Padang)**

**TUGAS AKHIR**



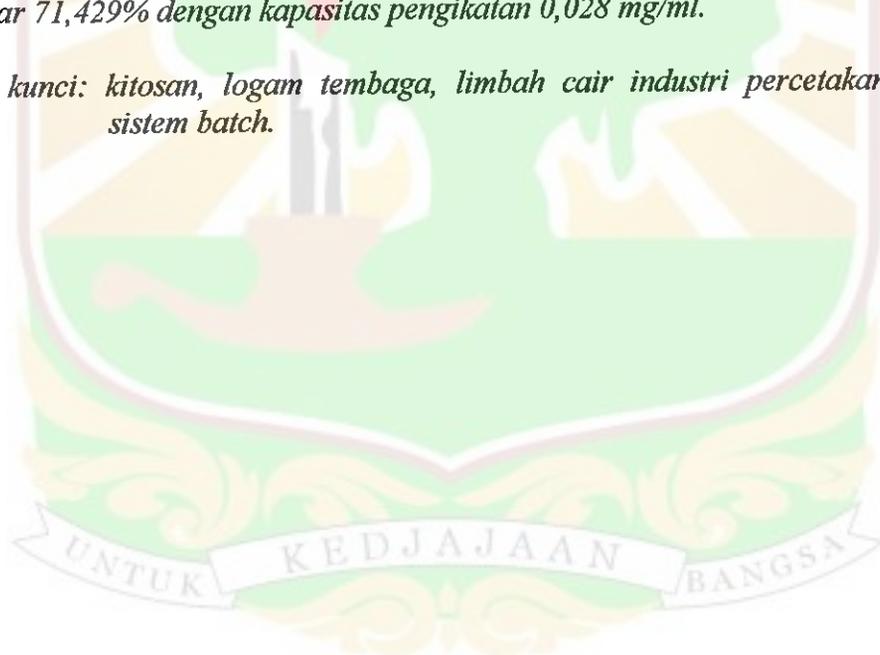
**MAIKEL NENDES  
06174033**

**JURUSAN TEKNIK LINGKUNGAN  
FAKULTAS TEKNIK  
UNIVERSITAS ANDALAS  
PADANG 2011**

## ABSTRAK

Limbah udang berupa kulit, kepala dan ekor yang mengandung protein dan zat kitin dapat diolah menjadi kitosan yang memiliki banyak kegunaan. Kitosan adalah kitin termodifikasi yang diperoleh dari deasetilasi kitin. Senyawa ini dapat diolah dan dimanfaatkan sebagai bahan penyerap logam-logam berat yang dihasilkan oleh limbah industri. Salah satu parameter pencemaran dalam air adalah terdapatnya logam berat terlarut, diantaranya logam tembaga (Cu). Penyisihan logam tembaga (Cu) dapat dilakukan dengan proses pertukaran ion menggunakan resin. Salah satu resin yang dapat digunakan pada proses ini adalah kitosan. Tujuan penelitian untuk mengetahui kemampuan kitosan sebagai resin dalam menyisihkan logam tembaga (Cu) pada limbah cair industri percetakan koran. Proses pertukaran ion dilakukan dengan sistem batch dalam kondisi optimum. Larutan artifisial yang digunakan adalah  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , analisis menggunakan spektrofotometri serapan atom. Kondisi optimum diperoleh dari hasil penelitian yaitu konsentrasi kitosan 1000 ppm, pH campuran 5, volume kitosan 10 ml dan waktu kontak 15 menit dan konsentrasi sampel artifisial  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  4 ppm. Efisiensi penyisihan logam tembaga (Cu) yang diperoleh pada kondisi optimum dengan larutan artifisial adalah 81,757 % dengan kapasitas pengikatan 0,033 mg/ml. Efisiensi penyisihan logam tembaga (Cu) pada sampel sebesar 71,429% dengan kapasitas pengikatan 0,028 mg/ml.

*Kata kunci:* kitosan, logam tembaga, limbah cair industri percetakan koran, sistem batch.



6. Ibu Yommi Dewilda, MT selaku Koordinator Tugas Akhir yang telah memberikan informasi sehubungan dengan pelaksanaan dan penyelesaian Tugas Akhir;
7. Ibu Syofni, S.Si selaku analis laboratorium air yang telah banyak membantu dalam penelitian di laboratorium;
8. Bapak dan Ibu staf pengajar Jurusan Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Universitas Andalas yang telah memberikan ilmu berharga baik dalam pengerjaan Tugas Akhir ini maupun untuk masa yang akan datang;
9. Karyawan dan karyawan pada Jurusan Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Universitas Andalas yang telah membantu dalam pelaksanaan Tugas Akhir ini;
10. Teman-teman tim penelitian kitosan (Da Hendrian Sufrika, Prima Anggara Kurniawan, Rio Putra Majid dan Silvia Nora) dengan usaha dan kenangan indah yang tak terlupakan;
11. Teman-teman Angkatan 2006 yang telah memberikan saran, motivasi, semangat dan dukungan serta bantuan moril pada penulis;
12. Tim asisten laboratorium air yang telah memberikan inspirasi dan semangat dalam pelaksanaan Tugas Akhir ini;
13. Uda-uda, Uni-uni (angkatan 04, 05) dan adik-adik (angkatan 07, 08,09) di Jurusan Teknik Lingkungan yang telah banyak membantu dalam proses penyelesaian Tugas Akhir ini;
14. Dan seluruh pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini.

Akhirnya Penulis berharap tulisan ini dapat bermanfaat bagi kita semua. Penulis menerima segala bentuk kritik dan saran demi kesempurnaan laporan ini dan perbaikan dimasa yang akan datang. Semoga Allah SWT membalas semua kebaikan dengan yang lebih baik, Amin ya Rabbil A'lamin.

Padang, 25 April 2011

Wassalam,

Penulis

# DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK

KATA PENGANTAR

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL

DAFTAR GAMBAR

DAFTAR LAMPIRAN

i

iii

vi

vii

ix

**BAB I PENDAHULUAN**

1.1 Latar Belakang

I-1

1.2 Maksud dan Tujuan Penelitian

I-3

1.3 Manfaat Penelitian

I-3

1.4 Batasan Masalah

I-3

1.5 Sistematika Penulisan

I-4

**BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

2.1 Limbah Cair

II-1

2.1.1 Karakteristik Limbah Cair

II-1

2.1.2 Sumber Limbah Cair

II-3

2.2 Proses Produksi Percetakan Koran

II-4

2.2.1 Limbah yang Dihasilkan dari Industri Percetakan

Koran

II-5

2.2.2 Peraturan Terkait Limbah Cair Percetakan

II-6

2.3 Logam Berat

II-7

2.3.1 Logam Tembaga (Cu)

II-8

2.3.2 Dampak Negatif Logam Tembaga (Cu)

II-9

2.4 Pengolahan Limbah Cair Percetakan

II-9

2.5 *Ion Exchange Resins*

II-11

2.6 Limbah Udang

II-15

2.7 Kitin dan Kitosan

II-15

2.7.1 Metode Penyediaan Kitin

II-18

2.7.2 Metode Penyediaan Kitosan	II-20
2.7.3 Sifat-Sifat Kitosan	II-21
2.7.4 Kateristik Kitosan	II-21
2.7.5 Kegunaan Kitosan	II-23
2.7.6 Regenerasi Kitosan	II-25
2.8 Pembentukan Kompleks Kitosan dengan Logam	II-26
2.9 Penelitian yang Terkait dengan Penyisihan Logam Berat dengan Menggunakan Kitosan	II-29

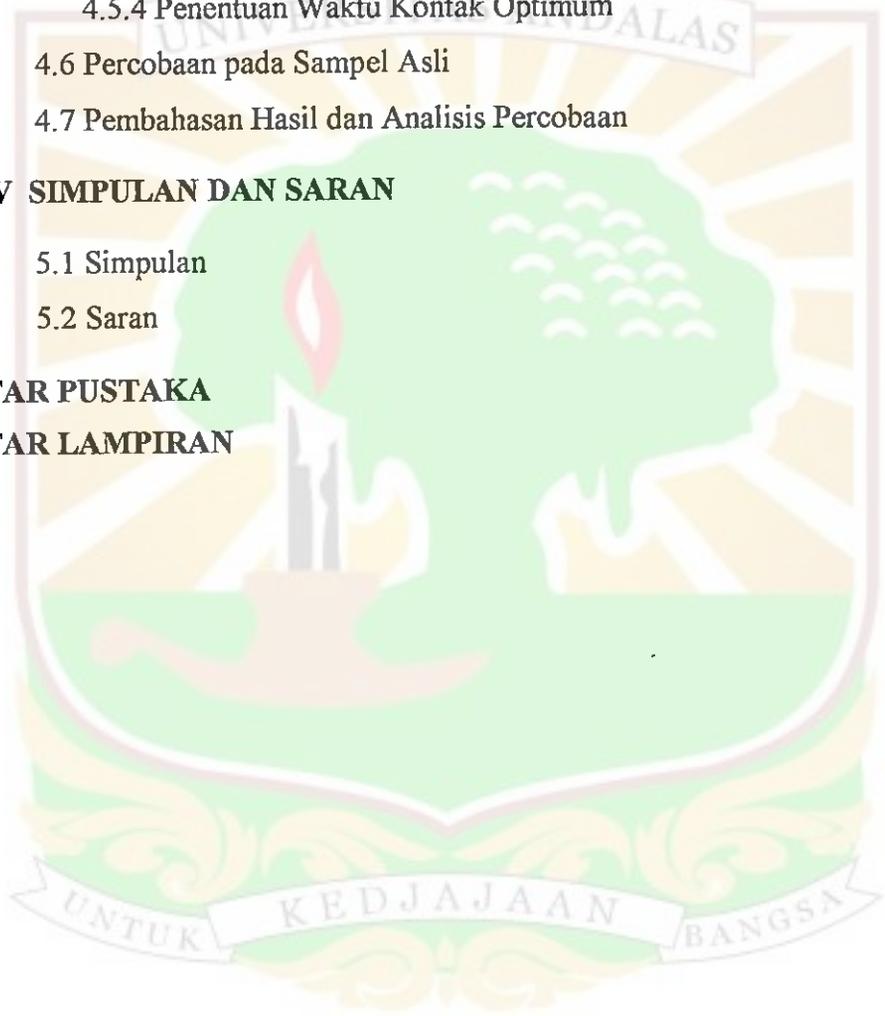
### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

3.1 Umum	III-1
3.2 Waktu Penelitian	III-1
3.3 Lokasi Penelitian	III-1
3.4 Tahapan Penelitian	III-1
3.4.1 Studi Literatur	III-2
3.4.2 Studi Pendahuluan	III-3
3.4.2.1 Survei Lapangan	III-3
3.4.2.2 Penentuan Titik Pengambilan Sampel	III-3
3.4.2.3 Penentuan Waktu Pengambilan Sampel	III-3
3.4.3 Persiapan Percobaan	III-4
3.4.3.1 Persiapan Alat dan Bahan	III-4
3.4.3.2 Persiapan Kitin dari Cangkang Udang	III-5
3.4.3.3 Pembuatan Kitosan dari Kitin	III-6
3.4.3.4 Pembuatan Larutan Kitosan	III-6
3.4.4 Percobaan Pendahuluan dan Optimasi	III-8
3.4.5 Pengolahan dan Pembahasan Data	III-8
3.4.6 Percobaan dengan Menggunakan Sampel Limbah Percetakan (Percobaan Aplikasi)	III-10
3.4.7 Pengolahan dan Pembahasan Data	III-11
3.4.8 Analisis Data dan Pembahasan Penelitian	III-11

### **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1 Umum	IV-1
----------	------

4.2 Isolasi Kitin dan Kitosan	IV-1
4.3 Penentuan Karakteristik Kitosan	IV-2
4.4 Analisis Konsentrasi Limbah Percetakan X, Kota Padang	IV-3
4.5 Percobaan Optimasi pada Sampel Artifisial	IV-5
4.5.1 Penentuan Konsentrasi Kitosan Optimum	IV-5
4.5.2 Penentuan pH Campuran Optimum	IV-8
4.5.3 Penentuan Volume Kitosan Optimum	IV-11
4.5.4 Penentuan Waktu Kontak Optimum	IV-14
4.6 Percobaan pada Sampel Asli	IV-16
4.7 Pembahasan Hasil dan Analisis Percobaan	IV-17
<b>BAB V SIMPULAN DAN SARAN</b>	
5.1 Simpulan	V-1
5.2 Saran	V-1
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b>	



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Kadar Maksimum Logam Berat untuk Percetakan	II-7
Tabel 2.2	Sifat Fisik Tembaga	II-9
Tabel 2.3	Persentase Kitin pada Makhluk Hidup	II-16
Tabel 2.4	Karakteristik Kitosan	II-24
Tabel 2.5	Data Pengukuran Kemampuan Kitosan Menurunkan Kadar Logam Berat	II-30
Tabel 3.1	Variasi Parameter pada Percobaan Optimasi	III-8
Tabel 3.2	Percobaan Optimasi dengan Variasi Konsentrasi Kitosan, Volume Kitosan, Waktu Kontak, pH Sampel	III-9
Tabel 4.1	Rincian Massa Tiap Proses Kitosan	IV-1
Tabel 4.2	Hasil Pemeriksaan Karakteristik Serbuk Kitosan	IV-2
Tabel 4.3	Perbandingan Parameter Konsentrasi Pencemar Limbah Cair Percetakan Koran X dengan Baku Mutu	IV-3
Tabel 4.4	Konsentrasi Limbah cair Percetakan Koran X	IV-4
Tabel 4.5	Penurunan Konsentrasi, Perbandingan Efisiensi Penyisihan dan Kapasitas Pengikatan pada Variasi Konsentrasi Kitosan	IV-5
Tabel 4.6	Penurunan Konsentrasi, Perbandingan Efisiensi Penyisihan dan Kapasitas Pengikatan pada Variasi pH Campuran	IV-8
Tabel 4.7	Penurunan Konsentrasi, Perbandingan Efisiensi Penyisihan dan Kapasitas Pengikatan pada Variasi Volume Kitosan	IV-11
Tabel 4.8	Penurunan Konsentrasi, Perbandingan Efisiensi Penyisihan dan Kapasitas Pengikatan pada Variasi Waktu Kontak	IV-14
Tabel 4.9	Rekapitulasi Kondisi Optimum pada Percobaan Optimasi	IV-16
Tabel 4.10	Perlakuan Terhadap Sampel Asli dengan Kondisi Optimum	IV-17

## DAFTAR GAMBAR

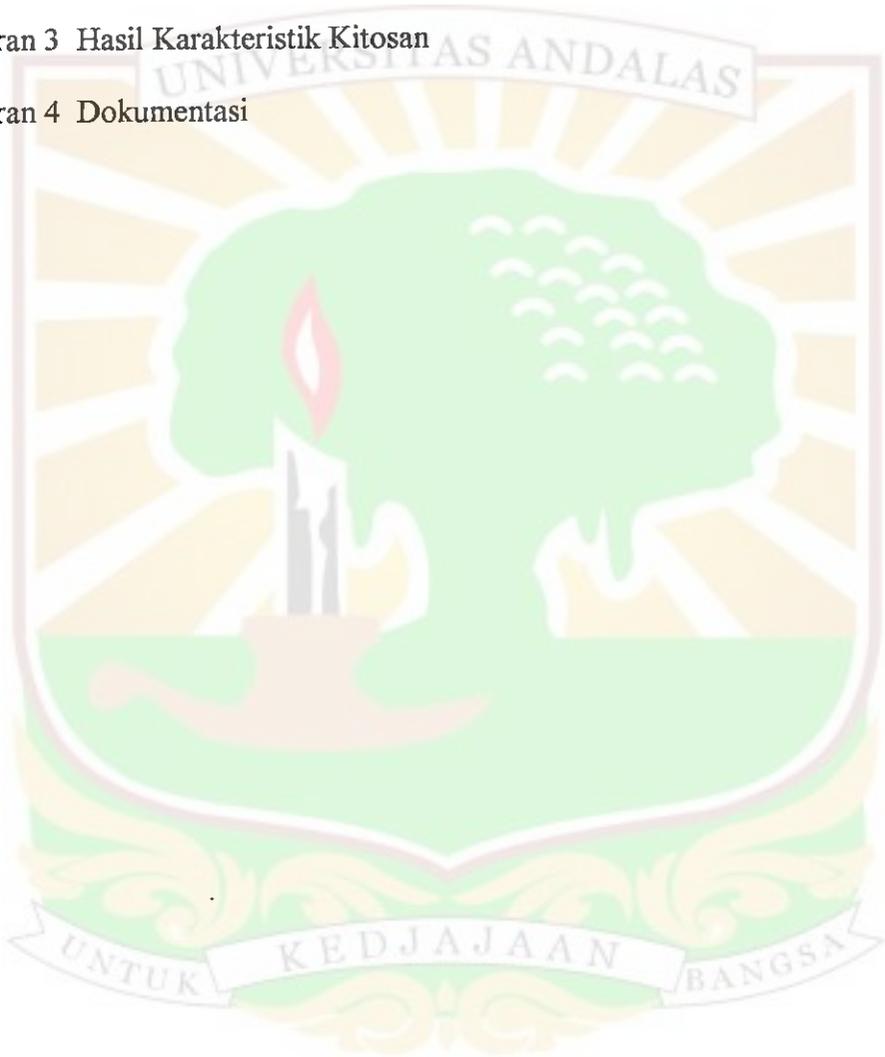
Gambar 2.1	Diagram Alir Proses Produksi Percetakan Koran	II-5
Gambar 2.2	Struktur Molekul Selulosa dan Kitin	II-16
Gambar 2.3	Persamaan Reaksi Deasetilasi Kitin	II-17
Gambar 2.4	Struktur Kitin	II-18
Gambar 2.5	Struktur Kitosan	II-18
Gambar 2.6	Mekanisme Pengikatan Logam Tembaga (Cu) oleh Kitosan	II-27
Gambar 2.7	Selektivitas Ionik Kitosan: Jumlah Mol Kation Divalen yang Dapat Terserap Kitosan	II-28
Gambar 3.1	Diagram Alir Tahapan Pelaksanaan Penelitian	III-2
Gambar 3.2	Lokasi Pengambilan Sampel Limbah Cair Industri Percetakan Koran X, Kota Padang	III-3
Gambar 3.3	Skema Kerja Pembuatan Kitosan dari Cangkang Udang	III-7
Gambar 3.4	Diagram Alir Tahapan Percobaan Optimasi	III-10
Gambar 4.1	Perbandingan Konsentrasi Sampel dengan Baku Mutu	IV-4
Gambar 4.2	Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan	IV-6
Gambar 4.3	Efisiensi Penyisihan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan	IV-6
Gambar 4.4	Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan	IV-7
Gambar 4.5	Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran	IV-9
Gambar 4.6	Efisiensi Penyisihan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran	IV-9
Gambar 4.7	Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran	IV-10
Gambar 4.8	Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan	IV-12
Gambar 4.9	Efisiensi Penyisihan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan	IV-12

Gambar 4.10 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan	IV-13
Gambar 4.11 Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Waktu Kontak	IV-15
Gambar 4.12 Efisiensi Penyisihan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Waktu Kontak	IV-15
Gambar 4.13 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Waktu Kontak	IV-16



## DAFTAR LAMPIRAN

- Lampiran 1 Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 51 Tahun 1995  
Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri L1
- Lampiran 2 BSN: SNI 06-6989.6-2009 Tentang Cara Uji Tembaga (Cu)  
dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) L2
- Lampiran 3 Hasil Karakteristik Kitosan L3
- Lampiran 4 Dokumentasi L4



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Salah satu komoditas perikanan Indonesia yang berorientasi ekspor adalah udang. Pada umumnya udang dimanfaatkan tanpa kepala atau tanpa kepala dan kulit. Hal itu menyebabkan limbah yang berasal dari pembekuan juga bervariasi, yang berkisar antara 65 - 85% dari berat udang, tergantung dari jenisnya. Limbah udang padat biasanya dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak dan sebagian besar lagi belum dimanfaatkan (Hargono, 2007).

Limbah padat *Crustacea* (kulit, kepala, kaki) merupakan salah satu masalah yang harus dihadapi oleh pabrik pengolahan *Crustacea*. Selama ini limbah tersebut dikeringkan dan dimanfaatkan sebagai pakan dan pupuk dengan nilai ekonomi yang rendah. Seiring dengan semakin majunya ilmu pengetahuan kini limbah udang dapat dijadikan bahan untuk membuat kitin dan kitosan (Fahmi, 1997).

Kitosan merupakan salah satu resin alami yang dapat dibuat dari kulit, kepala dan kaki udang. Kitosan merupakan polimer alami yang bersifat non toksis, lebih ramah lingkungan dan mudah terdegradasi secara alami. Kitosan mempunyai sifat menyerap dan menggumpal yang baik. Senyawa ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan penyerap logam-logam berat yang dihasilkan oleh limbah industri diantaranya limbah dari industri percetakan (Hargono, 2007).

Limbah industri percetakan memiliki potensi untuk mencemari lingkungan air dan tanah dengan cara melepaskan nitrat dan logam-logam berat. Salah satu industri percetakan yaitu industri percetakan koran. Limbah industri percetakan koran mengandung logam berat seperti Timbal (Pb), Krom (Cr), Cobalt (Co), Mangan (Mn), Tembaga (Cu) dan Timah (Sn) (Setiyono, 2004).

Industri percetakan koran yang ada di Kota Padang menghasilkan limbah padat maupun cair. Limbah logam percetakan koran ini tidak terukur karena selama ini belum ada upaya untuk memantau maupun mengelola limbah percetakan ini secara terpadu. Limbah yang dihasilkan mempunyai sifat limbah yang berbahaya

dan beracun meskipun dalam jumlah yang kecil namun dampak yang ditimbulkan harus diwaspadai (Bapedalda Sumbar, 2008).

Berdasarkan Kepmen LH No. 51 tahun 1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair disebutkan bahwa kadar maksimum logam berat yang diperbolehkan bagi percetakan koran untuk logam Cu adalah 2 ppm, sedangkan konsentrasi logam Cu dari hasil pengukuran yang dilakukan penulis terhadap limbah percetakan koran X sebesar 4 ppm. Oleh karena itu perlu dilakukan penyisihan logam Cu agar memenuhi baku mutu limbah cair. Penyisihan logam Cu yang terkandung dalam limbah cair percetakan dapat dilakukan dengan berbagai cara salah satunya dengan menggunakan resin yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion logam tembaga dan dapat mengendap secara gravitasi (Metcalf & Eddy, 2004).

Kemampuan kitosan untuk menyerap logam dengan cara pengkhelatan (pengikatan) yang dipengaruhi oleh kandungan nitrogen yang tinggi pada rantai polimernya. Logam-logam berat yang terdapat pada limbah industri percetakan tersebut mempunyai daya afinitas yang berbeda terhadap kitosan. Logam tembaga mempunyai daya afinitas terbesar dengan kitosan bila dibandingkan dengan logam-logam lainnya. Hal di atas merupakan alasan penulis memilih logam Cu sebagai karakteristik yang diteliti pada penelitian ini (Oktarina, 2008).

Metode penyerapan logam oleh kitosan dapat dilakukan dengan dua cara yaitu melalui metode pelarutan dan metode perendaman. Pada penelitian terdahulu telah banyak dilakukan penelitian mengenai penyerapan logam oleh kitosan dengan metoda perendaman, diantaranya penelitian yang dilakukan oleh Harry Agusnar (2003) mengenai “Studi Perbandingan Penggunaan Kitosan dan Amberjet 1200 Terhadap Penurunan Kadar Logam Tembaga  $\text{Cu}^{2+}$  (Larutan Artifisial) dengan Metoda Spektrofotometri Serapan Atom”. Hasil penelitian diperoleh waktu kontak optimum 15 menit, berat optimum kitosan 1 gram dan pada kondisi optimum tersebut kitosan dapat menurunkan kadar logam tembaga sebesar 98,84% dari konsentrasi logam tembaga awal 10 ppm. Penelitian lain dilakukan oleh Hargono (2007) mengenai “Pembuatan Kitosan Dari Kulit Udang untuk Mengadsorpsi Logam Tembaga ( $\text{Cu}^{2+}$ )” dengan menggunakan sampel limbah yang mengandung

logam tembaga 0,78 ppm diperoleh hasil pH optimum 3 (penyerapan 80%), waktu optimum 30 menit (penyerapan 78%).

Selain itu, penelitian yang sedang dilakukan mengenai penyerapan logam oleh kitosan saat ini diantaranya penelitian yang dilakukan oleh Rio Putra Majid mengenai “Kemampuan Kitosan dari Limbah Cangkang Udang Sebagai Resin Pengikat Logam Timbal (Pb)”

Namun belum pernah dilakukan penelitian tentang penyerapan logam tembaga dari limbah percetakan koran oleh kitosan dengan menggunakan metoda pelarutan. Selain itu, pada penelitian sebelumnya sampel yang di uji hanya berupa sampel artifisial. Sehubungan dengan hal di atas maka dilakukan penelitian untuk menurunkan kadar logam tembaga dari sampel limbah percetakan agar mengetahui kemampuan kitosan dengan Metoda Pelarutan.

## **1.2 Maksud dan Tujuan Penelitian**

Maksud dari penelitian ini adalah melakukan pengkajian kemampuan kitosan dari cangkang udang sebagai resin pengikat logam tembaga dari limbah industri percetakan koran.

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menentukan kondisi optimum kemampuan pengikatan logam tembaga (Cu) oleh kitosan dari limbah cangkang udang yang meliputi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan waktu kontak kitosan;
2. Menentukan efisiensi dan kapasitas pengikatan logam tembaga dengan menggunakan larutan kitosan sebagai resin pada kondisi optimum;
3. Membandingkan efisiensi dan kapasitas pengikatan logam tembaga dari sampel limbah percetakan koran (sampel asli) dan sampel berupa larutan standar (larutan artifisial)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oleh kitosan pada kondisi optimum.

## **1.3. Manfaat Penelitian**

Sebagai salah satu alternatif pengolahan limbah cair yang mengandung logam dengan menggunakan resin pengikat alami.

## **1.4. Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Parameter limbah yang diukur adalah logam tembaga;

2. Percobaan dilakukan dengan Metoda Pelarutan secara *batch*;
3. Percobaan dilakukan terhadap sampel limbah percetakan koran;
4. Cangkang udang *Swallow* berupa kepala, kulit dan ekor digunakan sebagai sumber isolasi kitin dan kitosan;
5. Kondisi optimum diperoleh dari percobaan optimasi (larutan artifisial) dengan variasi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan variasi waktu kontak;
6. Percobaan dengan sampel dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari percobaan optimasi.

### **1.5. Sistematika Penulisan**

Sistematika penulisan tugas akhir ini adalah :

#### **BAB I PENDAHULUAN**

Berisi latar belakang, maksud dan tujuan penelitian, manfaat penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

#### **BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

Bab ini membahas tentang limbah cair, industri percetakan, logam berat, pengolahan limbah cair, resin, cangkang udang, kitin dan kitosan, pembentukan kompleks kitosan dengan logam dan penelitian yang terkait dengan penyisihan logam berat menggunakan kitosan.

#### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

Menjelaskan tahapan penelitian yang dilakukan, metode sampling dan metode analisis di laboratorium, serta lokasi dan waktu penelitian.

#### **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

Berisikan tentang hasil percobaan disertai dengan pembahasannya.

#### **BAB V KESIMPULAN DAN SARAN**

Berisi kesimpulan dan saran berdasarkan pembahasan yang telah diuraikan.

#### **DAFTAR PUSTAKA**

# BAB III

## TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Limbah Cair

Limbah adalah bahan sisa yang dihasilkan dari suatu kegiatan dan proses produksi, baik pada skala rumah tangga, industri, pertambangan, dan sebagainya. Bentuk limbah tersebut dapat berupa gas dan debu, cair atau padat. Limbah cair atau air buangan didefinisikan sebagai air yang telah terpakai yang berasal dari rumah tangga, institusi, komersil maupun industri yang telah bercampur dengan air tanah, air permukaan, dan air hujan (Metcalf *and* Eddy, 2003).

#### 2.1.1 Karakteristik Limbah Cair

Limbah cair baik domestik maupun non domestik mempunyai beberapa karakteristik sesuai dengan sumbernya, dimana karakteristik limbah cair dapat digolongkan pada karakteristik fisik, kimia dan biologi. Komponen limbah domestik umumnya dihasilkan dari proses pembuatan makanan, pencucian lantai, pakaian, binatang dan mandi (Metcalf dan Eddy, 2003).

##### 1. Karakteristik Fisik

Karakteristik fisik air limbah yang perlu diketahui adalah *total solid*, bau, temperatur, densitas, warna dan *turbidity*.

- *Total solid*

*Total solid* adalah semua materi yang tersisa setelah proses evaporasi pada suhu 103°C-105°C. Karakteristik yang bersumber dari saluran air domestik, industri, erosi tanah dan infiltrasi/*inflow* ini dapat menyebabkan bangunan pengolahan penuh dengan *sludge* dan kondisi anaerob dapat tercipta sehingga mengganggu proses pengolahan.

- Bau

Karakteristik ini bersumber dari gas-gas yang dihasilkan selama dekomposisi bahan organik dari air limbah atau karena penambahan suatu substrat ke air limbah.

- Temperatur

Temperatur air mempengaruhi konsentrasi oksigen terlarut di dalam air. Semakin tinggi temperatur air kandungan oksigen dalam air berkurang atau sebaliknya.

- *Density*

*Density* adalah perbandingan antara massa dengan volume yang dinyatakan sebagai *slug/ft<sup>3</sup>* ( $\text{kg/m}^3$ ).

- Warna

Warna jika berada dalam air terlihat dengan jelas akan mengurangi penetrasi sinar/cahaya ke dalam air, sehingga mempengaruhi regenerasi oksigen secara fotosintesis dan akan mengganggu aktifitas biologi yang ada di dalamnya. Air limbah yang berwarna akan banyak menyerap oksigen dalam air, sehingga dalam waktu lama akan membuat air berwarna hitam dan berbau. Pada kenyataannya pencemaran oleh zat warna juga dapat menyebabkan gangguan estetika lingkungan.

- *Turbidity*

*Turbidity* atau dikenal sebagai kekeruhan ini diukur dengan perbandingan antara intensitas cahaya yang dipendarkan oleh sampel air limbah dengan cahaya yang dipendarkan oleh suspensi standar pada konsentrasi yang sama. Efek yang ditimbulkannya adalah dari segi estetika.

## 2. Karakteristik Kimia

Pada air limbah ada tiga karakteristik kimia yang perlu diidentifikasi yaitu, bahan organik, anorganik dan gas.

- Bahan organik

Pada air limbah bahan organik bersumber dari hewan, tumbuhan dan aktivitas manusia. Bahan organik itu sendiri terdiri dari C, H, O, N dan walaupun banyak sekali jenis bahan organik, yang menjadi karakteristik kimia adalah protein, karbohidrat, lemak dan minyak, surfaktan, *Volatile Organic Compound* (VOC), pestisida dan fenol, dimana sumbernya adalah limbah domestik, komersil, industri, kecuali pestisida yang bersumber dari pertanian dan fenol dari industri.

- **Bahan anorganik**

Jumlah bahan anorganik meningkat sejalan dan dipengaruhi oleh asal air limbah. Pada umumnya berupa senyawa-senyawa yang mengandung logam berat, senyawa-senyawa anorganik yang bersifat asam kuat dan basa kuat, senyawa fosfat, senyawa-senyawa nitrogen (amonia, nitrit dan nitrat) dan juga senyawa-senyawa belerang (sulfat dan hidrogen sulfida).

- **Gas**

Gas yang umumnya ditemukan dalam limbah cair yang tidak diolah adalah Nitrogen ( $N_2$ ), Oksigen ( $O_2$ ), Metana ( $CH_4$ ), Hidrogen Sulfida ( $H_2S$ ), Amonia ( $NH_3$ ) dan Karbon Dioksida ( $CO_2$ ).

### 3. Karakteristik Biologi

Pada air limbah yang menjadi karakteristik biologi adalah keberadaan tumbuhan, bakteri, alga, fungi, protozoa dan virus.

#### 2.1.2 Sumber Limbah Cair

Berdasarkan sumbernya air limbah dikelompokkan menjadi 3 kategori, yaitu (Metcalf dan Eddy, 2003):

##### 1. Air Limbah Domestik/ rumah tangga

Berasal dari rumah tangga, perkantoran, pusat perdagangan, rumah sakit dan mengandung berbagai bahan antara lain kotoran, *urine* dan air bekas cucian yang mengandung detergen, bakteri dan virus.

##### 2. Air Limbah Non Domestik

Limbah non domestik adalah limbah yang berasal dari pabrik, industri, pertanian, peternakan, perikanan, transportasi dan sumber-sumber lain. Limbah ini sangat bervariasi terutama pada limbah industri. Air yang dihasilkan oleh industri, baik akibat proses pembuatan atau produksi yang dihasilkan industri tersebut maupun proses lainnya. Limbah pertanian biasanya terdiri atas bahan padat bekas tanaman yang bersifat organik, pestisida, bahan pupuk yang mengandung nitrogen dan sebagainya.

### 3. Infiltrasi

Berasal dari masuknya air dari luar pipa penyaluran air buangan atau limbah dan air hujan. Biasanya memiliki kecepatan 1-3 m/dtk.

## 2.2 Proses Produksi Percetakan Koran

Secara garis besar proses produksi diawali dengan adanya pemesanan (order), kemudian dilakukan proses desain kemudian melewati beberapa tahap, yaitu (Sari, 2010):

### 1. *Montase*

*Montase* merupakan proses menyamakan warna antara kalkir satu dengan kalkir lain yang kemudian disemprot dengan cat tembak. Tujuannya agar hasil cetakan sama seperti warna yang diharapkan.

### 2. *Plat Weker*

*Plat Weker* dilakukan untuk menempelkan kalkir ke plat di dalam mesin dengan dengan pencahayaan dan temperatur tertentu selama kurang lebih lima menit.

### 3. *Processor Plat*

*Processor Plat* merupakan proses penyemprotan dengan air perak kemudian dipres.

### 4. *Pelipatan Plat*

Pada proses ini terjadi pelipatan *plat* pada ujungnya agar bisa menempel pada mesin pencetak.

### 5. Proses Percetakan

Proses percetakan siap dilakukan setelah gulungan kertas dimasukkan ke dalam mesin yang dimulai dari *web* biru, *web* merah, *web* kuning dan terakhir *web* hitam. Proses percetakan berakhir pada *belt conveyor* yang membawa koran setelah melewati proses pemotongan.

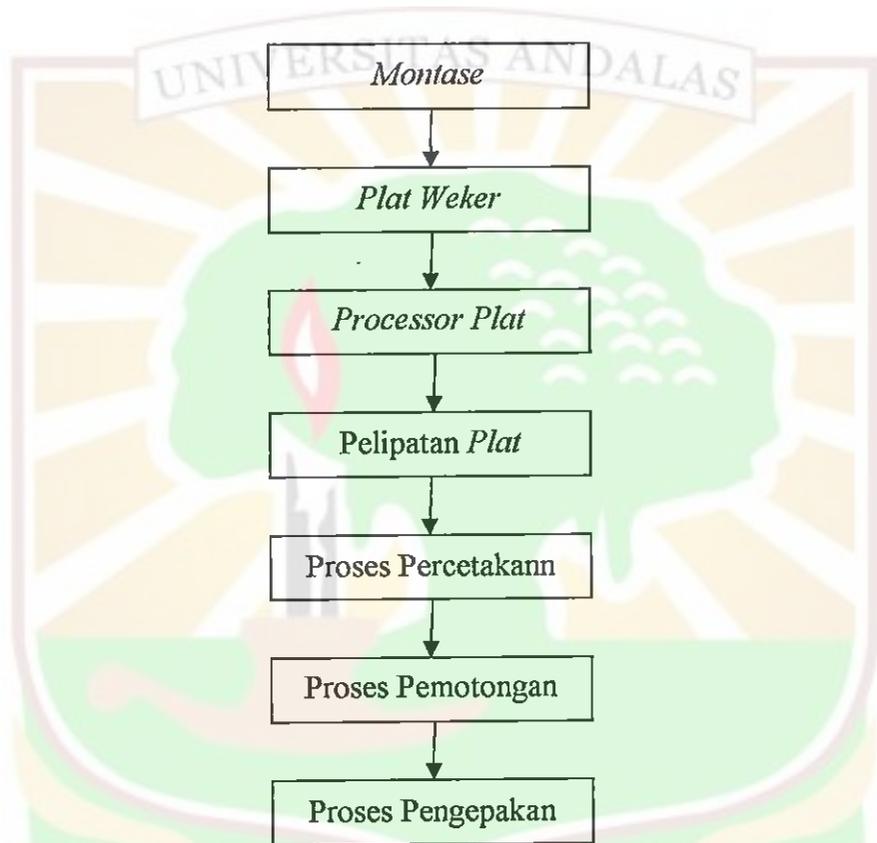
### 6. Proses Pemotongan

Pada proses ini terjadi proses pemotongan kertas koran sehingga bagian koran yang tidak penting dapat terbuang.

## 7. Proses Pengepakan

Proses pengepakan merupakan proses terakhir pada produksi koran. Pada proses ini koran hasil cetakan tersebut dilakukan pengepakan sebelum dibawa oleh ekspedisi.

Diagram alir dan proses produksi percetakan koran dapat dilihat pada Gambar 2.1 berikut:



**Gambar 2.1 Diagram Alir Proses Produksi Percetakan Koran**  
*Sumber: Sari, 2010*

### 2.2.1 Limbah Yang Dihasilkan dari Industri Percetakan Koran

Limbah yang dihasilkan industri percetakan koran adalah berupa limbah cair dan limbah padat. Limbah padat percetakan koran terdiri dari (Sari, 2010):

1. Kertas potongan koran;
2. Kertas dari kesalahan cetak atau hasil pencetakan yang tidak lolos kualiti kontrol;
3. Kain lap mesin cetak yang pada umumnya telah terkontaminasi dengan tinta atau bahan pelarut/pembersih lainnya;

4. Busa, plastik dan lain-lain.

Sedangkan limbah cair industri percetakan berasal dari (Sari, 2010):

1. Tinta

Limbah tinta berasal dari residu tinta yang digunakan untuk mencetak ataupun tinta yang rusak.

2. Bahan pelarut

Limbah bahan pelarut berasal dari proses menyamakan warna agar warna hasil cetakan sama seperti warna yang diharapkan pada produksi.

3. Bahan pencair

Limbah bahan pencair berasal dari *processor plat* dan mesin cetak. Pada proses ini terlebih dahulu dilakukan penyemprotan dengan air perak sebelum dipres sehingga terlihat *plat* hasil pres warnanya lebih nyata dan jelas.

4. Bahan pengering

Limbah bahan pengering berasal dari mesin cetak.

Limbah cair ini banyak mengandung bahan kimia berbahaya seperti alkohol/aseton dan ester. Selain itu banyak mengandung logam berat seperti Timbal (Pb), Krom (Cr), Cobalt (Co), Mangan (Mn), Timah (Sn) dan Tembaga (Cu) yang dapat larut ke dalam berbagai bahan pengikat. Limbah cair pada percetakan koran dapat dikategorikan pada Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun (B3). Karakteristik limbah B3 berdasarkan sifatnya menurut PP No. 18 tahun 1999 tentang limbah B3 adalah beracun, mudah meledak, mudah terbakar, infeksius, bersifat reaktif, korosif dan limbah lain yang apabila diuji dengan metoda toksikologi dapat diketahui termasuk jenis limbah B3 (Setiyono, 2002).

### 2.2.2 Peraturan Terkait Limbah Cair Percetakan

Berdasarkan Kepmen LH No. 51 Tahun 1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair bagi Kegiatan Industri, maka kadar logam berat yang diperbolehkan adalah seperti yang dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kadar Maksimum Logam Berat untuk Percetakan

Logam Berat	Kadar Maksimum (mg/L)
Timbal (Pb)	0,1
Chromium (Cr)	0,1
Cobalt (Co)	0,4
Mangan (Mn)	2,0
Timah (Sn)	0,1
Tembaga (Cu)	2,0

Sumber: KepMen LH No.51/10/1995

### 2.3 Logam Berat

Logam berat adalah komponen alamiah lingkungan yang mendapatkan perhatian berlebih akibat ditambahkan ke dalam tanah dalam jumlah yang semakin meningkat dan bahaya yang mungkin ditimbulkan. Bagaimanapun logam berat tersebut berbahaya terutama apabila diserap oleh tanaman, hewan atau manusia dalam jumlah besar. Namun demikian beberapa logam berat merupakan unsur esensial bagi tanaman atau hewan. Istilah logam berat menunjukkan logam yang mempunyai berat jenis lebih tinggi dari 5 atau 6 g/cm<sup>3</sup>. Namun pada kenyataannya dalam pengertian logam berat ini, dimasukkan pula unsur-unsur metaloid yang mempunyai sifat berbahaya seperti logam berat sehingga jumlah seluruhnya mencapai lebih kurang 40 jenis. Beberapa logam berat yang beracun tersebut adalah As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni dan Zn (Purba, 2006).

Menurut Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990), berdasarkan toksisitasnya logam berat dikelompokkan atas tiga kelompok yaitu:

1. Bersifat toksik tinggi

Yang termasuk dalam kelompok ini adalah unsur Hg, Cd, Pb, Cu dan Zn.

2. Bersifat toksik menengah

Yang termasuk dalam kelompok ini adalah Cr, Ni dan Co.

3. Bersifat toksik sangat rendah

Yang masuk dalam kelompok ini adalah unsur Mn dan Fe.

Logam berat berbahaya karena berkaitan dengan sifat-sifat logam berat yaitu (Sari, 2010):

1. Sulit didegradasi sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai;
2. Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan yang akan membahayakan kesehatan manusia yang mengonsumsi organisme tersebut;
3. Mudah terakumulasi di dalam sedimen sehingga konsentrasinya lebih tinggi dari pada konsentrasi logam di air.

### 2.3.1 Logam Tembaga (Cu)

Tembaga (Cu) merupakan suatu unsur yang penting dan berguna untuk metabolisme. Batas dari unsur ini yang mempengaruhi rasa pada air berkisar antara 11-15 mg/l merupakan batas konsentrasi tertinggi untuk mencegah timbulnya rasa yang tidak enak. Tembaga dengan nama kimia *Cuprum* dilambangkan dengan Cu. Unsur ini berbentuk kristal dengan warna kemerahan. Dalam tabel periodik unsur-unsur kimia tembaga menempati posisi dengan nomor atom (NA) 29 dan mempunyai bobot atau massa atom relatif 63.546 g.mol<sup>-1</sup>. Sifat fisik dari tembaga dapat dilihat pada Tabel 2.2 (Purba, 2006).

Logam Cuprum (tembaga) merupakan salah satu logam berat yang keberadaan dalam lingkungan dapat berasal dari pembuangan air limbah industri kimia yang berasal dari industri penyamakan kulit, pelapisan logam, tekstil, maupun industri cat. Dalam air limbah tembaga dapat ditemukan sebagai Cu(I), Cu(II) dan Cu(III) yang berbentuk padat, namun keberadaan tembaga (III) sangat jarang ditemukan (Purba, 2006)

Limbah cair Cu(II) terutama berasal dari proses pewarnaan dengan menggunakan bahan kimia seperti CuSO<sub>4</sub> untuk pewarnaan biru, sehingga Cu(II) potensial mencemari lingkungan. Hampir 15% dari total produksi zat pewarna pada proses industri hilang ketika proses pewarnaan dan dikeluarkan sebagai limbah industri (Sari 2010).

**Tabel 2.2 Sifat Fisik Tembaga**

Simbol	Cu
Nomor atom	29
Massa atom relative	63,546 g.mol <sup>-1</sup>
Titik didih	1083,0 0C (1356,15 0K, 1981,4 0F)
Titik leleh	2567,0 0C (2840,15 0K, 4652,6 0F)
Nomor proton electron	29
Nomor neutron	35
Klasifikasi	logam transisi
Struktur Kristal	kubik
Densitas pada 293 K	8,96 g.cm <sup>-3</sup>
Warna	merah

*Sumber: Purba, 2006*

### **2.3.2 Dampak Negatif Logam Tembaga (Cu)**

Sebagai logam berat, Cu berbeda dengan logam berat lainnya seperti Hg, Cd dan Cr. Logam berat Cu digolongkan ke dalam logam berat yang dipentingkan atau logam berat esensial, artinya meskipun Cu merupakan logam berat beracun, unsur logam ini sangat dibutuhkan tubuh meski dalam kadar yang sedikit. Namun jika dampak tembaga dilihat dari segi lingkungan, dalam kondisi normal, keberadaan Cu dalam perairan ditemukan dalam bentuk senyawa ion  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$  dan lain-lain. Biasanya jumlah Cu yang terlarut dalam perairan laut adalah 0,002 ppm sampai 0,005 ppm. Bila dalam badan perairan laut terjadi peningkatan kelarutan Cu, sehingga melebihi nilai ambang batas yang semestinya, maka akan terjadi peristiwa "biomagnifikasi" terhadap biota perairan. Peristiwa ini dapat terjadi sebagai akibat dari telah terjadinya konsumsi Cu dalam jumlah yang berlebihan, sehingga tidak mampu dimetabolisme oleh tubuh (Palar, 1994).

### **2.4 Pengolahan Limbah Cair Percetakan**

Limbah yang berbentuk cair mudah masuk ke dalam tanah maupun perairan umum. Mobilisasi limbah ini sangat cepat dengan jangkauan yang luas karena mudah sekali terbawa oleh aliran air yang ada, sehingga mudah masuk ke dalam jaring-jaring rantai makanan, yang pada akhirnya masuk ke dalam tubuh manusia. Dengan demikian, maka pengawasan limbah cair lebih sulit untuk dilakukan daripada yang berbentuk padat (Mukono, 2006).

Limbah cair percetakan koran harus ditampung dengan menggunakan alat penampungan khusus dan terhindar dari kotoran lainnya, sebab adanya bahan pengotor lain dapat mengganggu dalam proses elektrolisis sehingga dapat meningkatkan biaya pengolahannya. Alat penampungan limbah cair harus dibuat dari bahan yang tahan terhadap karat dan tertutup rapat, bersih dan diberi label "Limbah Beracun" serta dipasang label yang menunjukkan bahwa isi dalam kemasan merupakan bahan yang beracun. Bahan kemasan dapat terbuat dari jerigen plastik yang kuat, sementara label dapat terbuat dari kertas yang di sablon sehingga warnanya tidak luntur atau dicat langsung ke kemasan. Dalam jangka waktu tertentu limbah ini dapat dikirim ke perusahaan pengolahan limbah cair B3 secara langsung atau lewat perusahaan pengumpul limbah B3 (Damanhuri, 1994).

Ada beberapa teknik pengolahan limbah percetakan koran yang direkomendasikan, antara lain dengan cara (Setiyono, 2002):

#### 1. Proses Kimia (oksidasi reduksi)

Reaksi kimia yang melibatkan reaksi oksidasi dan reduksi dikenal dengan reaksi redoks. Reaksi redoks dapat merubah bahan pencemar yang bersifat racun menjadi tidak berbahaya atau menurunkan tingkat/daya racunnya.

#### 2. Insinerasi

Insinerasi merupakan proses pengolahan sampah padat percetakan dengan cara dibakar. Insinerator adalah alat untuk membakar sampah padat tersebut. Pengolahan secara insinerasi bertujuan untuk menghancurkan senyawa B3 yang terkandung di dalamnya menjadi senyawa yang tidak mengandung B3. Insinerator dapat menghilangkan sifat bahaya dan sifat racun bahan yang dibakar. Ukuran, desain dan spesifikasi insinerator yang digunakan disesuaikan dengan karakteristik dan jumlah limbah yang akan diolah. Insinerator dilengkapi dengan alat pencegah pencemar udara untuk memenuhi standar emisi. Abu dan asap dari insinerator harus aman untuk dibuang ke lingkungan, yang mana kualitas hasil buangan (asap dan abu) dikontrol dalam sistem pengendalian proses pembakaran sehingga dapat dipastikan hasilnya sesuai dengan yang diharapkan.

### 3. Elektrolisis

Komponen utama dari proses elektrolisis adalah sebuah wadah, elektrode (katode dan anode), elektrolit dan sumber arus searah. Elektron (listrik) memasuki larutan melalui kutub negatif (katode). Prinsip dasar pengolahan limbah dengan cara elektrolisis yaitu listrik dialirkan ke dalam sampel yang mengandung logam (elektrolit) sehingga terjadi proses reduksi di katode (kutub negatif) dan proses oksidasi di anode (kutub positif). Ion-ion logam yang terdapat di dalam sampel akan mengalami proses reduksi di katode, terikat dan terakumulasi sehingga konsentrasi ion-ion logam yang terdapat di dalam sampel akan menurun bahkan habis.

### 4. Adsorpsi

Pengolahan limbah cair yang mengandung logam juga dapat dilakukan dengan teknik adsorpsi. Logam yang terkandung dalam limbah cair (adsorbat) mengalami penyerapan pada permukaan padatan (adsorben). Adsorpsi adalah proses fisika dan/atau kimia dimana substansi terakumulasi atau terkumpul pada lapisan permukaan adsorben atau merupakan proses penyerapan senyawa-senyawa, ion-ion atau molekul-molekul pada permukaan zat padat. Komponen utama dalam proses adsorpsi adalah adsorben (zat penyerap) dan adsorbat (zat yang diserap).

### 5. *Ion Exchange Resins* (Metcalf & Eddy, 2003)

Untuk menurunkan kadar logam pada limbah cair dapat digunakan proses *ion exchange*. Proses *ion exchange* dapat dioperasikan secara kontinu maupun secara *batch*. Proses secara *batch*, resin diaduk dengan limbah dalam sebuah reaktor sampai reaksi selesai, dan kompleks resin dengan logam diendapkan. Proses secara kontinu, limbah biasanya dialirkan dari atas kolom dan dialirkan melalui resin yang berbentuk padat dan keluar melalui bawah kolom. Pada saat resin telah jenuh maka dilakukan regenerasi dengan senyawa kimia yang dialirkan dari bagian bawah kolom (*backwash*).

#### **2.5 *Ion Exchange Resins***

Resin berdasarkan sumbernya dapat dibagi menjadi dua macam yaitu (Drastinawati, 2002):

## 1. Resin Alam

Resin adalah suatu campuran yang kompleks dari tumbuh-tumbuhan dan insekta, biasanya berbentuk padat dan merupakan hasil terakhir dari metabolisme.

Isi dari resin alam pada umumnya adalah sebagai berikut:

### a. Asam-asam resinat

Terdiri dari asam-asam oksi yang banyak jenisnya dan biasanya mempunyai sifat gabungan dari asam-asam karboksilat dan fenol-fenol. Asam-asam ini terdapat dalam keadaan bebas ataupun terikat sebagai ester-ester. Pada umumnya asam-asam ini larut didalam larutan alkali, membentuk larutan seperti sabun ataupun suspensi koloidal. Garam-garam logamnya dikenal sebagai resinat, beberapa diantaranya banyak digunakan dalam pembuatan sabun yang murah dan vernis.

Contohnya:

- Asam abietat;
- Asam kapolat;
- Asam guaiakonat;
- Asam pimaric (Pimaric);
- Asam kumiforat.

### b. Alkohol-alkohol resinat

Terdiri dari alkohol-alkohol kompleks yang mempunyai berat molekul yang tinggi, yang disebut resinotannol sebagai hasil polimerisasi dari alkohol. Alkohol-alkohol resinat terdapat dalam keadaan bebas maupun terikat sebagai ester dengan asam-asam aromatis (asam benzoat, asam salisilat, asam sinamat, asam umbellat).

Resinotannol yang sudah dapat diisolasi adalah:

- Aloeresinotannol;
- Ammoresinotannol dan galbaresinotannol;
- Peruresinotannol;
- Siaresinotannol dan sinnaresinotannol;
- Toluresinotannol.

### c. Resene-resene

Resene adalah zat-zat yang kompleks yang tidak mempunyai sifat-sifat kimiawi yang khas. Resene tidak membentuk garam atau ester, tidak larut dalam larutan alkali dan tidak terhidrolisis dengan alkali.

Contohnya:

- Alban dan fluavil;
- Kopalsene;
- Dammarresene;
- Olibanoresene.

### 2. Resin Buatan

Resin buatan adalah polimer buatan yang diperoleh dari proses polimerisasi antara dua atau lebih jenis senyawa kimia. Contoh dari resin buatan adalah karet buatan dan plastik.

#### Sifat-Sifat Resin

##### 1. Secara fisika:

- Keras;
- Transparan;
- Plastis;
- Lembek/Leleh.

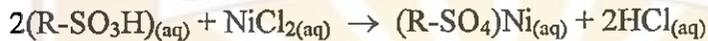
##### 2. Secara kimia, campuran dari:

- Asam-asam Resinat;
- Alkohol Rersinat;
- Resino Tannol;
- Ester-ester;
- Resen-resen;
- Bebas Zat Lemak;
- Sedikit mengandung oksigen dan banyak mengandung karbon.

## Klasifikasi *Ion Exchange Resins* (Metcalf dan Eddy, 2003)

### 1. *Strong Acid Cation Resins*

- Resin kation asam kuat memiliki sifat kimia yang hampir sama dengan asam kuat.
- Resin ini mudah terionisasi baik dalam asam (R-SO<sub>3</sub>H) dan garam (R-SO<sub>3</sub>Na) melalui rentang pH tertentu. Pembentukan gugus fungsi ion R-SO<sub>3</sub>H.
- Resin ini dapat mengubah garam logam menjadi asam dengan reaksi:



### 2. *Weak Acid Cation Resins*

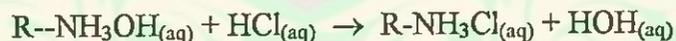
Pada resin kation asam lemah, grup ionisasinya adalah asam karboksilat (-COOH) yang berkebalikan sifatnya dengan grup asam sulfonat (SO<sub>3</sub>H) yang digunakan sebagai resin asam kuat.

### 3. *Strong Base Anion Resins*

- Resin anion basa kuat mudah terionisasi pada rentang pH tertentu seperti resin asam kuat.
- Ion Cl dapat ditukar dengan ion-ion penukar lain diantaranya OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dan NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### 4. *Weak Base Anion Resins*

- Resin ini digunakan dalam bentuk hidroksida dalam proses deionisasi yang akan bereaksi dengan larutan asam membentuk air murni dengan reaksi:



### 5. *Heavy Metal Selective Chelating Resins*

- Resin penyerap ini memiliki sifat yang sama dengan resin kation asam lemah namun memiliki derajat selektivitas yang tinggi terhadap kation logam berat.
- Resin ini berada dalam bentuk stabil kompleks dengan logam berat. Struktur resin ini biasanya dalam bentuk natrium adalah R-EDTA-Na.

## 2.6 Limbah Udang

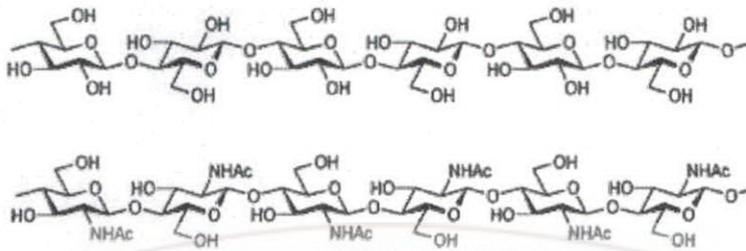
Sebagian besar limbah udang yang dihasilkan oleh usaha pengolahan udang berasal dari kepala, kulit dan ekornya. Kulit udang mengandung protein (25%-40%), kitin (15%-20%) dan kalsium karbonat (45%-50%), tetapi besarnya kandungan komponen tersebut tergantung pada jenis udangnya. Kandungan kitin dari kulit udang lebih sedikit dibandingkan dengan kulit atau cangkang kepiting. Kandungan kitin pada limbah kepiting mencapai 50%-60%, sementara limbah udang menghasilkan 42%-57%, sedangkan cumi-cumi dan kerang, masing-masing 40% dan 14%-35%. Namun karena bahan baku yang mudah diperoleh adalah udang, maka isolasi kitin dan kitosan biasanya lebih memanfaatkan limbah udang (Dept. Perikanan dan Kelautan RI, 2008).

Limbah padat *Crustacea* (kulit, kepala, kaki) merupakan salah satu masalah yang harus dihadapi oleh pabrik pengolahan *Crustacea*. Selama ini limbah tersebut dikeringkan dan dimanfaatkan sebagai pakan dan pupuk dengan nilai ekonomi yang rendah. Mengolahnya menjadi kitin atau kitosan akan memberikan nilai tambah yang cukup tinggi. Sebagai bahan utama, kulit *Crustacea* mengandung 14-35% (berat kering) kitin. Diperkirakan limbah kulit *Crustacea* dunia mencapai sekitar 5 juta ton (kering) atau setara dengan 200 ribu ton kitin. Di pasar Internasional, harga kitin dapat mencapai US\$ 10 per kilogram, sedangkan untuk kitosan US\$ 15-40 per kilogram tergantung kualitas dan jenisnya (Dept. Perikanan dan Kelautan RI, 2008).

## 2.7 Kitin dan Kitosan

Kitin  $(C_8H_{13}O_5N)_n$  merupakan biopolimer dengan kelimpahan yang terbesar di bumi setelah selulosa. Secara struktural kitin sama seperti selulosa, hanya saja merupakan polisakarida amino yang memiliki gugus asetamida pada karbon nomor 2 (lihat Gambar 2.2). Adanya gugus amino ini memberikan karakteristik yang unik bagi kitin seperti fungsi biologi yang khas dan memungkinkan terjadinya reaksi-reaksi modifikasi. Kitin diperkirakan memiliki potensi yang lebih banyak dibandingkan selulosa. Sifat-sifat spesifik kitin antara lain dapat mengalami biodegradasi, *biocompatible* dan memiliki bioaktivitas tertentu. Sifat-sifat inilah yang membuat kitin menarik tidak hanya sebagai sumber yang

berlimpah melainkan juga merupakan jenis material fungsional yang baru (Kurita, 2006).



Gambar 2.2 Struktur Molekul Selulosa (atas) dan Kitin (bawah)

Sumber: Oktarina, 2008

Kitin dapat di temukan di alam berbeda-beda tergantung pada sumbernya, hal ini dapat dilihat dari Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Persentase Kitin pada Makhluk Hidup

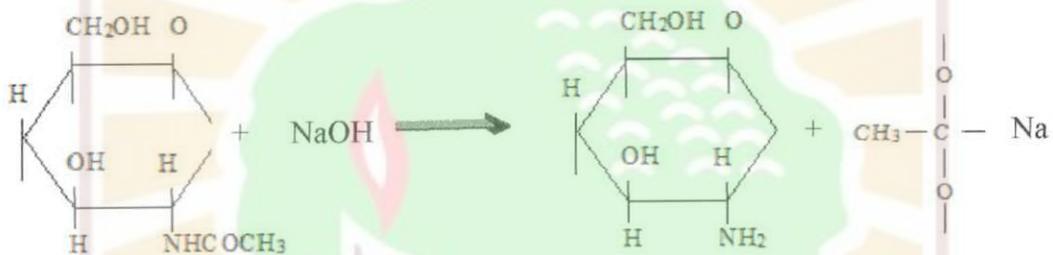
No	Sumber	% Kitin
1	Fungi (jamur)	5-20
2	Worms (cacing)	3-20
3	Squigs/octopus (gurita)	30
4	Spider (laba-laba)	38
5	Scorpions (kalajengking)	38
6	Cockroache (kecoa)	35
7	Water beetle (kumbang air)	37
8	Silk worm (larva)	44
9	Hermit crab (umang-umang)	69
10	Kepiting	71
11	Udang	20-30

Sumber: Muzzarelli, 1997

Kitosan dengan rumus empirisnya adalah  $C_6H_6CNHCOCH_3$  ditemukan oleh Routget pada tahun 1959. Kitosan merupakan turunan (derivat) dari kitin. Kitosan memiliki struktur (1-4) – 2 – Amino – 2 – Deoksi -  $\beta$  – D – Glukosa . Pembuatan kitosan dari kitin diperoleh melalui jalan melakukan proses pemasakan dengan alkil kuat (NaOH). Kitosan merupakan suatu polisakarida yang diperoleh melalui deasetilasi kitin. Persamaan reaksi deasetilasi kitin menjasi kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.3. Perbedaan kitin dan kitosan terdapat dalam derajat deasetilasinya (DD). DD adalah suatu parameter mutu kitosan yang menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari rendemen kitin maupun

kitosan. Disebut kitin jika memiliki  $DD < 70\%$  dan disebut kitosan jika memiliki  $DD > 70\%$  (Firdaus dkk, 2006).

Kitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, sedikit larut dalam HCl dan  $HNO_3$ , 0,5 %  $H_3PO_4$  sedangkan dalam  $H_2SO_4$  tidak larut. Kitosan juga tidak larut dalam beberapa pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetil formamida dan dimetilsulfida tetapi kitosan larut baik dalam asam formiat berkonsentrasi (0,2-100%) dalam air, asam asetat, asam laktat dan asam glutamat. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi. Berat molekul kitosan adalah sekitar  $1,2 \times 10^5$ , tergantung degradasi yang terjadi selama proses (Knorr, 1991).



**Gambar 2. 3 Persamaan Reaksi Deasetilasi Kitin**

*Sumber: R Schmuhl, HM Krieg and Keizer, 2001*

Larutan kitosan memiliki sifat-sifat yang spesifik dimana terdapat dua jenis gugus amino, yaitu (Fahmi, 1997):

1. Amino bebas (-NH<sub>2</sub>)

- Larut dalam larutan asam;
- Tidak larut dalam  $H_2SO_4$ ;
- Limited solubility dalam  $H_3PO_4$ ;
- Tidak larut dalam sebagian besar pelarut organik.

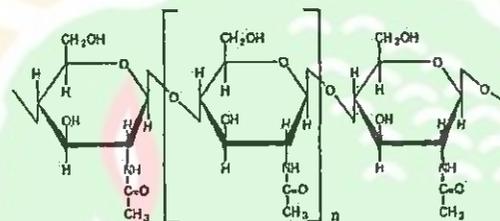
2. Kation Amino (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)

- Larut dalam larutan dengan  $pH < 6,5$ ;
- Membentuk larutan yang kental;
- Membentuk gel dengan polyanion;
- Dapat larut didalam campuran alkohol dengan air.

Kitosan mempunyai sifat menyerap dan menggumpal yang baik, sifat ini dapat meninggikan kereaktifannya dalam pembuatan turunannya. Satu sifat yang

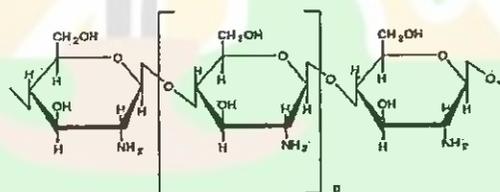
spesifik adalah kitosan mudah mengurai didalam pelarut yang sesuai. Disamping itu kitosan berintegrasi dengan zat-zat organik lainnya seperti protein. Oleh karena itu kitosan relatif lebih banyak digunakan pada berbagai bidang industri terapan dan kesehatan (Knorr, 1991).

Perbedaan antara kitin dan kitosan terletak pada kumpulan asetamida dari karbon dari karbon ke dua pada strukturnya. Pada kitosan sebagian dari kumpulan gugus asetil diganti dengan atom hidrogen melalui reaksi hidrolisis dengan alkali pekat. Kitosan secara umum merupakan kopolimer yang mengandung unit ulang kitin dengan kandungan nitrogennya melebihi 7% (Hargono, 2007).



**Gambar 2.4 Struktur Kitin**

*Sumber: Oktarina, 2008*



**Gambar 2.5 Struktur Kitosan**

*Sumber: Oktarina, 2008*

Pada gambar 2.4, terlihat bahwa kitin murni mengandung gugus asetamida ( $\text{NHCOCH}_3$ ), kitosan murni pada Gambar 2.5 mengandung gugus amino ( $\text{NH}_2$ ). Perbedaan gugus ini akan mempengaruhi sifat-sifat kimia senyawa tersebut (Fahmi, 1997).

### 2.7.1 Metode Penyediaan Kitin

Kitin secara komersial umumnya diekstraksi dari cangkang udang, cangkang kepiting dan tulang rawan cumi yang diperoleh dari limbah industri pengolahan hasil laut. Proses ekstraksi kitin dari cangkang udang, cangkang kepiting dan tulang rawan cumi secara kimia merupakan proses yang relatif sederhana. Ada

beberapa metode dasar ekstraksi kitin yang banyak dikembangkan dalam berbagai penelitian, seperti metode Hackman dan Goldberg, Blumberg dan Rigby dan metode Alimuniar (Hargono, 2007).

a. Metode Rigby

Sisa kulit *crustacea* direndam dengan larutan sodium karbonat 1% panas dicampur dengan asam klorida 1 - 5% dan kemudian sodium karbonat 0,4%.

b. Metode Blumberg

Cangkang udang dicampur dengan larutan sodium hidroksida 5 % panas, larutan HCl dingin dan larutan HCl 5 % panas.

c. Metode Hackman dan Goldberg

Tulang rawan cumi-cumi dibersihkan dengan air mengalir dan dikeringkan dalam oven, kemudian direndam dengan HCl 1 M selama 24 jam lalu disaring. Hasil saringan direfluks dengan NaOH 1 M pada suhu 100°C selama 5 jam dan kemudian dicuci dengan air suling dan dikeringkan.

d. Metode Alimuniar, A dan Zainuddin, R

Cangkang udang yang telah bersih dan kering direndam dengan HCl 2 M selama 24 jam untuk menghilangkan mineral yang terkandung dalam kulit. Untuk menghilangkan protein dilakukan dengan merendam selama 24 jam dengan NaOH 2M, kemudian dicuci dengan air bersih lalu dikeringkan dengan penyinaran matahari.

e. Metode No dan Meyers

Metoda isolasi kitin dengan metoda No dan Meyers meliputi dua tahap yaitu penghilangan protein (deproteinisasi) dan penghilangan mineral (deminalisasi).

Tahap deproteinasi merupakan tahap pemisahan protein menggunakan larutan basa NaOH 3.5% b/v. Perbandingan kulit udang terhadap volume NaOH yang digunakan sebesar 1:10 b/v. Campuran diaduk selama dua jam pada suhu 65°C. Residunya disaring dan dicuci dengan air suling hingga pH netral kemudian dikeringkan sehingga didapatkan residu bebas protein.

Tahap demineralisasi merupakan tahap yang perlu dilakukan untuk memisahkan mineral-mineral seperti kalsium dan magnesium dari cangkang udang. Tahap ini dilakukan dengan merendam cangkang udang dengan HCl 1M dengan perbandingan 1:15 b/v pada temperatur kamar selama 1 jam.

### 2.7.2 Metode Penyediaan Kitosan

Terdapat beberapa metode penyediaan kitosan antara lain (Hargono, 2007):

- a. Metode Wolfrom dan Rigby  
Kitin dicampur dengan 40% larutan NaOH dan direfluks pada suhu 115<sup>0</sup>C selama 4 jam, kemudian didinginkan dan seterusnya dicuci dengan air.
- b. Metode Fujita  
Kitin dicampur dengan NaOH 50% dan larutan paraffin selama 2 jam pada suhu 120<sup>0</sup>C, campuran tersebut dituangkan dalam air dan seterusnya disaring dan dibilas dengan air suling.
- c. Metode Horowitz  
Kitin dicampur dengan larutan KOH dan campuran logam nikel dibawah aliran gas nitrogen. Campuran dipanaskan pada suhu 180<sup>0</sup> C selama 30 menit, setelah itu dimasukkan kedalam etanol dan akan mengendap kemudian hasil yang diperoleh dicuci dengan air suling.
- d. Metode Alimuniar dan Zainuddin  
Kitin dicampur dengan NaOH 40% pada suhu 30<sup>0</sup>C dan dibiarkan selama 6 hari, dan setiap harinya dilakukan pengadukan kemudian dicuci dengan air. Kitosan yang diperoleh lalu dijemur.
- e. Metoda No dan Meyers  
Kitin hasil isolasi dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi larutan NaOH 50% b/v selama 4 jam pada suhu 100<sup>0</sup>C dengan perbandingan 1:10 (b/v). Campuran tersebut diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik, suhu diusahakan konstan. Hasil ekstrak kitin disaring menggunakan penyaring kain. Residunya yang merupakan kitosan, dicuci dengan air sampai netral dan dibilas menggunakan aquades. Kitosan dikeringkan dalam oven dengan suhu 65<sup>0</sup>C selama 24 jam, kemudian ditimbang. Untuk menguji kelarutan kitosan,

diambil sejumlah tertentu kitosan kemudian dilarutkan dalam asam asetat 1% v/v dengan perbandingan 3-4% b/v (Fahmi, 1997).

### 2.7.3 Sifat-Sifat Kitosan

Sifat kationik biologi dan sifat larutan kitosan adalah sebagai berikut (Oktarina, 2008):

#### 1. Sifat kationik:

- a. Linear polielektrolit pada pH asam;
- b. Jumlah muatan positif tinggi: satu muatan per unit gugus glukosamin, jika banyak material bermuatan negatif (seperti protein) maka muatan positif kitosan berinteraksi kuat dengan permukaan negatif;
- c. Flokulan yang baik: gugus  $\text{NH}_3^+$  berinteraksi dengan muatan negatif dari koloid;
- d. Mengikat ion-ion logam (Fe, Cu, Cd, Hg, Pb, Cr, Ni, Pu dan U).

#### 2. Sifat biologi:

- a. Dapat terdegradasi secara alami;
- b. Polimer alami;
- c. Non toksis.

#### 3. Sifat kimia:

- a. Linear oliamin (poli D-glukosamin) yang memiliki gugus amino yang baik untuk reaksi kimia dan pembentukan garam dengan asam;
- b. Gugus amino yang reaktif;
- c. Gugus hidroksil yang reaktif ( $\text{C}_3\text{-OH}$ ,  $\text{C}_6\text{-OH}$ ) yang dapat membentuk senyawa turunannya.

#### 4. Sifat larutan kitosan (Kationik Amin, $\text{NH}_3^+$ ):

- a. Berbentuk larutan viskos;
- b. Berbentuk gel dengan polianion;
- c. Larut dalam campuran alkohol dan air.

### 2.7.4 Karakteristik Kitosan

Pada Tabel 2.4 dapat dilihat beberapa karakteristik kitosan. Karakteristik kitosan merupakan suatu indikator apakah kitosan yang dibuat telah sesuai standar yang

berlaku atau belum, hal-hal yang perlu diketahui dari kitosan yang didapat yaitu antara lain (Oktarina, 2008):

1. Penentuan susut pengeringan (Anonim, 1995).

Krus porselen dipanaskan pada suhu 105°C selama 30 menit, kemudian didiamkan di dalam desikator sampai suhunya mencapai suhu kamar dan kemudian ditimbang. Kemudian kitosan sebanyak 5 gram ditimbang dan ditempatkan dalam krus porselen tadi kemudian dipanaskan pada suhu 105°C selama 30 menit dan kemudian didiamkan di dalam desikator sampai suhunya mencapai suhu kamar dan kemudian ditimbang. Susut pengeringan dapat dicari dengan persamaan di bawah:

$$\text{Susut pengeringan} = \frac{W_1 - W_2}{\text{Bobot Sampel}} \times 100\% \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan :

$W_1$  = bobot krus porselen + kitosan sebelum dipanaskan

$W_2$  = bobot krus porselen + kitosan setelah dipanaskan

2. Uji bebas protein.

Uji bebas protein ditentukan dengan Metoda Biuret menggunakan larutan  $\text{CuSO}_4$ , jika tidak terbentuk warna ungu maka residu kulit udang yang dideproteinasi telah bebas protein (Sudarmadji, 1994).

3. Penentuan Derajat Deasetilasi Kitosan (Sabnis & Block, 1997).

DD kitosan diukur menggunakan analisis spektroskopi infra merah (FT-IR). Sebanyak 50 mg kitosan ditimbang dan 120 mg KBr, dicampur dan digerus menggunakan mortir dan stamfer selama 10 menit. 40 mg campuran dicetak menjadi pellet KBr. Spektrum diukur menggunakan Spektrofotometer IR. DD kitosan ditentukan dengan metoda *baseline*, yakni berdasarkan perbandingan nilai absorbansi pita serapan dari spektrum inframerah pada  $1655 \text{ cm}^{-1}$  dan  $3450 \text{ cm}^{-1}$  dengan menggunakan Persamaan (2.2) di bawah:

$$\text{DD} = \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100\% \dots\dots\dots(2.2)$$

Keterangan:

$A_{1655}$  = log (DF/ DE)

- $A_{3450}$  = log (AC/ AB)  
 $A_{1655}$  = Absorbansi gugus amida yang ada pada kitosan dengan bilangan gelombang 1655  $\text{cm}^{-1}$ .  
 $A_{3450}$  = Absorbansi gugus hidroksil yang ada pada kitosan dengan bilangan gelombang 3450  $\text{cm}^{-1}$ .  
 1,33 = nilai rasio  $A_{1655}/ A_{3450}$  untuk kitosan yang terdeasetilasi sempurna.

4. Penetapan Kadar  $\text{Ca}^{2+}$  (SNI 06.6989.56.2005) dan  $\text{Mg}^{2+}$  (SNI06.6989.55.2005)

Penetapan kadar Ca dan Mg dilakukan dengan menggunakan SSA. Larutan standar logam yang akan ditentukan Ca dan Mg dilihat masing - masing dengan konsentrasi untuk larutan standar  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  adalah 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L dan  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  adalah 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L. Peralatan SSA diatur sesuai dengan logam yang akan ditentukan kadarnya. Penentuan logam Ca dilakukan pada panjang gelombang 4227 nm dan Mg pada 2852 nm. Adsorban larutan sampel diukur pada kondisi yang sama dengan larutan standar. Konsentrasi larutan sampel ditentukan dengan menggunakan kurva kalibrasi larutan standar.

Tabel 2.4 Karakteristik Kitosan

No	Identikasi	Persyaratan (Fahmi, 1997)
1.	Bentuk	Serbuk granul, warna putih –hampir kuning, tidak berbau dan tidak berasa
2.	Susut pengeringan	Tidak lebih dari 10%
3.	Kelarutan kitosan	Praktis tidak larut dalam air, sangat sukar larut dalam alkohol, larut dalam asam asetat dan asam laktat
4.	Derajat deasetilasi	Lebih dari 70%
5.	Uji bebas protein	Tidak terbentuk warna ungu
6.	Logam Magnesium	$\leq 40$ ppm
7.	Logam Kalsium	$\leq 40$ ppm

Sumber: Fahmi, 1997

2.7.5 Kegunaan Kitosan (Kumar, 2000 & Rowe *et. al*, 2009)

Kitosan banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang tergantung dari kualitasnya:

1. Bidang medis dan kesehatan

Kitosan dapat mempercepat proses penyembuhan luka dan banyak digunakan dalam bidang kesehatan antara lain sebagai benang operasi. Benang operasi ini

mempunyai keunggulan dapat diurai dan diserap dalam jaringan tubuh, tidak toksik, dapat disterilisasi dan dapat disimpan untuk penggunaan dalam waktu yang cukup lama. Benang operasi yang terbuat dari kitosan tidak perlu dibuang dari tubuh karena dapat terurai dengan sendirinya (*biodegradable*). Kitosan juga banyak dibuat dalam bentuk tablet sebagai penurun kadar kolesterol tubuh karena kemampuannya mengikat lemak. Selain itu, kitosan juga banyak dimanfaatkan sebagai bahan utama pada sediaan untuk luka bakar, lebih baik dari bahan yang terbuat dari tulang rawan, karena dapat menyerap air dan dapat bergabung secara harmonis dengan jaringan tubuh. Manfaat kitosan yang lain dalam bidang kesehatan adalah sebagai antikanker, pembuatan kapsul (mikrokapsulasi) dan bahan pembuat lensa kontak. Campuran kitosan dan PVA yang diiradiasi dapat menghasilkan hidrogel yang transparan, kuat secara mekanik dan dapat digunakan sebagai antibakteri dan mencegah infeksi. Kegunaan kitosan dalam bidang farmasi terutama sebagai eksipien dan sistem penghantaran obat. Keuntungan penggunaan polimer ini adalah biokompatibilitas dan biodegradabilitas yang baik, tidak beracun dan mudah dimodifikasi secara kimia. Aplikasi kitosan sebagai eksipien dalam formulasi obat telah banyak digunakan dan diteliti, diantaranya sebagai bahan pengisi dalam pembuatan tablet. Selain itu juga sebagai bahan pembuatan garam-garam glukosamin yang mempunyai banyak manfaat dibidang kedokteran, misalnya untuk menyembuhkan influenza dan radang usus.

## 2. Bidang pertanian.

Larutan kitosan yang diiradiasi dapat digunakan untuk melapisi buah-buahan untuk memperpanjang masa simpannya.

## 3. Bidang pangan

Sifat kitin dan kitosan yang dapat mengikat air dan lemak, menyebabkan keduanya dapat digunakan sebagai media pewarnaan makanan. Kitin mikrokristal jika ditambahkan pada adonan roti, akan dapat meningkatkan pengembangan volume roti tawar yang dihasilkan. Selain itu juga sebagai pengental dan pembentuk emulsi yang lebih baik dari pada selulosa mikrokristal. Pada pemanasan tinggi, kitin akan menghasilkan pyrazine yang potensial sebagai zat penambah cita rasa. Kitosan sangat cocok untuk

menurunkan kadar asam pada buah-buahan, sayuran dan ekstrak kopi karena sifatnya yang dapat bereaksi dengan asam-asam polifenol. Kitin dan kitosan tidak beracun sehingga aman bagi manusia.

#### 4. Industri kosmetika.

Pada saat ini telah berkembang produk sampo kering mengandung kitin yang disuspensikan dalam alkohol. Termasuk pembuatan losio dan sampo cair yang mengandung 0,5-6,0 % garam kitosan. Sampo ini memiliki kelebihan, yaitu dapat meningkatkan kekuatan berkilaunya rambut karena adanya interaksi antara polimer tersebut dengan protein rambut.

#### 5. Industri fungisida

Kitosan memiliki sifat antimikroba melawan jamur yang lebih kuat dari kitin. Jika kitosan ditambahkan pada tanah, maka akan menstimulir pertumbuhan mikroba-mikroba yang dapat mengurai jamur. Kitosan juga dapat disemprotkan langsung pada tanaman, misalnya larutan 0,4 % kitosan jika disemprotkan pada tanaman tomat dapat menghilangkan virus *Tobacco Mozaik*.

#### 6. Penanganan limbah.

Kitosan dapat digunakan sebagai bahan penggumpal dalam penanganan limbah karena sifat poli kationiknya, terutama limbah berprotein yang kemudian dapat dimanfaatkan sebagai pakan ternak.

#### 7. Industri tekstil

Serat tenun dapat dibuat dari kitin dengan cara mensuspensikan kitin dalam asam format, kemudian ditambahkan asam trikloro asetat dan segera dibekukan pada temperatur 20<sup>0</sup> C selama 24 jam. Jika larutan ini dipintal dan dimasukkan dalam etil asetat maka akan terbentuk serat tenun yang potensial untuk industri tekstil. Pada kerajinan batik, pasta kitosan dapat menggantikan "malam" (wax) sebagai media membuat batik.

### 2.7.6 Regenerasi Kitosan

Teknik *recovery* logam berdasarkan rusak dan tidaknya suatu biosorben dibedakan menjadi dua (Drastinawati, 2002):

1. Teknik *recovery* yang non destruktif yaitu teknik *recovery* yang tidak menimbulkan kerusakan pada sel biosorben dengan harapan biomassa yang telah lepas dari logam serapannya dapat digunakan kembali untuk mengikat logam.
2. Teknik *recovery* yang destruktif, merupakan teknik *recovery* yang merusak sel-sel biosorben yang didesorpsi. Jadi biomassa yang telah bebas dari ion logam serapannya tidak dapat digunakan untuk menyerap ion logam yang baru. Misalnya desorpsi dengan cara pembakaran, pelarutan dengan asam atau basa kuat yang pekat.

Proses regenerasi kitosan untuk memperoleh kembali logam yang telah terjerap di dalam kitosan melalui proses desorpsi. Desorpsi merupakan proses pelepasan kembali ion atau molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif pada kitosan. Proses ini menggunakan larutan  $H_2SO_4$  sebagai zat pelarut. Dari hasil penelitian diperoleh bahwa kemampuan  $H_2SO_4$  0,1 M 1 : 50 dengan pengadukan selama 24 jam sebagai zat pelarut mampu menjerap kembali ion logam Cu dari kitosan (Fahmi, 1997).

## 2.8 Pembentukan Kompleks Kitosan dengan Logam

Kitosan bersifat polielektrolit yang dapat mengikat logam Cu, sehingga dapat berfungsi sebagai pengikat terhadap logam Cu dalam air limbah. Polielektrolit merupakan bagian dari polimer khusus yang dapat terionisasi dan mempunyai kemampuan untuk membuat terjadinya suatu flokulasi dalam medium cair. Prinsip dasar dalam mekanisme pengikatan antara kitosan dan logam Cu yang terkandung dalam limbah cair adalah prinsip penukaran ion (Hargono, 2007).

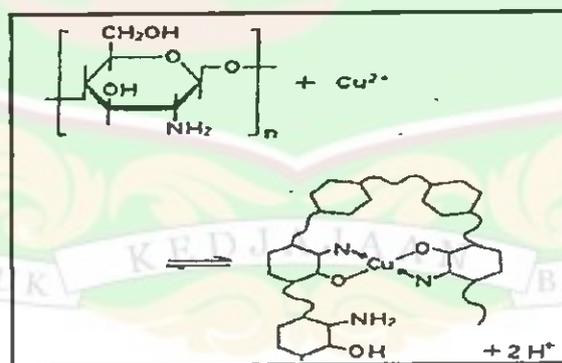
Penukaran ion dimana garam amina yang terbentuk karena reaksi amina dengan asam akan mempertukarkan proton yang dimiliki logam pencemar dengan elektron yang dimiliki oleh Nitrogen (N). Dari proses tersebut terjadi pengikatan Cu oleh gugus N dan O sehingga menghasilkan senyawa kompleks Cu-Kitosan. Reaksi pembentukan kompleks (khelat) ini merupakan reaksi asam-basa Lewis, dengan asam Lewis adalah penerima elektron, dan basa Lewis adalah penyumbang elektron. Pada pembentukan kompleks kitosan-ion logam tembaga, ligan  $-NH_2$  bertindak sebagai basa Lewis yang menyumbangkan sepasang

elektron ke ion logam (asamnya) membentuk ikatan kovalen koordinasi (Underwood, 2001).

Logam Cu tersebut akan terikat atau terserap, terkumpul dan terjadilah flok-flok logam. Limbah cair yang mengandung logam berat apabila direaksikan dengan reagen yaitu kitosan khususnya dengan gugus aminanya maka akan berubah menjadi koloid dan koloid inilah yang disebut flok. Logam berat dan logam lain secara keseluruhan dalam larutan elektrolit merupakan partikel bermuatan positif, sedangkan kitosan adalah polielektrolit bermuatan negatif, reaksi antara kedua partikel akan menuju pada arah penghilangan gradien muatan dan terbentuk senyawa produk yang tidak bermuatan (Hargono, 2007).

Selain dengan cara tersebut di atas, pembentukan senyawa kompleks juga dapat terjadi melalui mekanisme yang disebut dengan jembatan antar partikel. Apabila dua atau lebih ion logam tembaga yang terikat sepanjang gugus aktif kitosan, suatu jembatan partikel akan dibentuk. Jembatan partikel tersebut kemudian akan jalin-menjalin dengan jembatan partikel lain selama waktu kontak antara kitosan dengan sampel dan mengendap dengan mudah sebagai suatu hasil dari penambahan ukuran (Hargono, 2007).

Proses pengikatan logam Cu oleh kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.6 berikut:

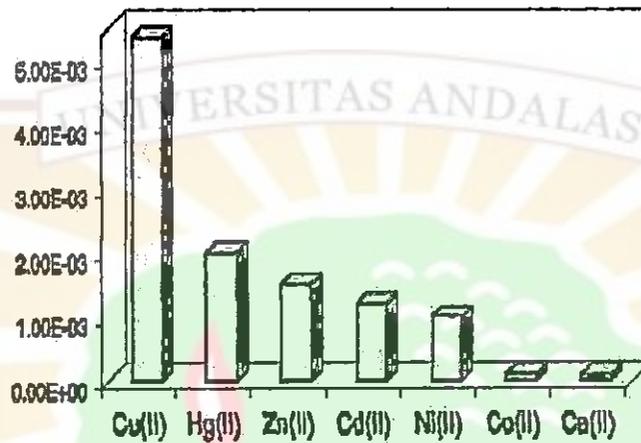


**Gambar 2.6 Mekanisme Pengikatan Logam Tembaga (Cu) oleh Kitosan**

*Sumber: Widodo, 2005*

Pada Gambar 2.6 di atas terjadi pengikatan Cu oleh gugus N (nitrogen) dan O (oksigen). Logam Cu tersebut akan terikat atau terserap, terkumpul dan terbentuk endapan logam, sedangkan jumlah maksimum tembaga yang dapat diserap adalah 0,5 mol/ mol  $-\text{NH}_2$ . Bentuk kompleks yang terbentuk antara logam tembaga

dengan kitosan adalah  $[\text{Cu}(-\text{NH}_2)_2](\text{OH})_2$ . Jenis kation (logam) yang diserap mempengaruhi mekanisme interaksi kitosan dengan logam. Tingkat afinitas kitosan (lihat Gambar 2.7) terhadap kation dapat diurutkan sebagai:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ , dimana anion bagi logam yang digunakan adalah klorida (Kurita, 2006).



**Gambar 2.7** Selektivitas Ionik Kitosan: Jumlah (mol) Kation Divalen yang Dapat Terserap Kitosan

Sumber: Oktarina, 2008

Pengaruh anion yang digunakan juga telah dipelajari secara terpisah dan diketahui bahwa adanya ion sulfat akan meningkatkan fiksasi butiran kitosan yang mengalami pengembangan (*swelling*). Efisiensi pengikatan merupakan penurunan konsentrasi logam yang dapat diikat oleh kitosan yang dinyatakan dengan persentase. Besarnya efisiensi dapat dihitung berdasarkan Persamaan 2.3.

$$\% R = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \% \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

- Dimana: R = Efisiensi pengikatan (%)  
 $C_{in}$  = Konsentrasi Cu pada larutan awal (ppm)  
 $C_{out}$  = Konsentrasi Cu pada larutan saat kesetimbangan (ppm)

Kapasitas pengikatan merupakan besarnya kemampuan kitosan dalam mengikat logam berat. Kapasitas pengikatan dinyatakan dalam mg logam berat/ml kitosan. Besarnya kapasitas pengikatan dapat dihitung berdasarkan Persamaan 2.4.

$$\text{Kapasitas pengikatan (mg/g)} = \frac{\%R}{100} \times C_{in} \times \frac{V}{V} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

Dimana:  $R$  = Kapasitas pengikatan (mg/g)  
 $C_{in}$  = Konsentrasi Cu pada larutan saat awal (ppm)  
 $V$  = Volume larutan yang digunakan (L)  
 $v$  = Volume kitosan yang digunakan (ml)

## 2.9 Penelitian yang Terkait dengan Penyisihan Logam Berat Menggunakan Kitosan.

Beberapa penelitian mengenai penggunaan kitosan sebagai resin penyerap logam berat, diantaranya:

### 1. Penggunaan Kitosan untuk Menghilangkan Krom (VI) dalam Air

Pada penelitian ini dilakukan proses optimasi menggunakan 50 ml larutan standar Cr (VI) untuk mencari waktu kontak optimum dan pH optimum penyerapan logam krom (VI). Hasil yang didapat dari penelitian ini yaitu pH optimum 7,3 dengan efisiensi pengikatan sebesar 32% dan dengan waktu kontak optimum yaitu 5 menit dengan efisiensi pengikatan 31,7%. Setelah pH optimum dan waktu kontak optimum didapat maka dilakukan lagi penelitian tentang penentuan rasio berat Cr (VI) yang terserap juga dengan menggunakan larutan standar Cr (VI) dan menggunakan waktu optimum dan pH optimum yang sudah didapat dari penelitian sebelumnya. Hasil Penentuan Rasio Berat Cr (VI) yang terserap yaitu diantara 9,1-9,5 mg Cr (VI)/g kitosan (Fitriasti, 2010).

### 2. Analisa Kefektifan Penggunaan Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Berat

Tujuan dari penelitian ini yaitu melihat kemampuan larutan kitosan untuk menurunkan kadar logam berat yaitu Seng (Zn), Krom (Cr), Tembaga (Cu), Kobalt (Co), Nikel (Ni) dan Besi (Fe). Kitin diperoleh dari cangkang udang yang diisolasi dengan menggunakan Metode Hackmen (1954) dan kitosan dihasilkan dengan menggunakan Metoda Alimuniar dan Zainuddin. Pada penelitian ini kitosan dilarutkan dalam asam asetat 1%. Larutan kitosan yang dihasilkan disediakan dengan variasi volume, kosentrasi dan pH. Sampel logam berat yang disediakan berupa 500 ml sampel standar seperti  $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4$ ,  $FeSO_4$ . Sampel dicampur dengan larutan kitosan dan dilakukan flokulasi dengan Metoda Jar Test dengan kecepatan 40 rpm selama 3 menit kemudian didiamkan selama 15 menit.

Analisa kuantitatif diukur menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom. Dari hasil pengukuran tersebut dapat dilihat bahwa kemampuan optimum kitosan dalam menyerap 10 ppm larutan standar logam-logam berat yaitu pada konsentrasi 900 ppm dimana volume optimum 10 ml dengan pH optimum 9. Pada kondisi optimum tersebut persentase penurunan kadar logam berat mencapai 90,31%, ini menunjukkan kitosan mampu menurunkan kadar logam berat. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 2.5 di bawah ini (Agusnar, 2003).

**Tabel 2.5 Data Pengukuran Kemampuan Kitosan Menurunkan Kadar Logam Berat**

No	Sampel Logam Berat	Konsentrasi Awal (ppm)	Konsentrasi Akhir (ppm)	Penyerapan (%)
1	Zn	10	0,975	90,25
2	Cr	10	0,047	99,53
3	Cu	10	0,392	96,08
4	Co	10	2,3333	79,67
5	Ni	10	0,0614	99,38
6	Fe	10	2,0043	79,96

Sumber: Agusnar, 2003

3. Studi Perbandingan Penggunaan Kitosan dan Amberjet 1200 Terhadap Penurunan Kadar Logam Tembaga Cu (II) dengan Metoda Spektrofotometri Serapan Atom

Penelitian ini bertujuan untuk melihat perbandingan penggunaan kitosan (resin alami) dengan Amberjet 1200 (resin sintesis) untuk menurunkan konsentrasi logam Cu (II). Percobaan dilakukan dengan menggunakan kitosan berukuran 100 mesh (150 mikron) ditimbang dengan variasi berat dan dimasukkan ke dalam kolom kaca lalu ditambahkan larutan sampel standar Cu (II) dengan konsentrasi 10 ppm volume 50 ml. Kemudian direndam dengan variasi waktu lalu disaring. Filtratnya diambil dan dibuat pH 3 lalu dianalisis dengan metoda Spektrofotometri Serapan Atom. Pada keadaan yang sama Amberjet 1200 ditimbang dengan variasi berat dan dimasukkan ke dalam kolom kaca lalu ditambahkan larutan sampel Cu (II) dengan konsentrasi 10 ppm volume 50 ml. Kemudian direndam dengan variasi waktu lalu disaring. Filtratnya diambil dan dibuat pH 3 lalu dianalisis dengan metoda Spektrofotometri Serapan Atom. Dari hasil penelitian diperoleh kondisi waktu penyerapan optimum kitosan dan

Amberjet 1200 dalam kolom 15 menit, sedangkan berat optimum penggunaan kitosan 1g dan Amberjet 3g. Pada kondisi optimum tersebut, kitosan menurunkan kadar logam Cu sebesar 98,84% sedangkan Amberjet 1200 sebesar 97,04% (Agusnar, 2003).



# BAB III

## METODOLOGI

### 3.1 Umum

Penelitian ini dilakukan dengan memanfaatkan kitosan yang berasal dari cangkang udang berupa kulit, kepala dan ekor sebagai resin untuk menyisihkan logam tembaga (Cu) melalui mekanisme secara *batch*. Percobaan dilakukan untuk menentukan kondisi optimum pada variasi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan variasi waktu kontak terhadap efisiensi penyisihan dan kapasitas pengikatan logam Cu dalam sampel limbah percetakan koran.

### 3.2 Waktu Penelitian

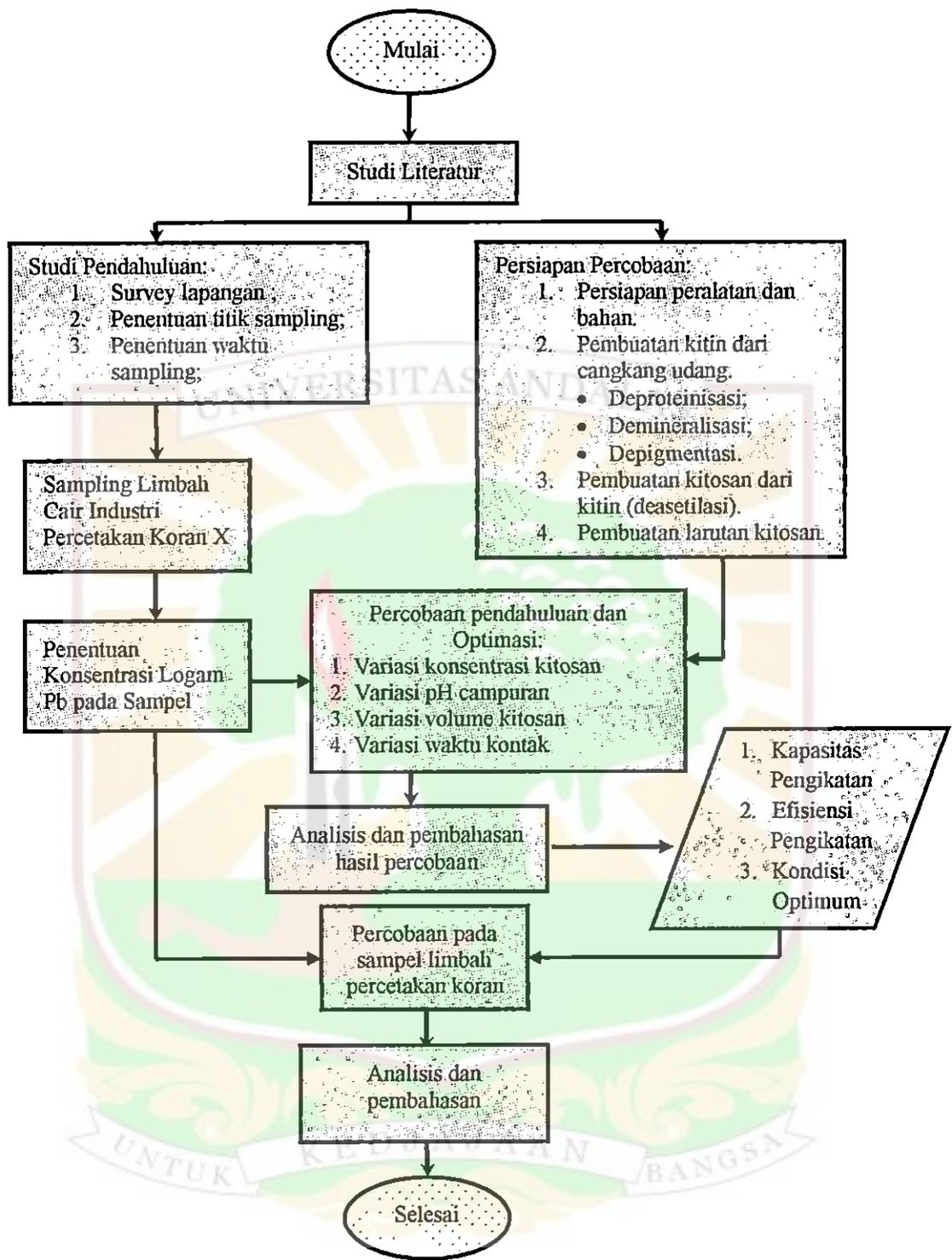
Waktu penelitian yang dilakukan dimulai pada bulan Februari 2011 yang diawali dengan pengambilan sampel hingga analisis di laboratorium.

### 3.3 Lokasi Penelitian

Pengambilan sampel dilakukan di salah satu Industri Percetakan Koran Kota Padang. Sedangkan analisis sampel dilakukan di Laboratorium Air Teknik Lingkungan Universitas Andalas, Padang dan percobaan dilakukan di Laboratorium Air dan Laboratorium Penelitian Teknik Lingkungan Universitas Andalas

### 3.4 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian meliputi studi literatur, persiapan percobaan penelitian, percobaan optimasi dengan larutan artifisial  $\{Cu(NO_3)_2\}$  pada variasi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan waktu kontak. Selanjutnya menentukan kondisi optimum dari kapasitas dan efisiensi pengikatan yang didapatkan, kemudian dilanjutkan percobaan dengan sampel pada kondisi optimum yang diperoleh kemudian dilakukan analisis dan pembahasan. Tahapan penelitian dapat dilihat pada diagram alir tahapan penelitian pada Gambar 3.2.



Gambar 3.1. Diagram Alir Tahapan Pelaksanaan Penelitian

### 3.4.1 Studi Literatur

Studi literatur laporan ini mengkaji tentang limbah cair; karakteristik, sumber dan dampak limbah cair; limbah percetakan koran; baku mutu limbah percetakan koran; logam Tembaga (Cu); dampak negatif logam Tembaga (Cu); dan penjelasan kitosan sebagai resin penyerap logam tembaga.

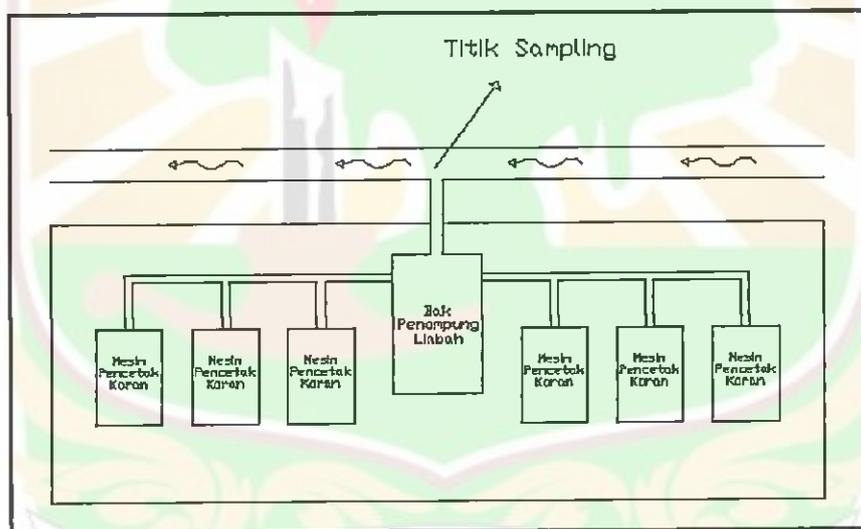
### 3.4.2 Studi Pendahuluan

#### 3.4.2.1 Survei Lapangan

Survei lapangan dilakukan untuk dapat menentukan titik sampling dan waktu pengambilan sampel yang tepat. Survei lapangan dilakukan pada sumber-sumber penghasil Limbah Cair Industri Percetakan Koran dan *outlet* limbah cairnya.

#### 3.4.2.2 Lokasi Pengambilan Sampel

Limbah cair industri percetakan berasal dari residu tinta yang digunakan untuk mencetak ataupun tinta yang rusak, limbah bahan pengering, limbah bahan pelarut penyamakan warna serta limbah bahan pencair dari *processor plat* dan mesin cetak. Limbah cair percetakan koran ini ditampung pada bak penampungan sementara dan langsung dibuang ke badan air (*outlet*) tanpa pengolahan sebelumnya. Oleh karena itu pengambilan sampel dilakukan pada *outlet*-nya. Untuk lebih jelasnya lokasi titik sampling dapat dilihat pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Lokasi Pengambilan Sampel Limbah Cair Industri Percetakan Koran X, Kota Padang

#### 3.4.2.3 Penentuan Waktu Pengambilan Sampel

Kegiatan produksi koran pada hari kerja (Senin sampai Jumat) adalah sejumlah 25.000 eksemplar koran sedangkan pada hari libur (Sabtu dan Minggu) hanya 15.000 eksemplar (Sari, 2010). Sehingga waktu pengambilan sampel diambil pada hari kerja dalam waktu seminggu yaitu pada hari Senin dan Rabu dan untuk mewakili hari libur diambil pada hari Sabtu. Pengambilan sampel dilakukan pada pagi hari setelah proses percetakan koran selesai pada Bulan Januari tahun 2011.

### 3.4.3 Persiapan Percobaan

Kegiatan yang perlu dilakukan pada persiapan percobaan ini adalah persiapan peralatan serta bahan yang digunakan. Selain itu, dilakukan persiapan resin larutan kitosan.

#### 3.4.3.1 Persiapan Alat dan Bahan

##### a. Alat

Alat yang digunakan dalam percobaan ini adalah sebagai berikut:

1. Blender berfungsi menghaluskan kitosan;
2. *Beaker glass* berkapasitas 1000 ml dan 5000 ml;
3. Alat pengaduk magnetik berpemanas berfungsi sebagai pengaduk dan pemanas pada proses pembuatan kitosan;
4. Termometer berfungsi mengukur suhu pada proses pengadukan kitosan;
5. Batang pengaduk berfungsi membantu pengadukan kitosan;
6. Penyaring plastik berfungsi menyaring cangkang pada proses penghilangan protein dan proses penghilangan mineral;
7. Oven berfungsi mengeringkan kitosan;
8. Neraca digital berfungsi menimbang kitosan;
9. FT-IR One Perkin Elmer 753 B berfungsi mengukur derajat deasetilasi kitosan;
10. pH meter mengukur pH sampel sebelum dan sesudah penambahan kitosan;
11. Pipet gondok;
12. Spektrofotometer Serapan Atom digunakan untuk mengukur kadar mineral kalsium dan magnesium pada kitosan dan mengukur kadar logam besi pada sampel;
13. Labu ukur 1000 ml dan 2000 ml.

##### b. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah:

1. Larutan NaOH 3.5%

Larutan NaOH 3.5 % dibuat dengan melarutkan 35 gram kristal NaOH di dalam labu ukur 1 liter dengan menggunakan aquabides.

## 2. Larutan HCl 1 N

Larutan HCl 1 N dibuat dengan cara melarutkan 89 ml larutan HCl pekat dengan aquabides menjadi 1 liter di dalam labu ukur 1 liter.

## 3. Larutan NaClO 0.5%

Larutan NaClO 0.5% dibuat dengan cara melarutkan 5 ml larutan NaClO 100% di dalam labu ukur 1 liter dengan aquabides.

## 4. Larutan aseton teknis

## 5. Larutan NaOH 60%

Larutan NaOH 60 % dibuat dengan melarutkan 600 gram kristal NaOH di dalam labu ukur 1 liter dengan menggunakan aquabides.

## 6. Larutan asetat 1%

Larutan asam asetat 1% dibuat dengan cara melarutkan 1 ml larutan asam asetat 100% di dalam labu ukur 100 ml dengan aquabides.

## 7. Larutan induk artifisial $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 1000 ppm.

### 3.4.3.2 Persiapan Kitin dari Cangkang Udang

Isolasi kitin dari cangkang udang dilakukan menggunakan metoda yang dikembangkan oleh No dan Meyers dengan beberapa modifikasi. Kitin dihasilkan melalui proses deproteinisasi, demineralisasi, dan depigmentasi.

#### a. Proses Deproteinisasi

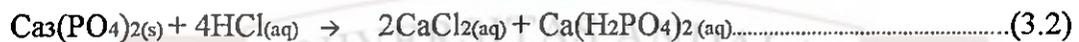
Tahap deproteinasi merupakan tahap pemisahan protein menggunakan larutan basa NaOH 3.5% b/v. Perbandingan kulit udang terhadap volume NaOH yang digunakan sebesar 1:10 b/v. Campuran diaduk selama dua jam pada suhu  $65^\circ\text{C}$ . Residunya disaring dan dicuci dengan air suling hingga pH netral kemudian dikeringkan sehingga didapatkan residu bebas protein.

#### b. Proses Demineralisasi

Tahap demineralisasi merupakan tahap yang perlu dilakukan untuk memisahkan mineral-mineral seperti kalsium dan magnesium dari cangkang udang. Tahap ini dilakukan dengan merendam cangkang udang dengan HCl 1M dengan perbandingan 1:10 b/v pada temperatur kamar selama 1 jam. Hampir semua ion-ion logam membentuk garam klorida yang mudah larut dalam air, sehingga

penggunaan HCl dipandang efektif dalam proses pemisahan mineral dari kulit udang (Fahmi, 1997 & Kim, 2004). Residu hasil demineralisasi dicuci hingga pH netral dan dikeringkan.

Proses yang terjadi pada proses penghilangan kalsium disebut dekalsifikasi. Reaksi dekalsifikasi diberikan oleh Persamaan (3.1) dan (3.2) berikut:



### c. Proses Depigmentasi

Tahap dekolourisasi merupakan tahap penghilangan pigmen warna dan pemutihan karena adanya pigmen warna dapat menurunkan kualitas kitin. Penghilangan pigmen warna kitin dapat dilakukan dengan cara oksidasi. Supaya kitin tidak ikut teroksidasi maka digunakan oksidator lemah, yaitu larutan natrium hipoklorit encer (NaClO 0,5%). Kitin kasar direndam dengan aseton pada temperatur kamar dengan perbandingan 1:20 b/v selama 4 jam untuk menghilangkan pigmen warnanya kemudian diputihkan dengan larutan natrium hipoklorit dengan perbandingan 1:20 b/v selama 30 menit. Residu hasil depigmentasi dicuci hingga pH netral dan dikeringkan.

#### 3.4.3.3 Pembuatan Kitosan dari Kitin (Deasetilasi)

Isolasi kitosan dari kitin dilakukan menggunakan metoda yang dikembangkan oleh Metode No dan Meyer dengan beberapa modifikasi. Proses ini dilakukan dengan cara merebus kitin dengan larutan NaOH 60% pada suhu 100<sup>0</sup> C selama 4 jam dengan perbandingan 1:30 b/v. Residu hasil deasetilasi dicuci hingga pH netral dan dikeringkan. Pelepasan gugus asetil dari kitin menghasilkan kitosan (Fahmi, 1997).

#### 3.4.3.4 Pembuatan Larutan Kitosan

Tahap pelarutan kitosan didahului dengan tahap penghalusan kitosan dengan menggunakan alat blender. Setelah kitosan berubah bentuk menjadi bubuk kemudian sesuai dengan uraian pada tinjauan pustaka yang menyatakan kitosan dapat larut baik pada asam-asam organik maka digunakan asam asetat 1% untuk melarutkan kitosan. Skema kerja pembuatan kitosan dari cangkang udang dapat dilihat pada Gambar 3.3 dibawah ini.



Direndam ke dalam larutan NaOH 3,5 % dengan perbandingan cangkang udang dan larutan NaOH 3,5% yaitu 1:10 b/v kemudian dipanaskan pada suhu  $65^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam, lalu disaring dan dinetralkan dengan aquadest lalu dikeringkan



→ Uji bebas protein dengan metode Biuret menggunakan larutan  $\text{CuSO}_4$  jika tidak terbentuk warna ungu maka residu cangkang bebas protein

Direndam ke dalam larutan HCl 1 N dengan perbandingan cangkang udang dan larutan yaitu 1:10 b/v selama 1 jam dan pada temperatur kamar, lalu disaring dan dinetralkan dengan aquadest dan dikeringkan



→ Uji kadar mineral (SSA) dan ditimbang residu

Dipigmentasi dengan cara direndam dalam larutan aseton dengan perbandingan 1:20 b/v selama 4 jam dan temperatur kamar, kemudian direndam dalam larutan  $\text{NaClO}$  0,5% dengan perbandingan 1:20 b/v selama 30 menit lalu disaring, dinetralkan dengan aquadest dan dikeringkan.



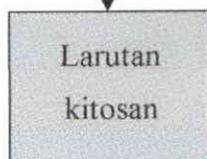
→ Ditimbang residu

Deasetilasi dengan cara direndam ke dalam larutan NaOH 60% dengan perbandingan 1:30 b/v lalu dipanaskan pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  selama 4 jam, kemudian disaring dan dinetralkan dengan aquadest lalu dikeringkan dan terakhir diblender menjadi halus



→ Ditimbang residu

Kitosan padat dilarutkan menggunakan larutan asam asetat 1% dengan variasi berat kitosan untuk mendapatkan konsentrasi larutan kitosan yang diinginkan.



**Gambar 3.3 Skema Kerja Pembuatan Kitosan dari Cangkang Udang**

### 3.4.4 Penentuan Konsentrasi Logam Tembaga (Cu) Pada Sampel

Penentuan konsentrasi logam tembaga (Cu) yang terdapat pada sampel bertujuan untuk menentukan konsentrasi maksimum dari sampel, sehingga dapat digunakan sebagai konsentrasi pada larutan artifisial.

### 3.4.5 Percobaan Pendahuluan dan Optimasi

Tujuan dari percobaan pendahuluan dan optimasi adalah untuk mengetahui konsentrasi maksimum logam tembaga (Cu) yang terdapat di dalam limbah percetakan koran yang akan digunakan sebagai sampel terpilih untuk penelitian ini dan untuk mengetahui kondisi optimum dari variasi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan, dan variasi waktu kontak untuk proses pereduksian logam tembaga (Cu) pada sampel oleh larutan kitosan untuk mendapatkan efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) terbaik.

Pada proses optimasi ini digunakan sampel artifisial logam Cu 4 ppm hal ini didasarkan dari konsentrasi logam tembaga maksimum yang terdapat dalam limbah percetakan yaitu 4 ppm. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variasi Parameter pada Percobaan Optimasi

No	Parameter	Satuan	Variasi
1	Konsentrasi Kitosan	ppm	700, 800, 900, 1000, 1100, 1200
2	pH Campuran	-	3, 4, 5, 6, 7
3	Volume Kitosan	ml	5, 7, 10, 11, 12, 15
4	Waktu Kontak	menit	5, 10, 15, 30, 45, 60

Dari variasi tersebut, dilakukan percobaan secara duplo. Konsentrasi kitosan yang digunakan berdasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Harry Aguanar pada tahun 2003 dengan judul Analisa Keefektifan Penggunaan Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Berat mendapatkan konsentrasi optimum yaitu 900 ppm maka variasi konsentrasi yang dipilih 700, 800, 900, 1000, 1100 dan 1200 ppm dengan volume optimum larutan kitosan 10 ml, sedangkan pada penelitian ini digunakan variasi volume larutan 5, 7, 10, 11, 12, 15 ml. Berdasarkan penelitian yang sama waktu optimum yang diperlukan adalah 15 menit maka diambil variasi waktu 5, 10, 15, 30, 45 dan 60 menit. Dari penelitian terdahulu yang menyebutkan bahwa pada pH 3 – 5 Cu lebih efektif berikatan dengan kitosan

(Hargono, 2007) maka diambil variasi pH 3, 4, 5, 6 dan 7. Pada variasi pH ini tidak dilakukan percobaan pada kondisi basa, karena logam-logam yang terlarut akan membentuk hidroksida logam pada kondisi basa tersebut.

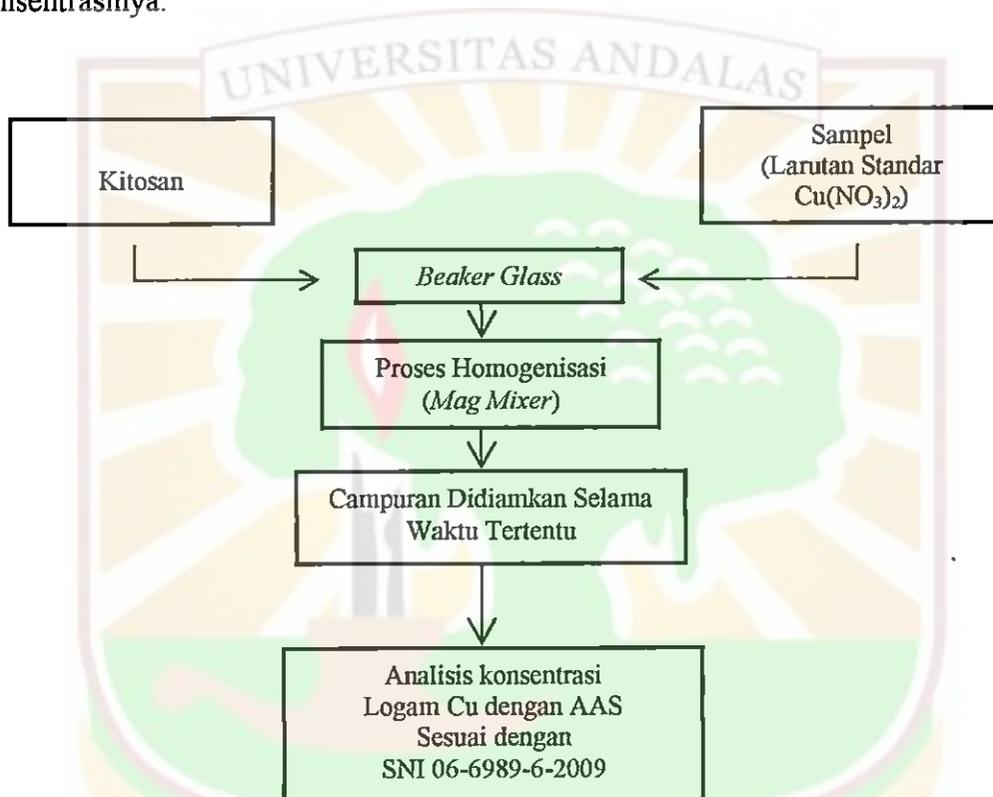
Kondisi variasi percobaan optimasi dapat dilihat pada Tabel 3.2 yang dilakukan berdasarkan konsentrasi larutan standar  $\text{Cu}^{2+}$  yang sesuai dengan sampel limbah Percetakan Koran X yang tertinggi.

**Tabel 3.2 Percobaan Optimasi dengan Variasi Konsentrasi Kitosan, pH, Volume Kitosan, Waktu Kontak**

No	Parameter					Hasil
	Konsentrasi Sampel Artifisial (ppm)	Konsentrasi Kitosan (ppm)	pH	Volume Kitosan (ml)	Waktu Kontak (menit)	
1	C Sampel	700	3	10	15	Konsentrasi Optimum
		800	3	10	15	
		900	3	10	15	
		1000	3	10	15	
		1100	3	10	15	
		1200	3	10	15	
2	C Sampel	Konsentrasi Optimum	3	10	15	pH Optimum
			4	10	15	
			5	10	15	
			6	10	15	
			7	10	15	
3	C Sampel	Konsentrasi Optimum	pH optimum	5	5	Volume Optimum
				7	5	
				10	5	
				11	5	
				15	5	
4	C Sampel	Konsentrasi Optimum	pH optimum	Volume Optimum	5	Waktu Kontak Optimum
					10	
					15	
					30	
					45	
					60	

Tahapan percobaan optimasi dapat dilihat pada Gambar 3.4 berikut. Sampel berupa larutan standar tembaga yaitu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sebanyak 100 ml di campurkan dengan larutan kitosan di dalam wadah *beaker glass* 150 ml, campuran kemudian diaduk dengan alat *mag mixer* dengan kecepatan 100 rpm supaya campuran

homogen selama 5 menit dan didiamkan selama waktu tertentu agar kitosan dapat berkontak dengan sampel. Setelah didiamkan selama waktu tertentu, kemudian sampel diukur kandungan logam tembaga dengan menggunakan alat Spektroskopi Serapan Atom (SSA) sesuai dengan cara uji logam menurut SNI 06-6989-6-2009 yaitu melalui pembuatan kurva kalibrasi logam tembaga (Cu) dengan menggunakan larutan standar logam tembaga (Cu) yang telah diketahui konsentrasinya.



Gambar 3.4 Diagram Alir Tahapan Percobaan Optimasi

### 3.4.6 Analisis dan Pembahasan Hasil Percobaan Optimasi

Setelah percobaan optimasi selesai, tahap penelitian selanjutnya adalah melakukan pengolahan data hasil percobaan dan pembahasannya. Pengolahan dan pembahasan data meliputi efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) dan kapasitas pengikatan serta pengaruh konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan waktu kontak terhadap efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) dalam limbah cair Industri Percetakan Koran. Efisiensi pengikatan merupakan penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) dalam sampel oleh larutan kitosan. Efisiensi dinyatakan dengan persentase. Besarnya efisiensi dapat dihitung berdasarkan Persamaan (2.3).

Kapasitas pengikatan merupakan besarnya kemampuan larutan kitosan dalam mengikat logam tembaga (Cu) pada sampel. Kapasitas pengikatan dinyatakan dalam mg Cu/ml larutan kitosan. Besarnya kapasitas pengikatan dapat dihitung berdasarkan Persamaan (2.4).

#### **3.4.7 Percobaan dengan Menggunakan Sampel Limbah Percetakan Koran (Sampel Asli)**

Tahapan percobaan ini sama dengan tahapan percobaan optimasi yang dapat dilihat pada Gambar 3.4. Tetapi percobaan ini dilakukan dengan menggunakan kondisi optimum yang diperoleh pada percobaan optimasi dengan menggunakan larutan artifisial dan sampel yang digunakan adalah sampel asli dari limbah percetakan koran.

#### **3.4.8 Analisis dan Pembahasan Hasil Percobaan Pada Sampel Asli**

Setelah percobaan di laboratorium selesai, tahap penelitian selanjutnya adalah melakukan pengolahan data hasil percobaan dan pembahasannya. Pengolahan dan pembahasan data meliputi efisiensi pengikatan, kapasitas pengikatan dan penentuan konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan waktu kontak optimum.

Efisiensi pengikatan merupakan penurunan konsentrasi ion logam tembaga (Cu) oleh kitosan. Efisiensi dinyatakan dalam persentase. Besarnya efisiensi dapat dihitung berdasarkan Persamaan 2.3.

Kapasitas pengikatan merupakan besarnya kemampuan kitosan dalam mengikat logam tembaga (Cu). Kapasitas pengikatan dinyatakan dalam mg Cu/ml kitosan. Besarnya kapasitas pengikatan dapat dihitung berdasarkan Persamaan 2.4.

Analisis data pada sampel asli sama seperti analisis yang dilakukan dengan menggunakan larutan artifisial yaitu melihat efisiensi dan kapasitas pengikatan untuk masing-masing sampel. Selain itu juga dibahas mengenai faktor-faktor yang mempengaruhi hasil yang didapat tersebut.

# BAB IV

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Umum

Bab ini menjelaskan tentang data yang diperoleh berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan dilanjutkan dengan pembahasan. Penelitian ini menggunakan kitosan dari limbah udang sebagai resin penyerap logam tembaga (Cu) yang terkandung di dalam limbah cair percetakan koran X, Kota Padang, melalui mekanisme pertukaran ion secara *batch*. Pembahasan meliputi karakteristik dari kitosan yang dihasilkan, kondisi optimum proses pengikatan logam tembaga (Cu) oleh kitosan, efisiensi pengikatan dan kapasitas pengikatan pada percobaan optimasi untuk selanjutnya diujikan pada sampel. Variasi yang dilakukan adalah variasi konsentrasi kitosan, pH campuran, volume kitosan dan waktu kontak.

### 4.2 Isolasi Kitin dan Kitosan

Isolasi kitin dan kitosan dari cangkang udang melalui tahapan deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi dan deasetilasi. Pada isolasi kitin dari cangkang udang, sampel yang digunakan harus dalam keadaan segar untuk meminimalkan terjadinya biodegradasi. Hasil yang diperoleh dari tiap tahapan isolasi dapat dilihat pada Tabel 4. 1.

Tabel 4.1 Rincian Massa Tiap Proses Kitosan

Proses	Massa Awal (gram)	Massa Setelah Proses (gram)	Persentase Kandungan Zat (%)
Massa Awal (cangkang udang)	500	-	-
Penghilangan Protein	500	300	40
Penghilangan Mineral	300	150	30
Penghilangan Pigmen	150	150	-
Deasetilasi	150	75	30

Dari hasil yang terdapat pada Tabel 4.1, dapat dilihat bahwa 500 gram cangkang udang mengandung 200 gram protein (40%), dari 300 gram cangkang udang bebas protein mengandung 150 gram mineral (30%) dan dari 500 gram cangkang udang menghasilkan 150 gram kitin (30%). Dari hasil yang didapat maka dapat disimpulkan bahwa kandungan terbesar dalam cangkang udang adalah protein.

Proses pencucian produk yang diperoleh dari tiap tahapan isolasi hingga tercapai pH netral merupakan prosedur kerja yang sangat penting untuk menghilangkan zat pelarut seperti asam dan basa. Apabila pencucian masih meninggalkan zat pelarut pada produk maka hal tersebut dapat mengurangi kemurnian kitosan yang dihasilkan dan kitosan yang dihasilkan jumlahnya tidak maksimal karena zat pelarut dapat mendegradasi kitosan.

### 4.3 Penentuan Karakteristik Kitosan

Penentuan karakteristik kitosan dilakukan dengan beberapa uji yang meliputi uji protein, uji mineral logam kalsium (Ca) dan logam magnesium (Mg), penentuan susut pengeringan, dan penentuan derajat deasetilasi kitosan. Uji yang dilakukan pada penentuan karakteristik kitosan harus memenuhi persyaratan yang telah ada. Untuk lebih jelasnya hasil pemeriksaan karakteristik serbuk kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Pemeriksaan Karakteristik Serbuk Kitosan

No	Identikasi	Persyaratan (Fahmi, 1997)	Pengamatan	Keterangan
1.	Bentuk	Serbuk granul, warna putih –hampir kuning, tidak berbau dan tidak berasa	Serbuk, berwarna putih kekuningan, tidak berbau dan tidak berasa	Memenuhi
2.	Susut pengeringan	Tidak lebih dari 10%	7,99%	Memenuhi
3.	Kelarutan kitosan	Praktis tidak larut dalam air, sangat sukar larut dalam alkohol, larut dalam asam asetat dan asam laktat	Tidak larut dalam air, sangat sukar larut dalam etanol, larut dalam asam asetat dan asam laktat	Memenuhi
4.	Derajat deasetilasi	Lebih dari 70%	82,37%	Memenuhi
5.	Uji bebas protein	Tidak terbentuk warna ungu	Tidak terbentuk warna ungu	Memenuhi
6.	Logam Magnesium	≤ 40 ppm	4,942 ppm	Memenuhi
7.	Logam Kalsium	≤ 40 ppm	3,873 ppm	Memenuhi

Dari Tabel 4.2 terlihat bahwa bentuk kitosan hasil penelitian telah sesuai dengan standar yang disyaratkan yaitu berbentuk serbuk, berwarna putih kekuningan, tidak berbau dan tidak berasa. Susut pengeringan yang diperoleh sebesar 7,99% dan hasil yang didapat telah sesuai dengan standar yaitu < 10 ppm. Penelitian pada kelarutan kitosan juga telah sesuai dengan standar yaitu praktis tidak larut

dalam air, sangat sukar larut dalam etanol, larut dalam asam asetat dan asam laktat membentuk gel. Derajat deasetilasi yang diperoleh juga lebih besar dari persyaratan > 70% yaitu 82,37%. Pada uji bebas protein juga tidak terdapat warna ungu pada kitosan, hal ini menandakan kitosan yang dihasilkan sudah bebas dari kandungan protein. Untuk pengujian kandungan mineral pada kitosan yaitu kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) dan Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) juga telah sesuai dengan standar  $\leq 40$  ppm yaitu konsentrasi Ca dan Mg secara berturut-turut yaitu 3,873 ppm dan 4,942 ppm. Dari data yang terdapat pada Tabel 4.5 di atas maka dapat disimpulkan bahwa kitosan yang dihasilkan dari penelitian ini telah memenuhi standar yang telah ditentukan dan dapat digunakan sebagai resin pengikat logam tembaga dari limbah percetakan koran.

#### 4.4 Analisis Konsentrasi Limbah Cair Percetakan Koran X

Tabel 4.3 berikut memperlihatkan hasil analisis karakteristik sampel limbah cair percetakan koran X, Kota Padang. Kadar logam berat tertinggi pada limbah cair Percetakan X secara berurutan adalah logam Cu, Mn, Pb, Sn, yang kemudian diikuti oleh Co (Komala Sari, 2010). Studi pendahuluan dilakukan untuk mengetahui kondisi logam tembaga (Cu) tertinggi pada sampel limbah cair Percetakan X, Kota Padang. Gambar 4.1 memperlihatkan perbandingan nilai konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel limbah cair percetakan koran X dengan nilai baku mutu menurut KepmenLH No. 51 Tahun 1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair bagi Kegiatan Industri.

**Tabel 4.3 Perbandingan Parameter Konsentrasi Pencemar Limbah Cair Percetakan Koran X dengan Baku Mutu**

No	Parameter	Satuan	Sampel Limbah	Baku Mutu
1	Timbal (Pb)	ppm	1,21	0,10
2	Kromium (Cr)	ppm	1,42	0,50
3	Cobalt (Co)	ppm	0,50	0,40
4	Mangan (Mn)	ppm	1,72	2,00
5	Timah (Sn)	ppm	1,02	0,10
6	Tembaga (Cu)	ppm	3,90	2,00

Sumber: Sari, 2010

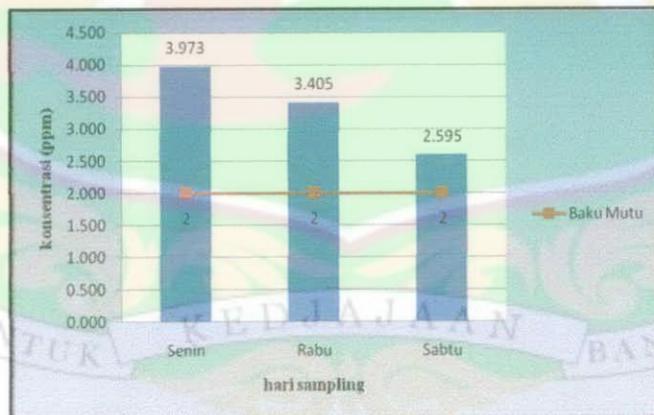
Hasil pengukuran nilai konsentrasi logam tembaga (Cu) dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Konsentrasi Limbah Cair Percetakan Koran X

Hari	Konsentrasi Logam Tembaga (ppm)	Baku Mutu (ppm)
Senin	3,97	2,00*
Rabu	3,41	
Sabtu	2,60	

Ket: \* KepmenLH No. 51 Tahun 1995

Pada studi pendahuluan di atas dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel limbah percetakan hari kerja dengan hari libur. Rendahnya konsentrasi logam tembaga (Cu) pada hari libur disebabkan karena jumlah produksi pada hari libur yang rendah dibandingkan dengan produksi pada hari kerja. Produksi koran yang rendah pada hari libur disebabkan karena pada hari libur kantor-kantor dan sekolah-sekolah tutup dan tidak memesan koran. Produksi yang rendah juga berpengaruh terhadap jumlah tinta yang digunakan dan juga berpengaruh terhadap pelarut-pelarut kimia yang digunakan sehingga konsentrasi logam tembaga (Cu) pada limbah cair percetakan lebih rendah dibandingkan dengan konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel hari kerja. Perbedaan konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel terhadap waktu sampling dapat dilihat pada Gambar 4.1 di bawah.



Gambar 4.1 Perbandingan Konsentrasi Sampel dengan Baku Mutu

Analisis yang telah dilakukan telah memperlihatkan bahwa limbah pada Hari Senin yang mewakili hari kerja merupakan waktu dengan nilai konsentrasi logam tembaga (Cu) limbah cair tertinggi, sehingga disimpulkan untuk percobaan sampel diambil pada Hari Senin.

#### 4.5 Percobaan Optimasi pada Sampel Artifisial

Percobaan optimasi digunakan untuk menentukan konsentrasi kitosan, pH campuran optimum, volume kitosan dan waktu kontak. Kondisi optimum ditentukan berdasarkan efisiensi penyisihan dan kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) paling besar. Percobaan optimasi dilakukan pada sampel artifisial logam tembaga (Cu) yaitu larutan standar kerja  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  pada volume 100 ml dengan konsentrasi 4 mg/l yang merupakan konsentrasi tertinggi yang diperoleh dari studi pendahuluan yang telah dilakukan.

##### 4.5.1 Penentuan Konsentrasi Kitosan Optimum

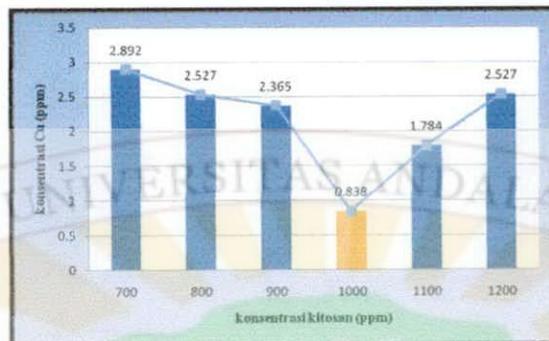
Variasi konsentrasi kitosan yang dilakukan pada percobaan ini adalah 700 ppm, 800 ppm, 900 ppm, 1000 ppm, 1100 ppm dan 1200 dengan parameter pH campuran 3, volume kitosan 10 ml, waktu kontak 15 menit, dengan konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel 4 ppm dalam volume kerja 100 ml. Hasil percobaan variasi konsentrasi kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.5 dan Gambar 4.2.

Tabel 4.5 Penurunan Konsentrasi, Perbandingan Efisiensi Pengikatan dan Kapasitas Pengikatan pada Variasi Konsentrasi Kitosan

No	Konsentrasi (ppm)	pH	Volume (ml)	Waktu Kontak (menit)	C in (ppm)	C out (ppm)	Efisiensi (%)	Kapasitas Pengikatan (mg/ml)
1	700	3	10	15	4	2,892	27,703	0,011
2	800				4	2,527	36,824	0,015
3	900				4	2,365	40,878	0,016
4	1000				4	0,838	79,054	0,032
5	1100				4	1,784	55,405	0,022
6	1200				4	2,527	36,824	0,015

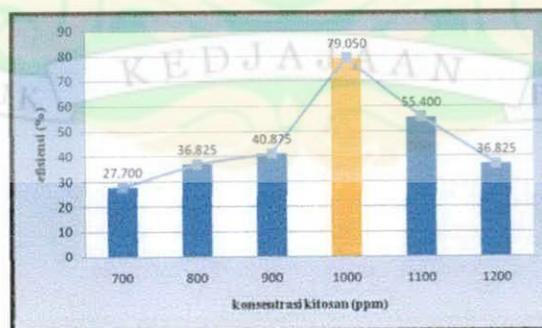
Pada Tabel 4.5 terlihat bahwa terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) untuk semua variasi konsentrasi kitosan yang ditambahkan ke dalam sampel. Untuk penambahan konsentrasi kitosan 700 ppm ke dalam sampel, terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) dari 4 ppm menjadi 2,892 ppm. Sedangkan penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) untuk penambahan 800 ppm kitosan terjadi dari 4 ppm menjadi 2,527 ppm. Untuk penambahan konsentrasi kitosan 800 ppm terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) dari 4 ppm menjadi 2,365 ppm. Penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) yang paling besar terlihat pada penambahan konsentrasi kitosan 1000 ppm dimana konsentrasi awal logam tembaga (Cu) yaitu 4 ppm berkurang menjadi 0,838 ppm.

Pada penambahan konsentrasi kitosan berikutnya yaitu 1100 ppm dan 1200 ppm, konsentrasi logam tembaga (Cu) pada sampel menurun dari 4 ppm masing-masing menjadi 1,784 ppm dan 2,527 ppm. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada grafik yang ditunjukkan oleh Gambar 4.2.



**Gambar 4.2 Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan**

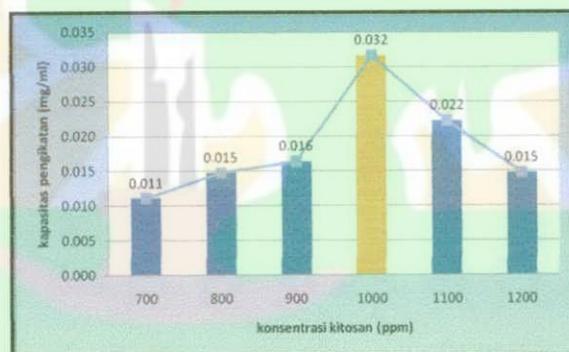
Dari hasil penelitian didapatkan data untuk variasi konsentrasi kitosan pertama yaitu 700 ppm terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) dengan efisiensi 27,7%. Untuk konsentrasi kitosan 800 ppm, pengikatan logam tembaga (Cu) yang terjadi berada pada efisiensi 36,825%. Efisiensi pengikatan meningkat pada penambahan konsentrasi kitosan 900 ppm yaitu sebesar 40,878%. Efisiensi terbesar dari variasi konsentrasi kitosan ini terlihat pada konsentrasi kitosan 1000 ppm yaitu dengan nilai efisiensi 79,050%. Untuk 2 variasi konsentrasi kitosan berikutnya, efisiensi mulai menurun yaitu untuk konsentrasi kitosan 1100 ppm dan 1200 ppm masing-masing 55,400% dan 36,825%. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada grafik yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 di bawah.



**Gambar 4.3 Efisiensi Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan**

Grafik yang dapat dilihat pada Gambar 4.4 di bawah ini menunjukkan besarnya kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) yang terjadi pada masing-masing

variasi konsentrasi kitosan yang ditambahkan ke dalam sampel. Pada grafik di bawah menunjukkan bahwa untuk konsentrasi kitosan 700 ppm, kapasitas pengikatannya bernilai 0,011 mg/ml. Ini menunjukkan bahwa pada setiap ml larutan kitosan konsentrasi 700 ppm dapat mengikat 0,011 mg logam tembaga (Cu). Kapasitas pengikatan meningkat untuk konsentrasi kitosan 800 ppm, kemampuan kitosan mengikat logam tembaga (Cu) adalah sebesar 0,015 mg/ml. Kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) pada sampel terus meningkat pada penambahan 900 ppm kitosan yaitu 0,016 mg/ml. Kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) paling besar berada pada konsentrasi kitosan 1000 ppm yaitu 0,032 mg/ml. Untuk konsentrasi kitosan 1100 ppm terjadi penurunan kapasitas pengikatan hingga ke titik 0,022 mg/ml. Sama halnya dengan penambahan konsentrasi kitosan sebelumnya, pada konsentrasi kitosan 1200 ppm, kitosan memiliki kemampuan mengikat logam tembaga (Cu) menurun hingga ke titik 0,015 mg/ml.



**Gambar 4.4 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Konsentrasi Kitosan**

Pada konsentrasi 1000 ppm pembentukan senyawa kompleks tembaga-kitosan terbentuk secara sempurna. Pada konsentrasi rendah 700 ppm, 800 ppm, dan 900 ppm volume, pH dan waktu kontak yang sama efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) pada sampel masih rendah. Hal ini disebabkan pada konsentrasi polimer (kitosan) yang rendah, reaksi kimia tetap terjadi, tetapi pembentukan jembatan antara partikel tidak sempurna. Karena bagian polimer yang berada dalam larutan tidak cukup untuk mengikat partikel (ion logam tembaga) lain. Pada konsentrasi yang lebih tinggi yaitu 1100 ppm dan 1200 ppm diperoleh efisiensi pengikatan semakin rendah, ini disebabkan pada konsentrasi tersebut kitosan sebagai polielektrolit kationik menjadi jenuh. Akibatnya akan merusak jembatan

antar partikel sekaligus menyebabkan tidak semua partikel terendapkan (Agusnar, 1990). Mekanisme pengikatan logam oleh polimer atau polielektrolit adalah dengan reaksi kimia dan jembatan antar partikel. Bila molekul polimer bersentuhan dengan ion logam tembaga, maka beberapa gugusnya akan mengikat ion logam tembaga (Cu) dan sisanya tetap berada pada larutan. Selanjutnya ion logam tembaga (Cu) tersebut akan terikat pada bagian lain dari rantai polimernya yang berfungsi sebagai jembatan yang dapat mengurung partikel-partikel dan membentuk senyawa kompleks yang lebih besar sehingga dapat membawa ion logam tembaga (Cu) tersebut bersama-sama polimer ke bawah dan diendapkan.

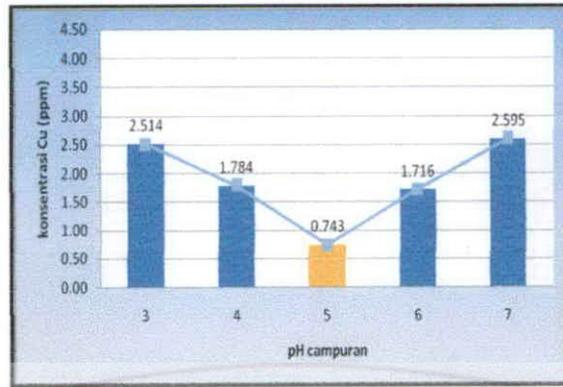
#### 4.5.2 Penentuan pH Campuran Optimum

Penentuan pH campuran optimum dilakukan dengan 5 variasi yaitu 3, 4, 5, 6 dan 7 dengan parameter konsentrasi kitosan optimum yang telah didapat pada penelitian sebelumnya yaitu 1000 ppm, volume kitosan yang ditambahkan 10 ml, waktu kontak 15 menit, dan sampel 4 ppm dalam volume kerja 100 ml. Besarnya penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) untuk setiap variasi pH yang ada, dapat dilihat pada Tabel 4.6.

**Tabel 4.6 Penurunan Konsentrasi, Efisiensi Pengikatan dan Kapasitas Pengikatan Pada Variasi pH Campuran**

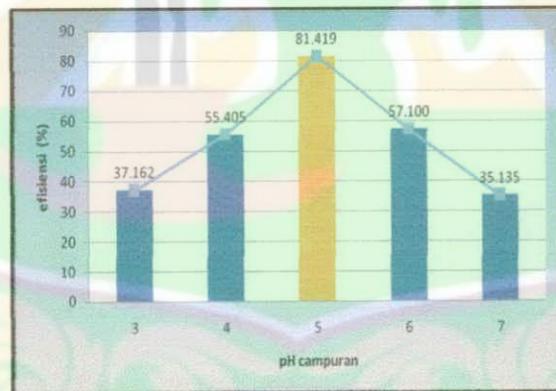
No	Konsentrasi (ppm)	pH	Volume (ml)	Waktu Kontak (menit)	C in (ppm)	C out (ppm)	Efisiensi (%)	Kapasitas Pengikatan (mg/ml)
1	1000	3	10	15	4	2,514	37,162	0,015
2		4			4	1,784	55,405	0,022
3		5			4	0,743	81,419	0,033
4		6			4	1,716	57,100	0,023
5		7			4	2,595	35,135	0,014

Pada pH 3 terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) menjadi 2,514 ppm. Sedangkan pada pH 4 nilai konsentrasi logam tembaga (Cu) terus menurun ke titik 1,784 ppm. Penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) terbesar terjadi pada pH 5 yaitu turun dari konsentrasi awal 4 ppm menjadi 0,743 ppm. Pada pH 6 konsentrasi logam tembaga (Cu) di dalam sampel menjadi 1,716 ppm. Sedangkan pada pH 7 penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) menjadi 2,595 ppm. Agar lebih jelas mengenai besarnya penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) untuk setiap variasi pH yang ada, dapat dilihat pada Gambar 4.5.



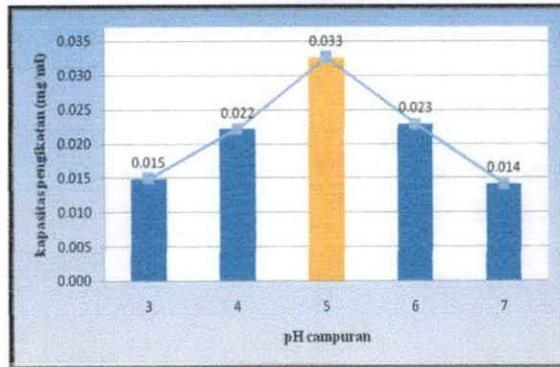
**Gambar 4.5 Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran**

Efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) pada pH 3 sebesar 37,162%. Untuk pH 4 efisiensi meningkat yaitu 55,405%. Selanjutnya pada pH 5 terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) paling tinggi yaitu dengan efisiensi pengikatan sebesar 81,419%. Pada pH 6 efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) mencapai 57,100%. Pada kondisi netral (pH 7) terjadi penurunan efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) dengan nilai efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) untuk semua variasi pH di atas dapat dilihat pada Gambar 4.6.



**Gambar 4.6 Perbandingan Efisiensi Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran**

Untuk kapasitas pengikatan dapat dilihat pada Gambar 4.7 dimana terlihat jelas bahwa nilai terbesar terdapat pada pH 5 dengan kapasitas pengikatan 0,033 mg/ml. Di bawahnya berturut-turut nilai kapasitas pengikatan yaitu pada pH 3, pH 4, pH 6 sebesar 0,015 mg/ml, 0,022 mg/ml dan 0,023 mg/ml. Pada pH 7 kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) terus menurun yaitu 0,014 mg/ml. Sedangkan kapasitas pengikatan untuk kondisi basa yaitu pada pH 8 sangatlah kecil yaitu 0,011 mg/ml.



**Gambar 4.7 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi pH Campuran**

Perubahan efisiensi pada variasi pH disebabkan karena terjadinya perubahan struktur penyusun dari kitosan yakni gugus fungsi amina dari setiap unit monomer kitosan sebagai sisi aktif untuk mengikat ion logam tembaga (Cu). Seperti diketahui bahwa muatan titik nol, atau titik isoelektrik gugus fungsi amina dari setiap unit monomer kitosan terdapat pada pH 3 (Haris and Ramelow, 1990).

Pada pH yang lebih kecil dari 3 gugus aktif mempunyai muatan bersih positif, sedang pada pH yang lebih besar dari 3 gugus aktif mempunyai muatan bersih negatif. Hal inilah yang menyebabkan timbulnya daya tarik elektrostatik antara kation-kation logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan gugus aktif kitosan yang bermuatan negatif. Akibatnya terdapat peningkatan penyerapan ion  $\text{Cu}^{2+}$  pada pH yang lebih besar dari 3. Selain itu berdasarkan penelitian Jasmidi (1998) diperoleh pernyataan bahwa semakin rendah pH maka akan semakin banyak gugus basa lemah ( $\text{NH}_2$ ) yang terprotonisasi menjadi  $\text{NH}_3^+$ . Akibatnya terjadi penurunan jumlah serapan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dikarenakan kemampuan untuk mengikat logam tembaga (Cu) semakin lemah.

Selain menyebabkan perubahan struktur penyusun kitosan, pH juga menyebabkan timbulnya kompetisi antara ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) terhadap ligan pada sisi aktif kitosan. Seperti yang telah diutarakan oleh Zou dan Kiff (1991) bahwa pada pH tinggi, serapan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  mengalami peningkatan dikarenakan kompetisi antara ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) berkurang. Hal ini menyebabkan ion-ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang bermuatan positif akan lebih banyak terikat pada ligan yang bermuatan negatif pada sisi aktif kitosan.

Peningkatan penyerapan ini didukung pula dengan mobilitas ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dalam larutan pada pH 3-5 yang relatif bersifat *mobile* (Schmittand Sticker, 1991). Sedangkan pada pH rendah kompetisi antara ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ion hidronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sangat tinggi pada sisi aktif kitosan.

Pada pH tinggi (suasana basa) efisiensi penyisihan logam tembaga (Cu) sangat rendah, hal ini dikarenakan pada pH 6 kelarutan ion-ion logam semakin mengecil. Hal ini ditandai dengan timbulnya endapan logam di dasar wadah, sehingga mengganggu proses penyerapan ion-ion logam oleh kitosan. Laju penyerapan ion logam oleh kitosan akan semakin meningkat seiring dengan terjadinya peningkatan nilai pH larutan, akan tetapi peningkatan ini hanya sampai pada titik batas toleransinya/ titik kejenuhannya (Zhou and Kiff, 1991).

#### 4.5.3 Penentuan Volume Kitosan Optimum

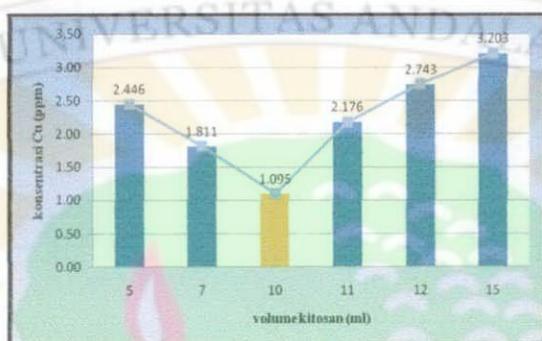
Setelah didapat konsentrasi kitosan optimum dan pH campuran optimum maka variasi berikutnya yang perlu ditentukan adalah volume kitosan. Terdapat tujuh variasi untuk volume kitosan yaitu 5 ml, 7 ml, 10 ml, 11 ml, 12 ml dan 15 ml dengan parameter konsentrasi kitosan optimum yang telah didapat pada penelitian sebelumnya yaitu 1000 ppm, parameter pH campuran yang digunakan yaitu pH campuran optimum yang telah didapat pada penelitian sebelumnya yaitu pH 5 dan waktu kontak 5 menit dalam volume kerja 100 ml. Penurunan konsentrasi, efisiensi dan kapasitas pengikatan dari variasi volume kitosan dapat dilihat pada Tabel 4.7.

**Tabel 4.7 Penurunan Konsentrasi, Efisiensi Pengikatan dan Kapasitas Pengikatan Pada Variasi Volume Kitosan**

No	Konsentrasi (ppm)	pH	Volume (ml)	Waktu Kontak (menit)	C in (ppm)	C out (ppm)	Efisiensi (%)	Kapasitas Penyisihan (mg/ml)
1	1000	5	5	5	4	2,446	38,851	0,016
2			7		4	1,811	54,730	0,022
3			10		4	1,095	72,635	0,029
4			11		4	2,176	45,608	0,018
5			12		4	2,743	31,419	0,013
6			15		4	3,203	19,932	0,008

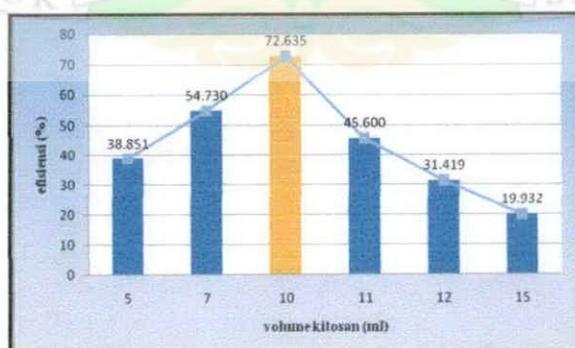
Dari hasil penelitian didapatkan penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) berdasarkan variasi volume kitosan. Untuk volume kitosan 5 ml terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) dari 4 ppm menjadi 2,446 ppm.

Untuk variasi volume kitosan 7 ml konsentrasi logam tembaga (Cu) turun dari 4 ppm menjadi 1,811 ppm. Untuk volume 10 ml, terjadi penurunan konsentrasi logam tembaga (Cu) terbesar yaitu dari 4 ppm menjadi 1,095 ppm. Pada penambahan kitosan 11 ml konsentrasi logam tembaga (Cu) turun ke titik 2,176 ppm. Pada variasi berikutnya yaitu 12 ml dan 15 ml konsentrasi logam tembaga (Cu) menurun dari 4 ppm masing-masing menjadi 2,743 ppm dan 3,203 ppm. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada grafik yang ditunjukkan oleh Gambar 4.8.



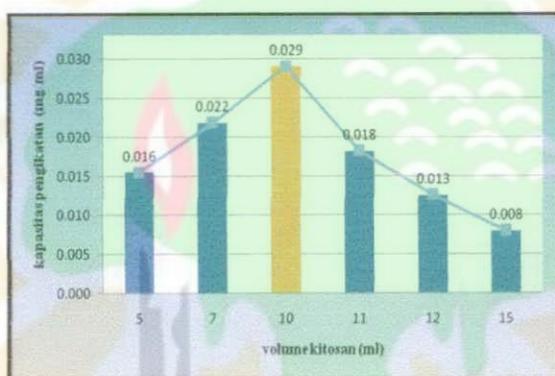
**Gambar 4.8 Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan**

Untuk volume kitosan terkecil yaitu 5 ml, efisiensi pengikatan sebesar 38,851%. Efisiensi pengikatan meningkat pada volume kitosan 7 ml yaitu sebesar 54,730%. Peningkatan efisiensi dilanjutkan pada penambahan volume kitosan 10 ml adalah sebesar 72,635%. Tingginya efisiensi ini menunjukkan kerja kitosan yang lebih baik pada penambahan volume tersebut. Untuk penambahan kitosan sebanyak 11 ml pada sampel, efisiensi mulai menurun yaitu 45,600%. Untuk dua variasi volume kitosan berikutnya, efisiensi terus mengalami penurunan yaitu untuk volume 12 ml dan 15 ml masing-masing 31,419% dan 19,932%. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 4.9.



**Gambar 4.9 Perbandingan Efisiensi Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan**

Grafik pada Gambar 4.10 di bawah ini menunjukkan besarnya kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) yang terjadi pada masing-masing variasi volume kitosan. Dalam volume 100 ml sampel, penambahan volume kitosan 5 ml dapat mengikat logam tembaga 0,016 mg/ml. Pengikatan logam tembaga selanjutnya terjadi sebesar 0,022 mg/ml untuk penambahan 7 ml kitosan. Pada variasi 10 ml, kapasitas pengikatan sebesar 0,029 mg/ml. Untuk volume 11 ml, kapasitas pengikatan mulai menurun hingga ke titik 0,018 mg/ml. Sama halnya dengan penambahan volume kitosan sebelumnya, dua variasi volume kitosan yaitu 12 ml dan 15 ml kapasitas pengikatan mengalami penurunan berturut-turut yaitu 0,013 mg/ml dan 0,008 mg/ml.



**Gambar 4.10 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Kitosan**

Dengan penambahan volume kitosan yang kecil 5 ml dan 7 ml, efisiensi menjadi kecil karena jumlah kitosan yang minim sementara ia berada pada lingkungan sampel yang besar (100 ml) mengakibatkan banyaknya rongga yang mestinya masih dapat terisi oleh kitosan. Efisiensi pengikatan semakin tinggi pada penambahan hal ini disebabkan bahwa kitosan optimum mengikat logam tembaga (Cu) pada penambahan 10 ml, dimana pada kondisi ini kitosan mampu mengikat logam tembaga (Cu) di dalam sampel menjadi senyawa kompleks yang terbentuk secara sempurna dan pada akhirnya bersama-sama mengendap.

Volume yang besar dari 10 ml secara otomatis dapat menurunkan pH, karena kitosan yang digunakan dilarutkan dengan asam asetat. pH yang rendah ini dan banyaknya jumlah kitosan yang ditambahkan ke dalam sampel dapat merusak senyawa kompleks yang terjadi dan juga menyebabkan peristiwa pengomplekan tidak sempurna karena pada pH rendah gugus aktif kitosan berupa gugus amina

tidak hanya menyerap ion logam tembaga tetapi juga dapat menyerap ion  $H^+$  yang banyak terdapat pada kondisi asam. Oleh sebab itu efisiensi pengikatan logam tembaga oleh kitosan menurun pada penambahan volume kitosan yang besar ke dalam sampel.

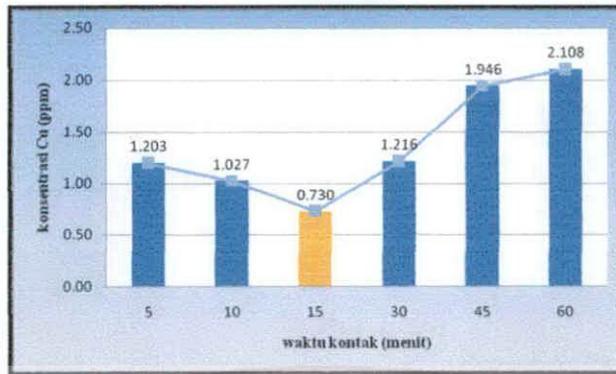
#### 4.5.4 Penentuan Waktu Kontak Optimum

Sama halnya dengan dengan variasi konsentrasi kitosan, variasi pH dan variasi volume kitosan, variasi waktu kontak dilakukan enam variasi waktu. Waktu kontak adalah lamanya waktu yang dibutuhkan oleh sampel yang mengandung logam tembaga (Cu) dengan kitosan sebagai resin untuk dapat berkontak sehingga logam tembaga (Cu) dapat terikat secara optimum oleh kitosan. Agar lebih jelas mengenai penurunan konsentrasi, efisiensi, serta kapasitas pengikatan untuk masing-masing variasi waktu kontak, dapat dilihat pada Tabel 4.8.

**Tabel 4.8 Penurunan Konsentrasi, Efisiensi Pengikatan dan Kapasitas Pengikatan Pada Variasi Waktu Kontak**

No	Konsentrasi (ppm)	pH	Volume (ml)	Waktu Kontak (menit)	C in (ppm)	C out (ppm)	Efisiensi (%)	Kapasitas Penyisihan (mg/ml)
1	1000	5	10	5	4	1,203	69,932	0,028
2				10	4	1,027	74,324	0,030
3				15	4	0,730	81,757	0,033
4				30	4	1,216	69,595	0,028
5				45	4	1,946	51,351	0,021
6				60	4	2,108	47,297	0,019

Dari penelitian didapatkan penurunan konsentrasi untuk tiap-tiap variasi waktu. Dengan waktu kontak 5 menit dapat menurunkan konsentrasi logam tembaga (Cu) dari 4 ppm menjadi 1,203 ppm. Untuk waktu kontak 10 menit, konsentrasi logam tembaga (Cu) dapat berkurang dari konsentrasi 4 ppm menjadi 1,027 ppm. Pada waktu kontak 15 menit terjadi pengikatan logam tembaga (Cu) tertinggi yaitu dari konsentrasi 4 ppm menjadi 0,730 ppm. Selanjutnya pada waktu kontak 30 menit, 45 menit dan 60 menit, kitosan dapat mereduksi logam tembaga (Cu) dari 4 ppm masing-masing menjadi 1,216 ppm, 1,946 ppm dan 2,108 ppm. Terlihat bahwa pada waktu kontak 15 menit kitosan bekerja lebih optimum dibandingkan dengan variasi waktu kontak yang lainnya. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 4.11 di bawah ini.



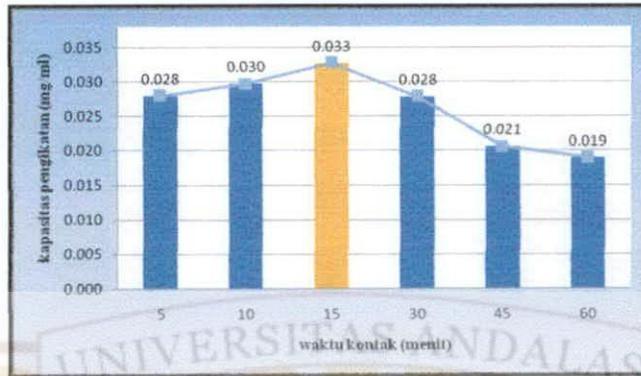
**Gambar 4.11 Perbandingan Konsentrasi Akhir Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Waktu Kontak**

Efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) pada variasi waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 4.12. Untuk waktu kontak 5 menit dan 10 menit, efisiensi pengikatan yang didapat masing-masing sebesar 69,932% dan 74,324%. Efisiensi terus meningkat pada waktu kontak 15 menit yaitu sebesar 81,757%. Selanjutnya efisiensi pengikatan menurun untuk waktu kontak 30 menit, 45 menit dan 60 menit yaitu sebesar 69,595%, 51,351% dan 47,297%. Dari grafik terlihat bahwa kondisi optimum untuk variasi waktu kontak terletak pada waktu 15 menit.



**Gambar 4.12 Perbandingan Efisiensi Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Volume Waktu Kontak**

Untuk waktu kontak 5 menit, kitosan dapat mengikat logam tembaga (Cu) 0,028 mg/ml. Kapasitas pengikatan terus naik pada waktu kontak 10 menit dan 15 menit yaitu sebesar 0,030 mg/ml dan 0,033 mg/ml. Untuk waktu kontak selanjutnya kapasitas pengikatan mulai menurun yaitu pada waktu 30 menit, 45 menit dan 60 menit masing-masing sebesar 0,028 mg/ml, 0,021 mg/ml dan 0,019 mg/ml. Kapasitas pengikatan terbesar terjadi pada waktu kontak 15 menit. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada grafik yang terdapat pada Gambar 4.13.



**Gambar 4.13 Perbandingan Kapasitas Pengikatan Logam Tembaga (Cu) untuk Variasi Waktu Kontak**

Pada waktu kontak 15 menit kitosan optimum bekerja resin pengompleks dan pembentukan senyawa kompleks logam tembaga (Cu) dengan kitosan benar-benar terbentuk secara sempurna. Pada waktu 5 menit dan 10 menit pengikatan masih rendah, ini disebabkan pada waktu kontak yang singkat proses pengikatan terjadi, tetapi pembentukan jembatan antara partikel tidak sempurna. Karena bagian polimer yang berada dalam sampel tidak cukup mengikat partikel lain. Pada waktu kontak selama 30 menit, 45 menit dan 60 menit persentase pengikatan makin rendah, ini disebabkan kitosan sebagai polielektrolit kationik menjadi jenuh. Akibatnya akan merusak jembatan antara partikel sekaligus menyebabkan tidak semua partikel terendapkan bahkan logam tembaga (Cu) yang telah terikat tadi dapat terlepas kembali ke dalam larutan karena kurang kuatnya ikatan yang terjadi antara logam tembaga dengan kitosan akibat kitosan yang sudah jenuh.

Berikut rekapitulasi semua kondisi optimum pada percobaan optimasi yang dapat dilihat pada Tabel 4.9.

**Tabel 4.9 Rekapitulasi Kondisi Optimum pada Percobaan Optimasi**

Konsentrasi Kitosan (ppm)	pH Campuran	Volume Kitosan (ml)	Waktu Kontak (menit)	Efisiensi (%)	Kapasitas Pengikatan (mg/ml)
1000	5	10	15	81,757	0,033

#### 4.6 Percobaan pada Sampel Asli

Kondisi optimum yang telah didapatkan pada larutan artifisial selanjutnya dikondisikan terhadap sampel asli sehingga didapatkan penurunan konsentrasi

logam tembaga (Cu) dari 3,973 ppm menjadi 1,135 ppm dengan efisiensi 71,429% dengan kapasitas pengikatan 0,028 mg/ml. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 4.10 di bawah.

**Tabel 4.10 Perlakuan terhadap Sampel Asli dengan Kondisi Optimum**

Sampel Limbah Cu (ppm)	Absorban	Absorban Rata-Rata	C out (ppm)	Efisiensi (%)	Kapasitas Pengikatan (mg/ml)	Baku Mutu
3,973	0,042	0,041	1,135	71,429	0,028	2,00
	0,040					

#### 4.7 Pembahasan Hasil dan Analisis Percobaan

Percobaan dengan limbah cair Industri Percetakan Koran Padang dilakukan pada kondisi optimum yang telah didapatkan pada percobaan dengan larutan artifisial. Namun bila dibandingkan antara sampel asli dengan larutan artifisial pada penentuan waktu kontak sudah mewakili kondisi optimum untuk semua variasi, persentase pengikatan yang dihasilkan oleh sampel asli lebih kecil daripada efisiensi penyisihan untuk sampel larutan artifisial. Pada penentuan waktu kontak optimum menggunakan larutan artifisial efisiensi pengikatan sebesar 81,757% dan kapasitas pengikatan 0,033 mg/ml sedangkan pada sampel asli efisiensi pengikatan sebesar 71,429% dan kapasitas pengikatan 0,028 mg/ml.

Perbedaan efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) ini disebabkan oleh terdapatnya parameter pencemar logam berat lain pada sampel asli, yang juga mempunyai daya afinitas terhadap kitosan yang mengakibatkan kitosan menjadi cepat jenuh dengan logam-logam berat yang lain sehingga kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) menjadi menurun. Pada sampel artifisial dengan polutan yang disisihkan hanya berupa logam tembaga (Cu) saja, sementara untuk sampel asli kandungan logam berat seperti kandungan logam Krom (Cr), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Timbal (Pb) dan Timah (Sn) (Sari, 2010). Besarnya kapasitas pengikatan ion logam tembaga (Cu) pada sampel asli masih cukup tinggi sehingga dapat dikatakan pengikatan ion logam tembaga (Cu) dengan menggunakan kitosan masih memberikan hasil yang baik dalam proses pengikatan logam tembaga (Cu).

# BAB V PENUTUP

## 5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan yang didapatkan, penelitian mengenai kemampuan kitosan dari cangkang udang sebagai resin penyerap logam tembaga (Cu) pada limbah cair percetakan X, Kota Padang, dapat diambil beberapa simpulan sebagai berikut:

1. Kondisi optimum yang diperoleh dengan menggunakan larutan artifisial  $\{Cu(NO_3)_2\}$  diantaranya adalah konsentrasi kitosan optimum dalam pengikatan logam tembaga (Cu) berada pada konsentrasi 1000 ppm, pH optimum terjadi pada pH 5, volume kitosan optimum terjadi pada 10 ml dan waktu kontak optimum terjadi pada menit ke-15 dengan efisiensi pada kondisi optimum tersebut adalah 81,757% dengan kapasitas pengikatan sebesar 0,033 mg logam tembaga/ml larutan kitosan;
2. Untuk sampel asli diperoleh nilai efisiensi pengikatan logam tembaga (Cu) pada konsentrasi 4 ppm mencapai 71,429% dengan kapasitas pengikatan sebesar 0,028 mg logam tembaga/ml larutan kitosan.
3. Perbandingan kapasitas pengikatan logam tembaga dan persentase pengikatan yang dihasilkan oleh sampel asli lebih kecil daripada sampel larutan artifisial yang disebabkan oleh terdapatnya parameter pencemar logam berat lain pada sampel asli, yang juga mempunyai daya afinitas terhadap kitosan dan mengakibatkan kitosan menjadi cepat jenuh dengan logam berat yang lain sehingga kapasitas pengikatan logam tembaga (Cu) menjadi menurun.

## 5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, beberapa hal yang dapat disarankan adalah:

1. Pemanfaatan kitosan sebagai resin penyerap logam dapat dilanjutkan dengan meneliti berbagai jenis logam dan mineral lainnya;

2. Pengisolasian kitosan dari sumber selain udang, seperti duri ikan, kerang, kepiting dan sumber-sumber lainnya dan mempelajari karakteristik kitosan yang dihasilkan;
3. Penggunaan sampel logam tembaga (Cu) dengan konsentrasi yang lebih tinggi dari 4 ppm dan menentukan kemampuan pengikatannya sehingga dapat diketahui apakah konsentrasi sampel logam tembaga yang tinggi mempengaruhi efisiensi pengikatan logam oleh kitosan.
4. Penggunaan metoda lain untuk mengisolasi kitosan, sehingga dapat membandingkan metoda mana yang lebih ekonomis mengingat besarnya biaya yang dikeluarkan untuk menghasilkan kitosan ini.



## DAFTAR PUSTAKA

- Agusnar, H. 2003. *Kitin dan Kitosan sebagai Fasa dalam Kromatografi Gas untuk Pemisahan Hidrokarbon* (Tesis). M. Sc. UKM.
- Anonim. 1995. *Farmakope Indonesia. (ed. IV)*. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia.
- Anonim. 2004. SNI-06-6989-4-2004: *Analisa Logam Tembaga dengan SSA*. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional.
- Anonim. 2005. SNI-06-6989-55-2005: *Analisa Logam Magnesium dengan SSA*. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional.
- Anonim. 2005. SNI-06-6989-56-2005: *Analisa Logam Kalsium dengan SSA*. Jakarta: Badan Standarisasi Nasional.
- Bapedalwil. 2008. *Laporan Pemantauan Kualitas Lingkungan Tahun 2000*. Bidang Pencemaran Lingkungan Hidup. Bidang Pengendalian Dampak Lingkungan Wilayah I Sumatera.
- Damanhuri, Enri. 1994. *Pengelolaan Limbah Berbahaya dan Beracun*. Institut Teknologi Bandung. Bandung Press.
- Drastinawati. 2002. *Pemanfaatan Kitin dan Kitosan dari Kulit Udang sebagai Material Penyerap Ion Cadmium, Tembaga, dan Timbal* (Tesis). Padang: Universitas Andalas.
- Departemen Kelautandan Perikanan Republik Indonesia. 2008. *Industri Kitin dari Limbah Menjadi Bernilai Tambah*. [<http://www.dkp.go.id/content.php=2779>], diakses 2 November 2010.
- Fahmi, R. 1997. *Isolasi dan Transformasi Kitin Menjadi Kitosan*. Jurnal Kimia Andalas, 3, 1, 61-68.
- Fitriasti, Dina. 2010. *Studi Kinetika Penyerapan Ion Khrom dan Ion Tembaga Menggunakan Kitosan Produk dari Cangkang Kepiting*. Tugas Akhir. Semarang: Universitas Diponegoro.
- Hargono, dkk. 2007. *Pembuatan Kitosan dari Kulit Udang Untuk Mengadsorbsi Logam Tembaga ( $Cu^{2+}$ )*. Jurnal Teknik Kimia. Semarang: Universitas Diponegoro.
- Harris, O. P. And Ramelow, J. G. 1990. *Binding of Metal Ions by Particulate Biomass Derivated from *Chorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda**. *Environ. Sci.and Tech.*, 24: 220 –227).

- Hennen, W.J. Ph.D. 1996. *Chitosan*. Woodland Publishing Inc.
- Jasmidi. 1998. *Pengaruh pH Awal Larutan Terhadap Biosorpsi Timbal dan Seng oleh Biomassa Saccharomyces Cerevisiae*. Prosiding Seminar Nasional KimiaIII (178-186). Jurusan Kimia UGM. Yogyakarta.
- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: Kep-51/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri.
- Knorr, D. 1991. *Recovery and Utilization of Chitin and Chitosan and Food Processing Waste Management*. Food Technology. Hal. 114-120.
- Kurita, Keisuke. 2006. *Chitin and Chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans*, *Marine Biotech*. Jepang. Hal. 203-226.
- Kumar, R. M. N. V. A. 2000. *Review of Chitin and Chitosan Application, Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27. Woodland Publishing Inc.
- Margonof. 2003. *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, dan Tembaga) di Perairan*. Availabel from: [tumoutu.net/70207134/margonof.pdf](http://tumoutu.net/70207134/margonof.pdf).
- Metcalf & Eddy, inc, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill, Inc. USA.
- Mukono, H.J. 2006. Prinsip Dasar Kesehatan Lingkungan. *Jurnal Kesehatan Lingkungan*. Jil 2, No.2. Hal 129-142.
- Muzarelli R. 1997. *Chitin Handbook*. European Chitin Society.
- Oktarina, Nur Enny. 2008. *Pemanfaatan Duri dan Tulang Ikan Bandeng sebagai Resin Penyerap Tembaga*". Skripsi. Institut Teknologi Bandung: Bandung.
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Hal. 74-88. Rineka Cipta: Jakarta.
- Purba, Michael. 2006. *Kimia Untuk SMA Kelas XII*, Hal. 98 Erlangga: Jakarta.
- Reynolds, T.D. 1996. *Unit Operation and Processes*. Monterey. California: Brooks/Cole Engineering Devison.
- Rochima, E., Sugiyono, D.S. & M.T. Suhartono. 2004. *Derajat Deasetilasi Kitosan Hasil Reaksi Enzimatis Kitin Deasetilasi Isolate Bacillus Papandayan K29-14*. Makalah Seminar Nasional dan Kongres PATPI.
- Rowe, R.C., Sheskey, P.J & Owen, S.C. 2009. *Hand book of Pharmaceutical Excipient. (6th edition)*. London: Pharmaceutical Press.

- R Schmuhl, HM Krieg and Keizer. 2001. *Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) Ions by Chitosan: Kinetics and Equilibrium Studies* School for Chemistry and Biochemistry. Potchefstroom University for Christian Higher Education, Potchefstroom 2531, South Africa.
- Sabinis, H. & Block, H.L. 1997. *Improved Infrared Spectroscopic Methods for Analysis of Degree of N-deacetylation of Chitosan*. 39, 67-71. Polymer Bulletin.
- Sari, Komala. 2010. "Penyebaran Limbah pada Percetakan Koran di Kota Padang". Tesis Program Pascasarjana, Universitas Andalas: Padang.
- Schmuhl, R., H.M.Krieg., and K.Keizer. 2001. *Adsorption of Cu(II) and Cr(IV) ion by Chitosan : Kinetic and Equilibrium studies, Water.S.A., Vol. 27:1*).
- Setiyono. 2002. *Sistem Pengelolaan Limbah B-3 di Indonesia*. Kelompok Teknologi Air Bersih dan Limbah Cair, Pusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi Lingkungan (P3TL), Deputi Bidang Teknologi Informasi, Energi, Mineral dan Lingkungan, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT).
- Skoog, D.A., Holler, F.J., and Nieman, T.A. 1992. *Principles of Instrumental Analysis*, 5 th ed, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- Sudarmadji, S. 1994. *Prosedur Analisis untuk Makanan dan Pertanian*. Yogyakarta: Liberti.
- Sunarni, Anik. 2009. "Analisis Kandungan Protein dan Mineral dalam Limbah Pembuatan Kitin dari Kulit Ranjungan". Jurnal Sains Materi Indonesia, Jakarta.
- Underwood, A.L. dan Day, R.A. 2001. *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi VI, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Widodo, A, Mardiah, Prasetyo. 2005. *Potensi Kitosan dari Sisa Udang sebagai Koagulan Logam Berat Limbah Cair Industri Tekstil*. Availabel from: <http://www.kemahasiswaan.its.ac.id/file/PKMI%202006%20ITS%20Agus%20&20Mardiah.pdf>.
- Zhou, J. L and Kiff, R. J. 1991. *The Uptake of Copper from Aqueous Solution by Immobilized Fungal Biomass*. J. Chern Technol.Biotechnol. 52, 317-330).



# Lampiran 1

Keputusan Menteri Lingkungan Hidup  
No. 51 Tahun 1995 Tentang Baku Mutu Limbah  
Cair Bagi Kegiatan Industri

**KEPUTUSAN  
MENTERI NEGARA LINGKUNGAN HIDUP  
NOMOR : KEP-51/MENLH/10/1995**

**TENTANG**

**BAKU MUTU LIMBAH CAIR BAGI KEGIATAN INDUSTRI**

MENTERI NEGARA LINGKUNGAN HIDUP,

- Menimbang** :
- a. bahwa untuk melestarikan lingkungan hidup agar tetap bermanfaat bagi hidup dan kehidupan manusia serta makhluk hidup lainnya perlu dilakukan pengendalian terhadap pembuangan limbah cair ke lingkungan;
  - b. bahwa kegiatan industri mempunyai potensi menimbulkan pencemaran lingkungan hidup, oleh karena itu perlu dilakukan pengendalian terhadap pembuangan limbah cair dengan menetapkan Baku Mutu Limbah Cair;
  - c. bahwa untuk melaksanakan pengendalian pencemaran air sebagaimana telah ditetapkan dalam Pasal 15 Peraturan Pemerintah Nomor 20 Tahun 1990 tentang Pengendalian Pencemaran Air perlu ditetapkan lebih lanjut dengan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri;
- Mengingat** :
- 1. Undang-undang Gangguan (Hinder Ordonnantie) Tahun 1926. Stbl. Nomor 226, setelah diubah dan ditambah terakhir dengan Stbl. 1940 Nomor 450);
  - 2. Undang-undang Nomor 5 Tahun 1974 tentang Pokok-pokok Pemerintahan di Daerah (Lembaran Negara Tahun 1974 Nomor 38, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3037);
  - 3. Undang-undang Nomor 11 Tahun 1974 tentang Pengairan (Lembaran Negara Tahun 1974 Nomor 65, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3046);
  - 4. Undang-undang Nomor 4 Tahun 1982 tentang ketentuan-ketentuan Pokok Pengelolaan Lingkungan Hidup (Lembaran Negara Tahun 1982 Nomor 12, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3215);
  - 5. Undang-undang Nomor 5 Tahun 1984 tentang Perindustrian (Lembaran Negara Tahun 1984 Nomor 22, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3257);
  - 6. Undang-undang Nomor 9 Tahun 1985 tentang Perikanan (Lembaran Negara Tahun 1985 Nomor 46, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3299);

## SALINAN

7. Peraturan Pemerintah Nomor 22 Tahun 1982 tentang Tata Pengaturan Air (Lembaran Negara Tahun 1982 Nomor 37, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3225);
8. Peraturan Pemerintah Nomor 20 Tahun 1990 tentang Pengendalian Pencemaran Air (Lembaran Negara Tahun 1990 Nomor 24, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3409);
9. Peraturan Pemerintah Nomor 35 Tahun 1991 tentang Sungai (Lembaran Negara Tahun 1991 Nomor 44, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3445);
10. Peraturan Pemerintah Nomor 51 Tahun 1993 tentang Analisis Mengenai Dampak Lingkungan (Lembaran Negara Tahun 1993 Nomor 84, Tambahan Lembaran Negara Nomor 3538);
11. Keputusan Presiden Republik Indonesia Nomor 96/M tahun 1993 tentang Pembentukan Kabinet Pembangunan VI;
12. Keputusan Presiden Republik Indonesia Nomor 44 Tahun 1993 tentang Tugas Pokok, Fungsi dan Tata Kerja Menteri Negara Serta Susunan Organisasi Staf Menteri Negara;
13. Keputusan Presiden Republik Indonesia Nomor 77 Tahun 1994 tentang Badan Pengendalian Dampak Lingkungan.

### MEMUTUSKAN :

Menetapkan : KEPUTUSAN MENTERI NEGARA LINGKUNGAN HIDUP TENTANG BAKU MUTU LIMBAH CAIR BAGI KEGIATAN INDUSTRI.

#### Pasal 1

Dalam Keputusan Menteri ini yang dimaksud dengan :

1. Industri adalah kegiatan ekonomi yang mengolah bahan mentah, bahan baku, barang setengah jadi, dan/atau barang jadi menjadi barang dengan nilai yang lebih tinggi untuk penggunaannya, termasuk kegiatan rancang bangun dan perekayasan industri;
2. Baku Mutu Limbah Cair Industri adalah batas maksimum limbah cair yang diperbolehkan dibuang ke lingkungan;
3. Limbah cair adalah limbah dalam wujud cair yang dihasilkan oleh kegiatan industri yang dibuang ke lingkungan dan diduga dapat menurunkan kualitas lingkungan;
4. Mutu Limbah Cair adalah keadaan limbah cair yang dinyatakan dengan debit, kadar dan beban pencemaran;
5. Debit Maksimum adalah debit tertinggi yang masih diperbolehkan dibuang ke lingkungan;
6. Kadar Maksimum adalah kadar tertinggi yang masih diperbolehkan dibuang ke lingkungan;
7. Beban Pencemaran Maksimum adalah beban tertinggi yang masih diperbolehkan dibuang ke lingkungan

8. Menteri adalah Menteri yang ditugaskan mengelola lingkungan hidup;
9. Bapedal adalah Badan Pengendalian Dampak Lingkungan
10. Gubernur adalah Gubernur Kepala Daerah Tingkat I Daerah Khusus Ibukota atau Gubernur Kepala Daerah Istimewa.

Pasal 2

(1) Baku Mutu Limbah Cair untuk jenis industri :

1. Soda kostik/klor adalah sebagaimana tersebut dalam lampiran A I dan Lampiran B I;
2. Pelapisan Logam adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A II dan Lampiran B II;
3. Penyamakan kulit adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A III dan Lampiran B III;
4. Minyak sawit adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A IV dan Lampiran B IV;
5. Pulp dan kertas adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A V dan Lampiran B V;
6. Karet adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A VI dan Lampiran B VI;
7. Gula adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A VII dan Lampiran B VII;
8. Tapioka adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A VIII dan Lampiran B VIII;
9. Tekstil adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A IX dan Lampiran B IX;
10. Pupuk urea/nitrogen adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A X dan Lampiran B X;
11. Ethanol adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XI dan Lampiran B XI;
12. Mono Sodium Glutamate (MSG) adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XII dan Lampiran B XII;
13. Kayu lapis adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XIII dan Lampiran B XIII;
14. Susu, makanan yang terbuat dari susu adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XIV dan Lampiran B XIV;
15. Minuman ringan adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XV dan Lampiran B XV;
16. Sabun, deterjen, dan produk-produk minyak nabati adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XVI dan Lampiran B XVI;
17. Bir adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XVII dan Lampiran B XVII;
18. Baterai sel kering adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XVIII dan Lampiran B XVIII;
19. Cat adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XIX dan Lampiran B XIX;
20. Farmasi adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XX dan Lampiran B XX;
21. Pestisida adalah sebagaimana tersebut dalam Lampiran A XXI dan Lampiran B XXI;

## SALINAN

- (2) Baku Mutu Limbah Cair bagi jenis-jenis industri sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) pasal ini, ditetapkan berdasarkan beban pencemaran dan kadar, kecuali jenis industri pestisida formulasi pengemasan sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) butir 20 dan butir 21 pasal ini ditetapkan berdasarkan kadar.
- (3) Bagi jenis-jenis kegiatan industri sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) pasal ini yang :
  - a. telah beroperasi sebelum dikeluarkannya Keputusan ini, berlaku Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran A dan wajib memenuhi Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran B selambat-lambatnya tanggal 1 Januari tahun 2000.
  - b. Tahap perencanaannya dilakukan sebelum dikeluarkannya keputusan ini, dan beroperasi setelah dikeluarkannya keputusan ini, berlaku Baku Mutu Limbah Cair lampiran A dan wajib memenuhi Baku Mutu Limbah Cair Lampiran B selambat-lambatnya tanggal 1 Januari tahun 2000.
- (4) Bagi jenis-jenis kegiatan industri sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) pasal ini yang tahap perencanaannya dilakukan dan beroperasi setelah dikeluarkannya keputusan ini, maka berlaku baku mutu limbah cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran B.
- (5) Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran Keputusan ini setiap saat tidak boleh dilampaui.
- (6) Perhitungan tentang debit limbah cair maksimum dan beban pencemaran maksimum adalah sebagaimana tersebut dalam lampiran D Keputusan ini.
- (7) Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) pasal ini ditinjau secara berkala sekurang-kurangnya sekali dalam lima tahun.

### Pasal 3

- (1) Menteri setelah berkonsultasi dengan Menteri lain dan/atau pimpinan lembaga pemerintah non departemen yang bersangkutan menetapkan Baku Mutu Limbah Cair untuk jenis-jenis industri di luar jenis-jenis industri sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1).
- (2) Selama Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana dimaksud dalam ayat (1) pasal ini belum ditetapkan, Gubernur dapat menggunakan Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran C Keputusan ini.
- (3) Gubernur dapat melakukan penyesuaian jumlah parameter sebagaimana yang dimaksud dalam ayat (2) pasal ini, setelah mendapat persetujuan Menteri.
- (4) Gubernur dapat menetapkan parameter tambahan diluar parameter yang tercantum dalam Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran A dan B keputusan ini, setelah mendapat persetujuan Menteri.

- (5) Menteri memberikan tanggapan dan/atau persetujuan selambat-lambatnya dalam jangka waktu 30 (tiga puluh) hari kerja terhitung sejak tanggal diterimanya permohonan sebagaimana dimaksud dalam ayat (3) dan ayat (4) pasal ini.
- (6) Apabila dalam jangka waktu sebagaimana dimaksud dalam ayat (5) pasal ini, tidak diberikan tanggapan dan/atau persetujuan, maka permohonan tersebut dianggap disetujui.

Pasal 4

- (1) Gubernur dapat menetapkan Baku Mutu Limbah Cair lebih ketat dari ketentuan sebagaimana tersebut dalam Lampiran Keputusan ini.
- (2) Apabila Gubernur tidak menetapkan Baku Mutu Limbah Cair lebih ketat atau sama dengan Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran Keputusan ini, maka berlaku Baku Mutu Limbah Cair dalam Keputusan ini.

Pasal 5

Apabila analisis mengenai dampak lingkungan kegiatan industri mensyaratkan Baku Mutu Limbah Cair lebih ketat dari Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana dimaksud dalam Pasal 4, maka untuk kegiatan industri tersebut ditetapkan Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana yang dipersyaratkan oleh analisis mengenai dampak lingkungan.

Pasal 6

Setiap penanggung jawab kegiatan industri sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) Keputusan ini wajib :

- a. Melakukan pengelolaan limbah cair sehingga mutu limbah cair yang dibuang ke lingkungan tidak melampaui Baku Mutu Limbah Cair yang telah ditetapkan;
- b. Membuat saluran pembuangan limbah cair yang kedap air sehingga tidak terjadi perembesan limbah cair ke lingkungan;
- c. Memasang alat ukur debit atau laju alir limbah cair dan melakukan pencatatan debit harian limbah cair tersebut;
- d. Tidak melakukan pengeceran limbah cair, termasuk mencampurkan buangan air bekas pendingin ke dalam aliran pembuangan limbah cair ;
- e. Memeriksa kadar parameter Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran Keputusan ini secara periodik sekurang-kurangnya satu kali dalam sebulan.
- f. Memisahkan saluran pembuangan limbah cair dengan saluran limpahan air hujan;
- g. Melakukan pencatatan produksi bulanan senyatanya.
- h. Menyampaikan laporan tentang catatan debit harian, kadar parameter Baku Mutu Limbah Cair, produksi bulanan senyatanya sebagaimana dimaksud dalam huruf c, e, g sekurang-kurangnya tiga bulan sekali kepada Kepala Bapedal, Gubernur, instansi teknis yang membidangi industri lain yang dianggap perlu sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku.

**Pasal 7**

Persyaratan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 4, Pasal 5 Keputusan ini dan Persyaratan Pasal 26 Peraturan Pemerintahan Nomor 20 Tahun 1990 tentang Pengendalian Pencemaran Air wajib dicantumkan dalam izin Undang-undang Gangguan (Hinder Ordonnantie).

**Pasal 8**

Apabila jenis-jenis kegiatan industri sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ayat (1) telah ditetapkan sebelum keputusan ini :

- a. Baku Mutu Limbah Cairnya lebih ketat atau sama dengan Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam Lampiran Keputusan ini dinyatakan tetap berlaku;
- b. Baku Mutu Limbah Cairnya lebih longgar dari pada Baku Mutu Limbah Cair sebagaimana tersebut dalam lampiran Keputusan ini wajib disesuaikan dengan Baku Mutu Limbah Cair dalam Keputusan ini selambat-lambatnya 1 (satu) tahun setelah ditetapkannya keputusan ini.

**Pasal 9**

Dengan berlakunya keputusan ini, maka Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Nomor : KEP-03/MENKLH/II/1991 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Yang Sudah Beroperasi dinyatakan tidak berlaku lagi.

**Pasal 10**

Keputusan ini mulai berlaku pada tanggal ditetapkan.

Ditetapkan di : Jakarta  
Pada tanggal : 23 Oktober 1995

Menteri Negara Lingkungan Hidup

ttd

Sarwono Kusumaatmadja

Salinan sesuai dengan aslinya

Asisten IV Menteri Negara Lingkungan Hidup  
Bidang Pengembangan Pengawasan  
Dan Pengendalian,

ttd

Hambar Martono

SALINAN

LAMPIRAN C : KEPUTUSAN MENTERI NEGARA LINGKUNGAN HIDUP  
 NOMOR : KEP-51/MENLH/10/1995  
 TENTANG : BAKU MUTU LIMBAH CAIR BAGI KEGIATAN INDUSTRI  
 TANGGAL : 23 OKTOBER 1995

BAKU MUTU LIMBAH CAIR

NO	PARAMETER	SATUAN	GOLONGAN BAKU MUTU LIMBAH CAIR	
			I	II
	<b>FISIK</b>			
1	Temperatur	der. C	38	40
2	Zat padat larut	mg / L	2000	4000
3	Zat padar tersuspensi	mg / L	200	400
	<b>KIMIA</b>			
1	pH	6,0 sampai 9,0		
2	Besi terlarut (Fe)	mg / L	5	10
3	Mangan terlarut (Mn)	mg / L	2	5
4	Barium (Ba)	mg / L	2	3
5	Tembaga (Cu)	mg / L	2	3
6	Seng (Zn)	mg / L	5	10
7	Krom Heksavalen (Cr <sup>+6</sup> )	mg / L	0,1	0,5
8	Krom Total (Cr)	mg / L	0,5	1
9	Cadmium (Cd)	mg / L	0,05	0,1
10	Raksa (Hg)	mg / L	0,002	0,005
11	Timbal (Pb)	mg / L	0,1	1
12	Stanum	mg / L	2	3
13	Arsen	mg / L	0,1	0,5
14	Selenium	mg / L	0,05	0,5
15	Nikel (Ni)	mg / L	0,2	0,5
16	Kobalt (Co)	mg / L	0,4	0,6
17	Slanida (CN)	mg / L	0,05	0,5
18	Sulfida (H <sub>2</sub> S)	mg / L	0,05	0,1
19	Fluorida (F)	mg / L	2	3
20	Klorin bebas (Cl <sub>2</sub> )	mg / L	1	2
21	Amonia bebas (NH <sub>3</sub> -N)	mg / L	1	5
22	Nitrat (NO <sub>3</sub> -N)	mg / L	20	30
23	Nitrit (NO <sub>2</sub> -N)	mg / L	1	3
24	BOD <sub>5</sub>	mg / L	50	150
25	COD	mg / L	100	300
26	Senyawa aktif biru metilen	mg / L	5	10
27	Fenol	mg / L	0,5	1
28	Minyak Nabati	mg / L	5	10
29	Minyak Mineral	mg / L	10	50
30	Radioaktivitas **)	mg / L	-	-

**SALINAN**

Catatan :

- \*) Untuk memenuhi baku mutu limbah cair tersebut kadar parameter limbah tidak diperbolehkan dicapai dengan cara pengenceran dengan air secara langsung diambil dari sumber air kadar parameter limbah tersebut adalah limbah maksimum yang diperbolehkan .
- \*\*\*) Kadar radioaktivitas mengikuti peraturan yang berlaku.



Salinan sesuai dengan aslinya  
Asisten IV Menteri Negara Lingkungan Hidup  
Bidang Pengembangan Pengawasan  
dan Pengendalian,

ttd

Hambar Martono



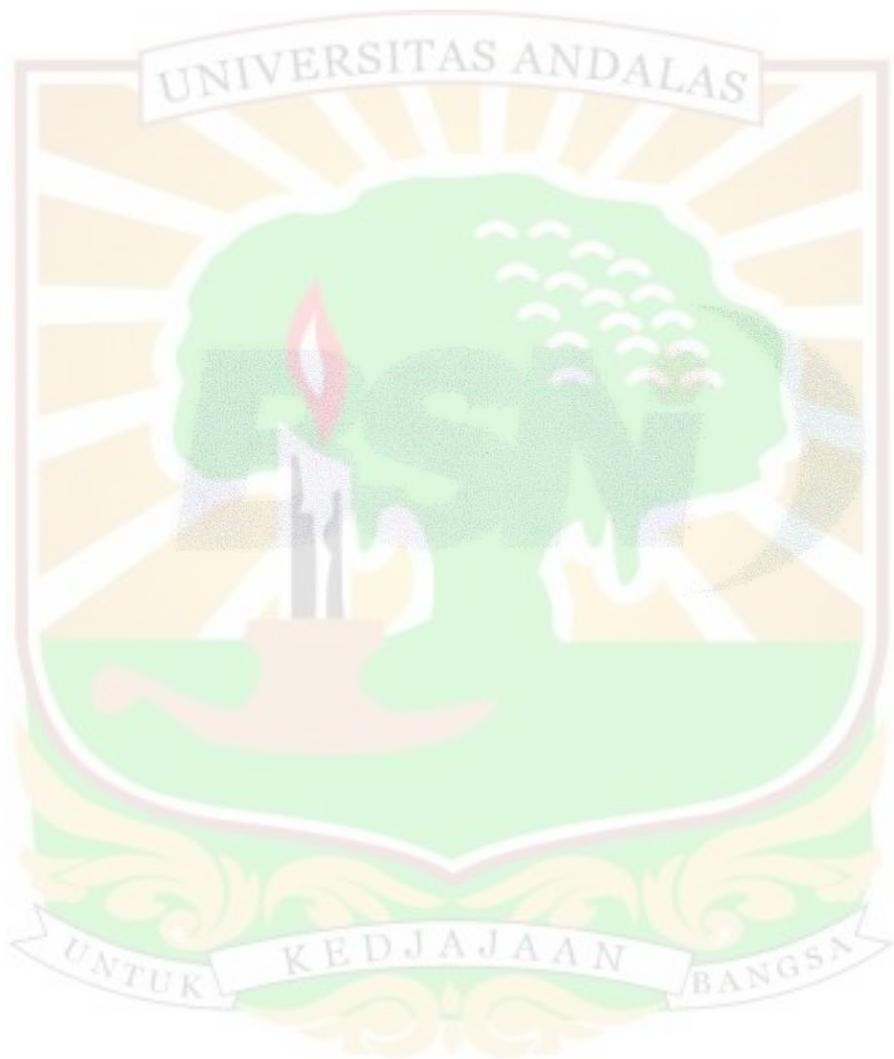
## Lampiran 2

---

BSN: SNI 06-6989.6-2009 Tentang  
Cara Uji Tembaga (Cu) dengan  
Spektrofotometer Serapan Atom  
(SSA)

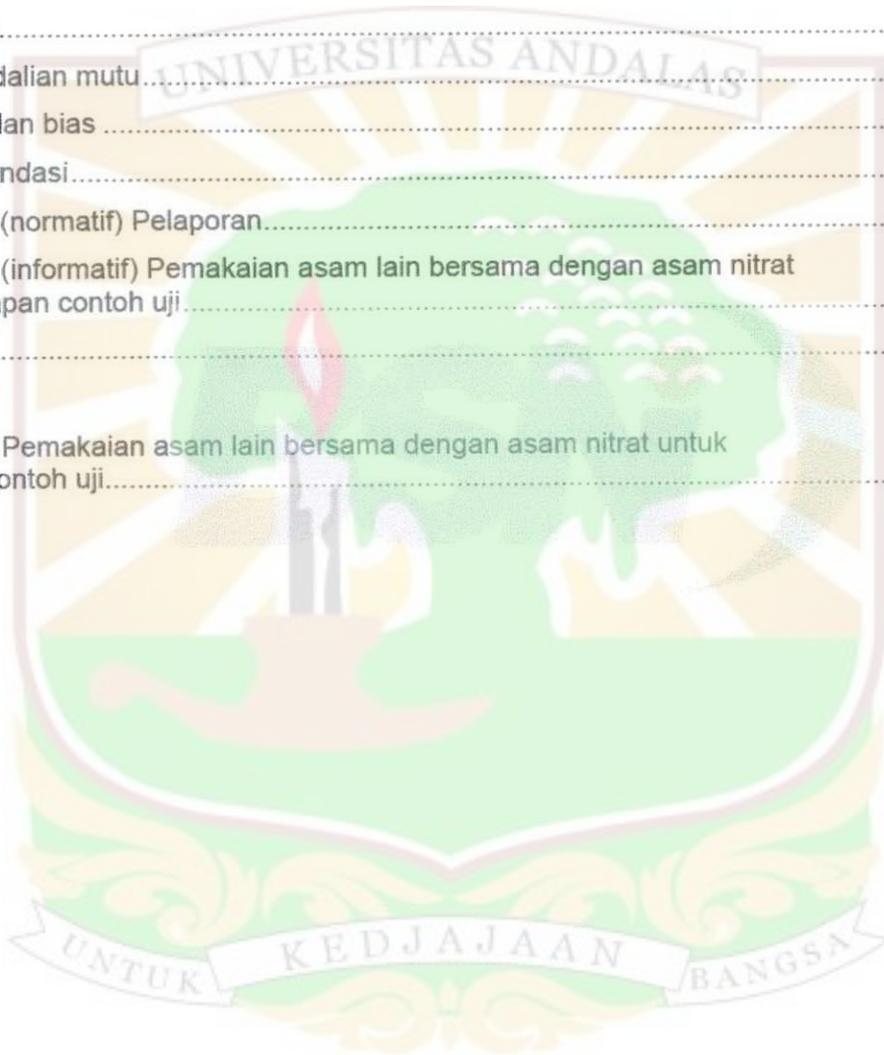


**Air dan air limbah – Bagian 6: Cara uji tembaga (Cu)  
secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) –  
nyala**



## Daftar Isi

Daftar isi .....	i
Prakata .....	ii
1 Ruang lingkup .....	1
2 Istilah dan definisi.....	1
3 Cara uji.....	2
4 Pengendalian mutu.....	5
5 Presisi dan bias .....	6
6 Rekomendasi.....	6
Lampiran A (normatif) Pelaporan.....	7
Lampiran B (informatif) Pemakaian asam lain bersama dengan asam nitrat untuk persiapan contoh uji.....	8
Bibliografi.....	9
Tabel B.1 – Pemakaian asam lain bersama dengan asam nitrat untuk persiapan contoh uji.....	8



## Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini merupakan hasil revisi dari SNI 06-6989.6-2004, *Air dan air limbah - Bagian 6: Cara uji tembaga (Cu) dengan alat Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-nyala*. SNI ini menggunakan referensi dari metode standar internasional yaitu *Standard Methods for the Examination Of Water and Wastewater 21 th Edition*, editor *L.S.Clesceri, A.E.Greenberg, A.D.Eaton, APHA, AWWA and WPCF, Washington DC (2005)*, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrofotometric Method*. SNI ini telah melalui uji coba di laboratorium pengujian dalam rangka validasi dan verifikasi metode serta dikonsensuskan oleh Subpanitia Teknis 13-03-S1, *Kualitas Air* dari Panitia Teknis 13-03, *Kualitas Lingkungan dan Manajemen Lingkungan* dengan para pihak terkait.

SNI ini telah disepakati dan disetujui dalam rapat konsensus dengan peserta rapat yang mewakili produsen, konsumen, ilmuwan, instansi teknis dan pemerintah terkait pada tanggal 11 September 2007 di Serpong. Selanjutnya SNI ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 11 Juni 2008 sampai dengan 11 Agustus 2008. Kemudian SNI ini telah melalui tahap jajak pendapat pada tanggal 18 Maret 2009 sampai dengan 18 Juni 2009, dengan hasil akhir RASNI.

Dengan ditetapkannya SNI ini, maka penerapan SNI 06-6989.6-2004, dinyatakan tidak berlaku lagi. Pemakai SNI agar dapat meneliti validasi SNI yang terkait dengan metode ini, sehingga dapat selalu menggunakan SNI edisi terakhir.



## Air dan air limbah – Bagian 6: Cara uji tembaga (Cu) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)-nyala

### 1 Ruang lingkup

Metode ini digunakan untuk penentuan logam tembaga (Cu) total dan terlarut dalam air dan air limbah secara spektrofotometri serapan atom-nyala (SSA) pada kisaran kadar Cu 0,2 mg/L sampai dengan 10 mg/L dengan panjang gelombang 324,7 nm.

### 2 Istilah dan definisi

#### 2.1

##### air bebas mineral

air yang diperoleh dengan cara penyulingan ataupun proses demineralisasi sehingga diperoleh air dengan konduktivitas lebih kecil dari  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$

#### 2.2

##### blind sample

larutan baku dengan kadar analit tertentu yang diperlakukan seperti contoh uji

#### 2.3

##### kurva kalibrasi

grafik yang menyatakan hubungan kadar larutan kerja dengan hasil pembacaan serapan yang merupakan garis lurus

#### 2.4

##### larutan induk logam tembaga (Cu)

larutan yang mempunyai kadar logam tembaga 100 mg Cu/L yang digunakan untuk membuat larutan baku dengan kadar yang lebih rendah

#### 2.5

##### larutan baku logam tembaga (Cu)

larutan induk logam tembaga yang diencerkan dengan air bebas mineral sampai kadar tertentu

#### 2.6

##### larutan kerja logam tembaga (Cu)

larutan baku logam tembaga yang diencerkan, digunakan untuk membuat kurva kalibrasi

#### 2.7

##### larutan blanko

air bebas mineral yang perlakuannya sama dengan contoh uji

#### 2.8

##### larutan pengencer

larutan yang digunakan untuk mengencerkan larutan kerja, yang dibuat dengan cara menambahkan asam nitrat pekat ke dalam air bebas mineral hingga  $\text{pH} \leq 2$

#### 2.9

##### larutan pencuci

larutan yang digunakan untuk mencuci semua peralatan gelas dan plastik

**2.10**  
**spike matrix**  
contoh uji yang diperkaya dengan larutan baku dengan kadar tertentu

**2.11**  
**tembaga terlarut**  
tembaga dalam air yang dapat lolos melalui saringan membran berpori 0,45  $\mu\text{m}$

**2.12**  
**tembaga total**  
tembaga yang terlarut dan tersuspensi dalam air setelah dilakukan proses pemanasan dengan asam kuat

### 3 Cara uji

#### 3.1 Prinsip

Analit logam tembaga dalam nyala udara asetilen diubah menjadi bentuk atomnya, menyerap energi radiasi elektromagnetik yang berasal dari lampu katoda dan besarnya serapan berbanding lurus dengan kadar analit.

#### 3.2 Bahan

- air bebas mineral;
- asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) pekat p.a;
- logam tembaga (Cu) dengan kemurnian minimum 99,7%;
- gas asetilen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) HP dengan tekanan minimum 100 psi;
- larutan pengencer  $\text{HNO}_3$  0,05 M;  
Larutkan 3,5 mL  $\text{HNO}_3$  pekat ke dalam 1000 mL air bebas mineral dalam gelas piala.
- larutan pencuci  $\text{HNO}_3$  5% (v/v);  
Tambahkan 50 mL asam nitrat pekat ke dalam 800 mL air bebas mineral dalam gelas piala 1000 mL, lalu tambahkan air bebas mineral hingga 1000 mL dan homogenkan.
- larutan kalsium  
Larutkan 630 mg kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) dalam 50 mL HCl (1+5). Bila perlu larutan dididihkan untuk menyempurnakan larutan. Dinginkan dan encerkan dengan air bebas mineral hingga 1 liter.
- udara tekan.

#### 3.3 Peralatan

- Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)-nyala;
- lampu katoda berongga (*Hollow Cathode Lamp*, HCL) tembaga;
- gelas piala 100 mL dan 250 mL;
- pipet volumetrik 10,0 mL; dan 50,0 mL;
- labu ukur 50,0 mL; 100,0 mL dan 1000,0 mL;
- Erlenmeyer* 100 mL;
- corong gelas;
- kaca arloji;
- pemanas listrik;
- seperangkat alat saring vakum;
- saringan membran dengan ukuran pori 0,45  $\mu\text{m}$ ;
- timbangan analitik dengan ketelitian 0,0001 g; dan
- labu semprot.

### 3.4 Pengawetan contoh uji

Bila contoh uji tidak dapat segera diuji, maka contoh uji diawetkan sesuai petunjuk di bawah ini:

- Wadah : Botol plastik (*polyethylene*) atau botol gelas  
 Pengawet : a) Untuk logam terlarut, saring dengan saringan membran berpori  $0,45 \mu\text{m}$  dan diasamkan dengan  $\text{HNO}_3$  hingga  $\text{pH} \leq 2$ .  
 b) Untuk logam total, asamkan dengan  $\text{HNO}_3$  hingga  $\text{pH} \leq 2$ .  
 Lama Penyimpanan : 6 bulan  
 Kondisi Penyimpanan : Suhu ruang

### 3.5 Persiapan pengujian

#### 3.5.1 Persiapan contoh uji tembaga terlarut

Siapkan contoh uji yang telah disaring dengan saringan membran berpori  $0,45 \mu\text{m}$  dan diawetkan. Contoh uji siap diukur.

#### 3.5.2 Persiapan contoh uji tembaga total

Siapkan contoh uji untuk pengujian tembaga total, dengan tahapan sebagai berikut:

- homogenkan contoh uji, pipet  $50,0 \text{ mL}$  contoh uji dan masukkan ke dalam gelas piala  $100 \text{ mL}$  atau *Erlenmeyer*  $100 \text{ mL}$ ;
- tambahkan  $5 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  pekat, bila menggunakan gelas piala, tutup dengan kaca arloji dan bila dengan *Erlenmeyer* gunakan corong sebagai penutup;
- panaskan perlahan-lahan sampai sisa volumenya  $15 \text{ mL} - 20 \text{ mL}$ ;
- jika destruksi belum sempurna (tidak jernih), maka tambahkan lagi  $5 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  pekat, kemudian tutup gelas piala dengan kaca arloji atau tutup *Erlenmeyer* dengan corong dan panaskan lagi (tidak mendidih). Lakukan proses ini secara berulang sampai semua logam larut, yang terlihat dari warna endapan dalam contoh uji menjadi agak putih atau contoh uji menjadi jernih;

**CATATAN** Jika destruksi tidak sempurna, lihat tabel pada Lampiran B.

- bilas kaca arloji dan masukkan air bilasannya ke dalam gelas piala;
- pindahkan contoh uji ke dalam labu ukur  $50,0 \text{ mL}$  (saring bila perlu) dan tambahkan air bebas mineral sampai tepat tanda tera dan dihomogenkan;

**CATATAN** Tambahkan *matrix modifier* (larutan kalsium) dan atau atasi gangguan pengukuran sesuai dengan SSA yang digunakan.

- contoh uji siap diukur absorbansinya.

#### 3.5.3 Pembuatan larutan induk logam tembaga $100 \text{ mg Cu/L}$

- timbang  $\pm 0,1000 \text{ g}$  logam tembaga, masukkan ke dalam labu ukur  $1000,0 \text{ mL}$ . Tambahkan  $2 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  pekat sampai larut ( $\approx 100 \text{ mg Cu/L}$ );
- tambahkan  $10 \text{ mL}$   $\text{HNO}_3$  pekat dan air bebas mineral hingga tepat tanda tera, kemudian homogenkan;

- c) hitung kadar tembaga berdasarkan hasil penimbangan.

**CATATAN** Larutan ini dapat dibuat dari larutan standar 1000 mg Cu/L siap pakai.

### 3.5.4 Pembuatan larutan baku logam tembaga 10 mg Cu/L

- a) pipet 10 mL larutan induk tembaga 100 mg Cu/L, masukkan ke dalam labu ukur 100 mL;  
b) tepatkan dengan larutan pengencer sampai tanda tera.

### 3.5.5 Pembuatan larutan kerja logam tembaga

Buat deret larutan kerja dengan 1 (satu) blanko dan minimal 3 (tiga) kadar yang berbeda secara proporsional dan berada pada rentang pengukuran.

## 3.6 Pembuatan kurva kalibrasi dan pengukuran contoh uji

### 3.6.1 Pembuatan kurva kalibrasi

Kurva kalibrasi dibuat dengan tahapan sebagai berikut:

- a) operasikan alat dan optimasikan sesuai dengan petunjuk penggunaan alat untuk pengukuran tembaga;

**CATATAN 1** Salah satu cara optimasi alat dengan uji sensitifitas.

**CATATAN 2** Tambahkan *matrix modifier* (larutan kalsium) dan atau atasi gangguan pengukuran sesuai dengan SSA yang digunakan.

- b) aspirasikan larutan blanko ke dalam SSA-nyala kemudian atur serapan hingga nol;  
c) aspirasikan larutan kerja satu persatu ke dalam SSA-nyala, lalu ukur serapannya pada panjang gelombang 324,7 nm, kemudian catat;  
d) lakukan pembilasan pada selang aspirator dengan larutan pengencer;  
e) buat kurva kalibrasi dari data pada butir 3.6.1.c) di atas, dan tentukan persamaan garis lurusnya;  
f) jika koefisien korelasi regresi linier ( $r$ ) < 0,995, periksa kondisi alat dan ulangi langkah pada butir 3.6.1 b) sampai dengan c) hingga diperoleh nilai koefisien  $r \geq 0,995$ .

### 3.6.2 Cara uji

Uji kadar tembaga dengan tahapan sebagai berikut:

- a) aspirasikan contoh uji ke dalam SSA-nyala lalu ukur serapannya pada panjang gelombang 324,7 nm. Bila diperlukan, lakukan pengenceran;

**CATATAN 1** Bila hasil pengukuran untuk tembaga terlarut diluar kisaran pengukuran, maka lakukan pengenceran dan ulangi langkah 3.5.1

**CATATAN 2** Bila hasil pengukuran untuk tembaga total diluar kisaran pengukuran, maka lakukan pengenceran dan ulangi langkah 3.5.2

- b) catat hasil pengukuran.

### 3.7 Perhitungan

Kadar logam tembaga (Cu) dihitung sebagai berikut:

$$\text{Cu (mg/L)} = C \times fp \quad (1)$$

**Keterangan:**

C adalah kadar yang didapat hasil pengukuran (mg/L);  
fp adalah faktor pengenceran.

### 4 Pengendalian mutu

- Gunakan bahan kimia berkualitas murni (pa).
- Gunakan alat gelas bebas kontaminasi.
- Gunakan alat ukur yang terkalibrasi.
- Dikerjakan oleh analis yang kompeten.
- Lakukan analisis dalam jangka waktu yang tidak melampaui waktu penyimpanan maksimum.
- Koefisien korelasi regresi linier ( $r$ ) lebih besar atau sama dengan 0,995 dengan intersepsi lebih kecil atau sama dengan batas deteksi.
- Lakukan analisis blanko dengan frekuensi 5% - 10% per *batch* (satu seri pengukuran) atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol kontaminasi.
- Lakukan analisis duplo dengan frekuensi 5% - 10% per *batch* atau minimal 1 kali untuk jumlah contoh uji kurang dari 10 sebagai kontrol ketelitian analisis. Jika Perbedaan Persen Relatif (*Relative Percent Difference, RPD*) lebih besar dari 10% maka dilakukan pengukuran selanjutnya hingga diperoleh nilai RPD kurang dari atau sama dengan 10%.

Persen RPD

$$\%RPD = \frac{|\text{hasil pengukuran} - \text{duplikat pengukuran}|}{(\text{hasil pengukuran} + \text{duplikat pengukuran})/2} \times 100\% \quad (2)$$

- Lakukan kontrol akurasi dengan *spike matrix* atau salah satu standar kerja dengan frekuensi 5% - 10% per *batch* atau minimal 1 kali untuk 1 *batch*. Kisaran persen temu balik untuk *spike matrix* adalah 85% - 115% dan untuk standar kerja 90% - 110%.

Persen temu balik (% *recovery*, %R)

$$\%R = \left( \frac{A - B}{C} \right) \times 100\% \quad (3)$$

**Keterangan:**

A adalah kadar contoh uji yang diperkaya (*spike*) (mg/L);  
B adalah kadar contoh uji (mg/L);  
C adalah kadar standar yang ditambahkan (*target value*) (mg/L).

**CATATAN 1** Volume *spike matrix* yang ditambahkan maksimal 5% dari volume contoh uji.

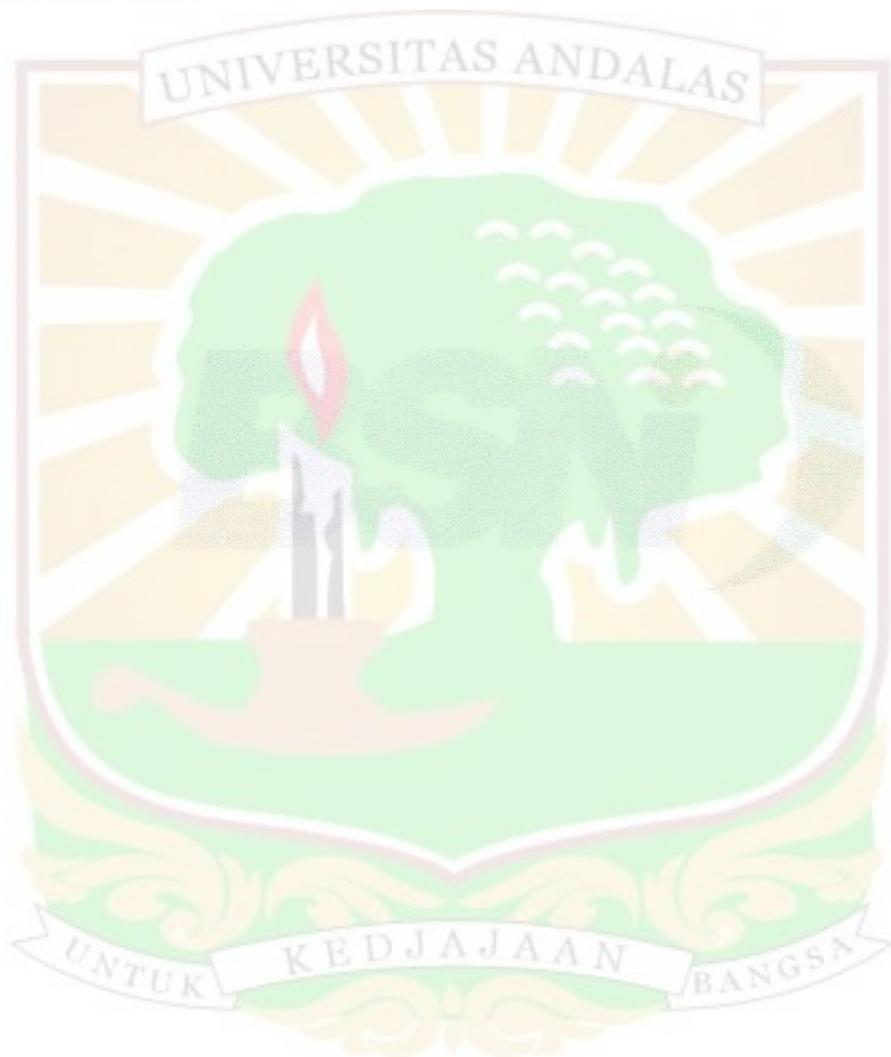
**CATATAN 2** Hasil akhir kadar contoh uji yang diperkaya (*spike matrix*) berkisar 2 kali kadar contoh uji. Kadar contoh uji yang sudah diperkaya berada pada kisaran rentang pengukuran.

## 5 Presisi dan bias

Standar ini telah melalui uji banding metode dengan peserta 10 laboratorium pada kadar 5 mg Cu/L dengan tingkat presisi (%RSD) 6,91% dan akurasi (bias metode) 3,82%.

## 6 Rekomendasi

- a) Lakukan analisis *blind sample*.
- b) Buat *control chart* untuk akurasi dan presisi analisis.



**Lampiran A**  
(normatif)  
**Pelaporan**

Catat pada buku kerja hal-hal sebagai berikut:

- 1) Parameter yang dianalisis.
- 2) Nama analisis.
- 3) Tanggal analisis.
- 4) Rekaman hasil pengukuran duplo.
- 5) Rekaman kurva kalibrasi.
- 6) Nomor contoh uji.
- 7) Tanggal penerimaan contoh uji.
- 8) Rekaman hasil perhitungan.
- 9) Hasil pengukuran persen *spike matrix* atau standar kerja dan CRM atau *blind sample* (bila dilakukan).
- 10) Kadar analit dalam contoh uji.



**Lampiran B**  
(informatif)

**Pemakaian asam lain bersama dengan asam nitrat untuk persiapan contoh uji**

**Tabel B.1 - Pemakaian asam lain bersama dengan asam nitrat  
untuk persiapan contoh uji**

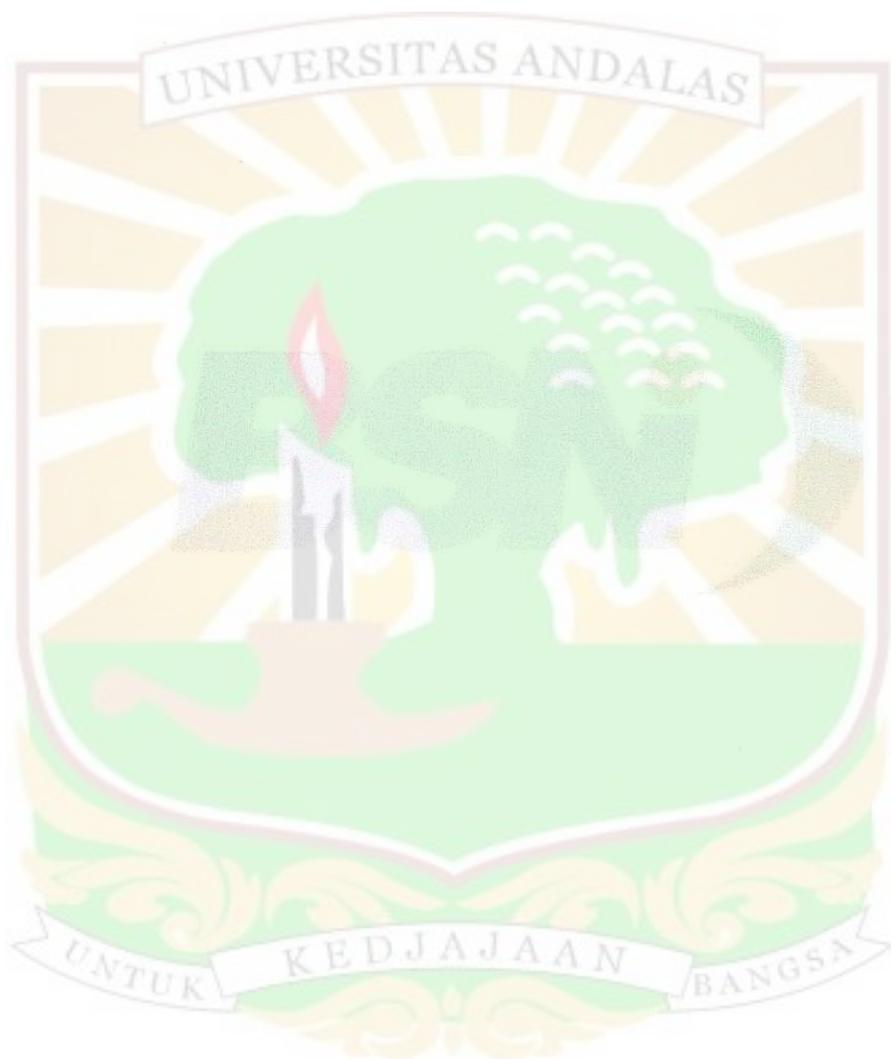
Asam	Disarankan untuk analisis	Bisa berguna untuk contoh uji	Tidak disarankan untuk analisis
HCl	Ag	Sb, Ru, Sn	Th, Pb
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ti	-	Ag, Pb, Ba
HClO <sub>4</sub>	-	Bahan organik	-
HF	-	Bahan yang mengandung silika	-



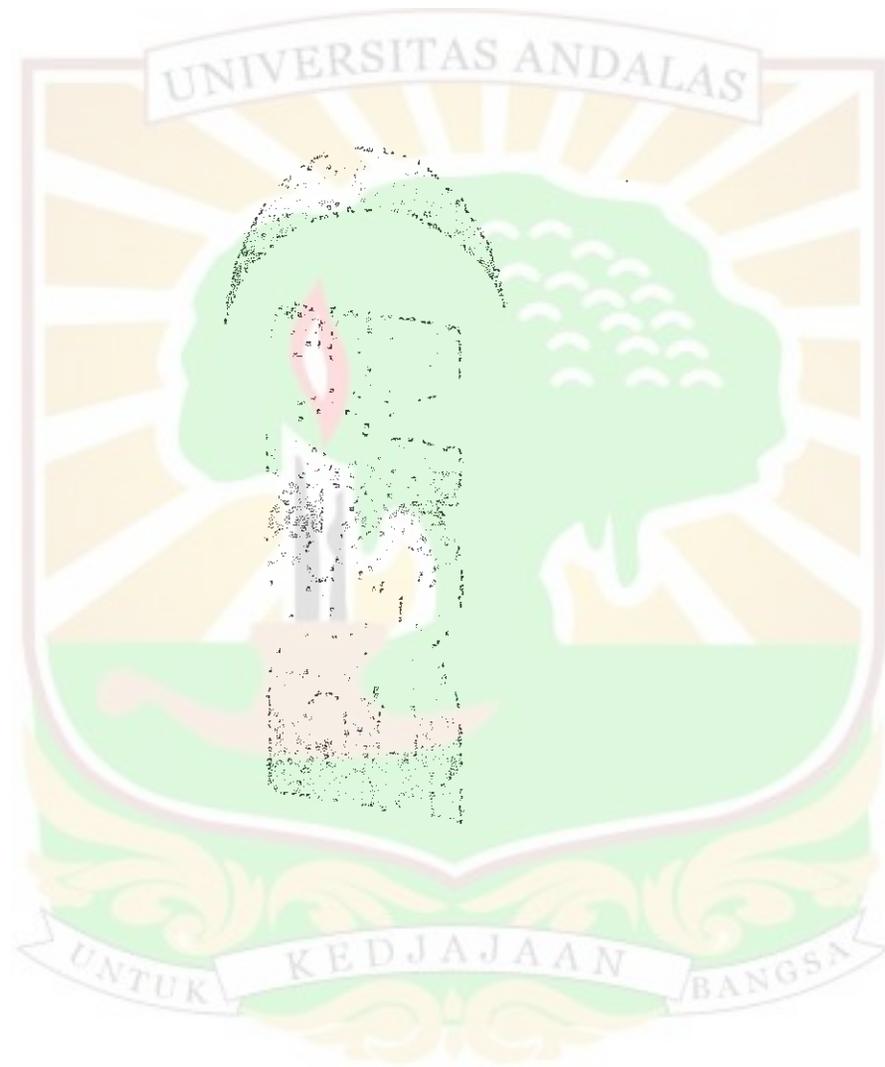
## Bibliografi

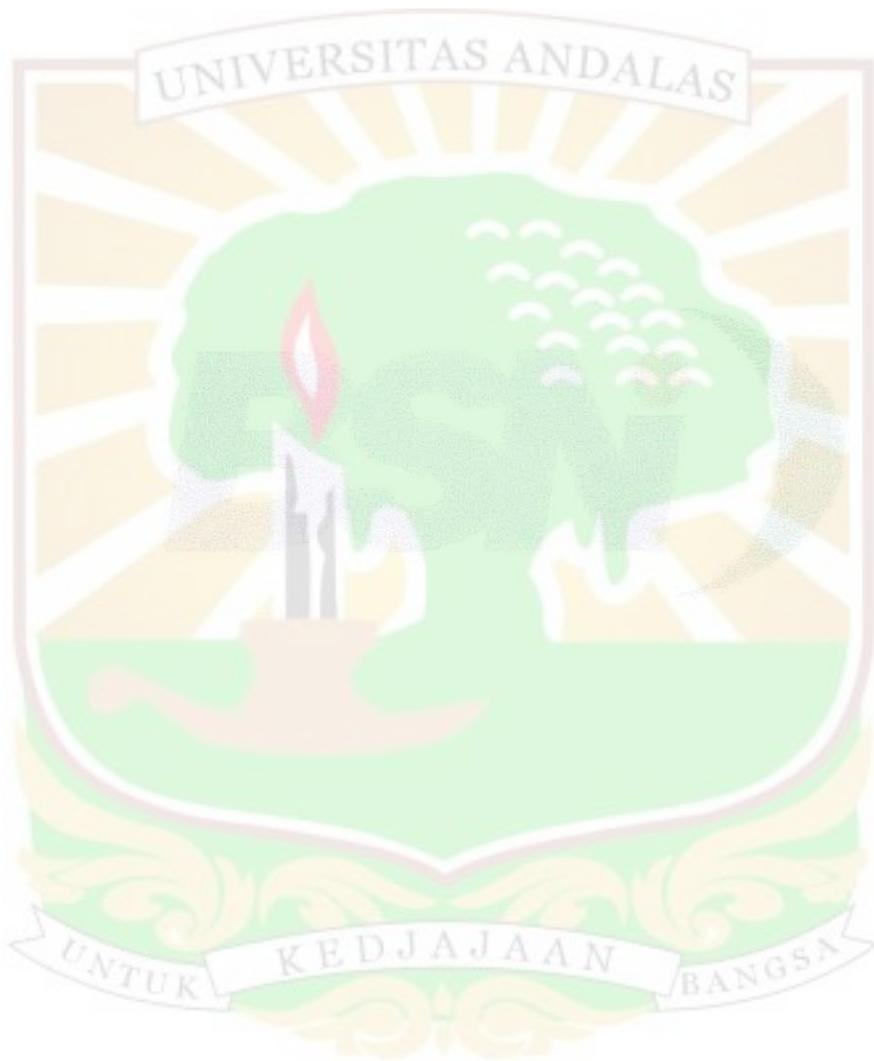
Standard Methods, *Examination of Water and Wastewater* 21<sup>st</sup> Edition, 2005, Method 3111B.

Komite Akreditasi Nasional, SR 02, *Persyaratan tambahan untuk akreditasi laboratorium pengujian kimia dan biologi*, 2004









**BADAN STANDARDISASI NASIONAL - BSN**  
Gedung Manggala Wanabakti Blok IV Lt. 3-4  
Jl. Jend. Gatot Subroto, Senayan Jakarta 10270  
Telp: 021- 574 7043; Faks: 021- 5747045; e-mail : [bsn@bsn.go.id](mailto:bsn@bsn.go.id)



## Lampiran 3

Hasil Karakteristik Kitosan

## 1. Perhitungan Derajat Deasetilasi Kitosan

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

$$A_{1655} = \log \frac{DF}{DE}$$

$$A_{3450} = \log \frac{AC}{AB}$$

Keterangan:

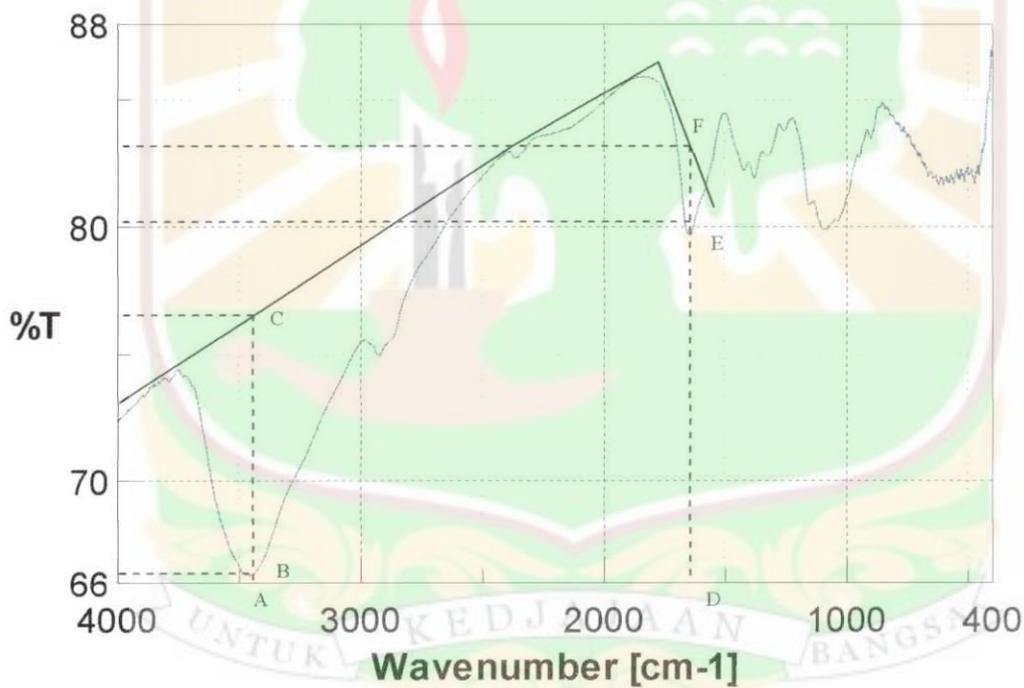
DF=AC : % Transmittan pada serapan minimum

DE=AB : % Transmittan pada serapan maksimum

$A_{1655}$  : Absorban pita serapan gugus amida pada  $1655 \text{ cm}^{-1}$

$A_{3450}$  : Absorban pita serapan gugus hidroksil pada  $3450 \text{ cm}^{-1}$

DD : Derajat Deasetilasi



**Gambar *Baseline* Untuk Penentuan Derajat Deasetilasi Kitosan dari Cangkang Udang *Swallow***

Dari grafik diatas didapat nilai :

- AC = 76,750
- AB = 66,30
- DF = 83,010
- DE = 80,100

$$\begin{aligned}
 A_{1655} &= \log \frac{DF}{DE} \\
 &= \log \frac{83,010}{80,100} \\
 &= 0,0155
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_{3450} &= \log \frac{AC}{AB} \\
 &= \log \frac{76,750}{66,300} \\
 &= 0,0636
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 DD &= \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100\% \\
 &= \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{0,0155}{0,0636} \right) \times \frac{1}{1,33} \right] \right\} \times 100\% \\
 &= 82,37\%
 \end{aligned}$$

## 2. Perhitungan Susut Kering Kitosan

$$\text{Susut pengeringan} = \frac{W_1 - W_2}{\text{bobot sampel}} \times 100\%$$

Keterangan :

$W_1$  = bobot krus porselen + kitosan sebelum dipanaskan = 5 gram

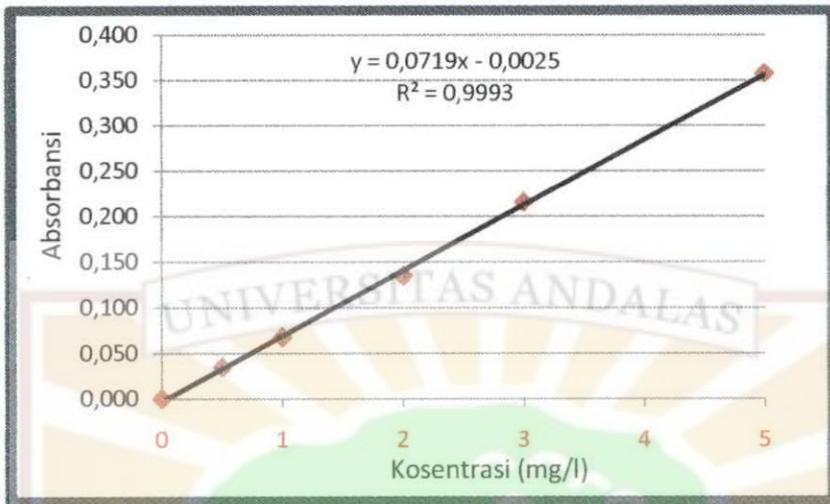
$W_2$  = bobot krus porselen + kitosan setelah dipanaskan = 4,601 gram

$$\text{Susut pengeringan} = \frac{\text{gram} - 4,601 \text{ gram}}{5 \text{ gram}} \times 100\% = 7,99\%$$

## 3. Perhitungan Kadar Mineral Kalsium Kitosan

Data Serapan Larutan Standar  $\text{Ca}^{2+}$  Menggunakan SSA

No	Larutan Standar Ca (mg/l)	Absorbansi
1	0	0,000
2	0,5	0,035
3	1,0	0,068
4	2,0	0,135
5	3,0	0,216
6	5,0	0,358



**Grafik Regresi Linear Larutan Standar Ca<sup>2+</sup>**

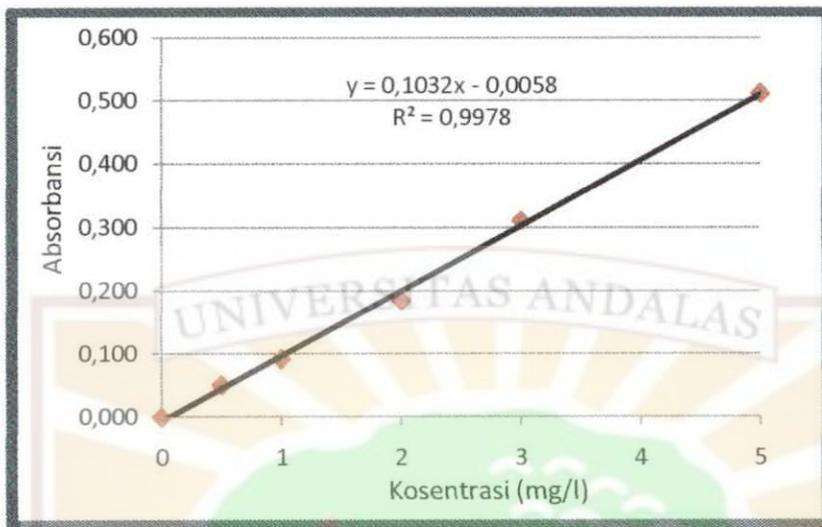
Dari grafik didapatkan persamaan regresi linear  $y = 0,071x - 0,002$ . Nilai absorbansi kitosan adalah 0,273. Jadi dapat dihitung nilai kosentrasi mineral kalsium sebagai berikut :

$$\begin{aligned}
 y &= 0,071x - 0,002 \\
 0,273 &= 0,071x - 0,002 \\
 0,275 &= 0,071x \\
 0,071x &= 0,275 \\
 x &= 0,275/0,071 \\
 x &= 3,873 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

#### 4. Perhitungan Kadar Mineral Magnesium Kitosan

Data Serapan Larutan Standar Mg<sup>2+</sup> Menggunakan SSA

No	Larutan Standar (mg/L)	Absorban
1	0	0,000
2	0,5	0,051
3	1,0	0,092
4	2,0	0,185
5	3,0	0,312
6	5,0	0,512



**Grafik Regresi Linear Larutan Standar  $Mg^{2+}$**

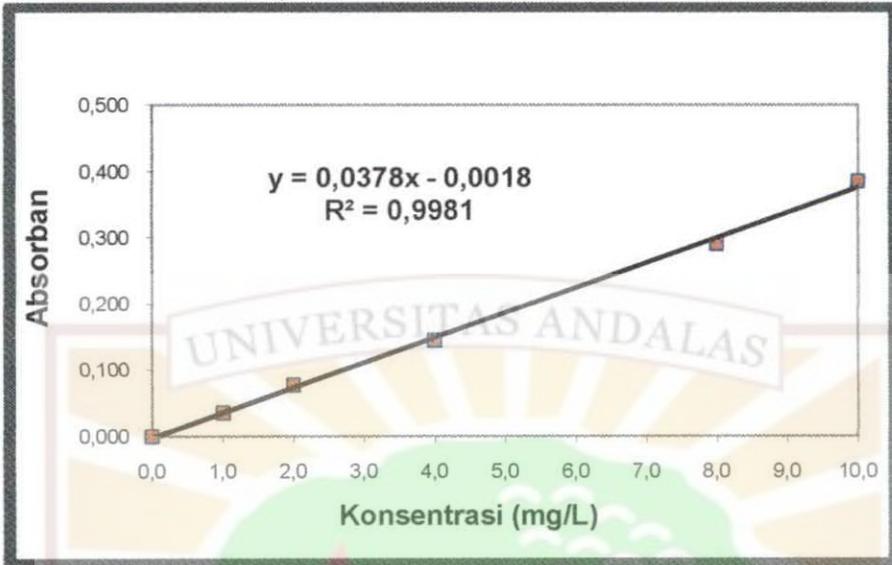
Dari grafik didapatkan persamaan regresi linear  $y = 0,103x - 0,005$ . Nilai absorbansi kitosan adalah 0,504. Jadi dapat dihitung nilai konsentrasi mineral mangan sebagai berikut :

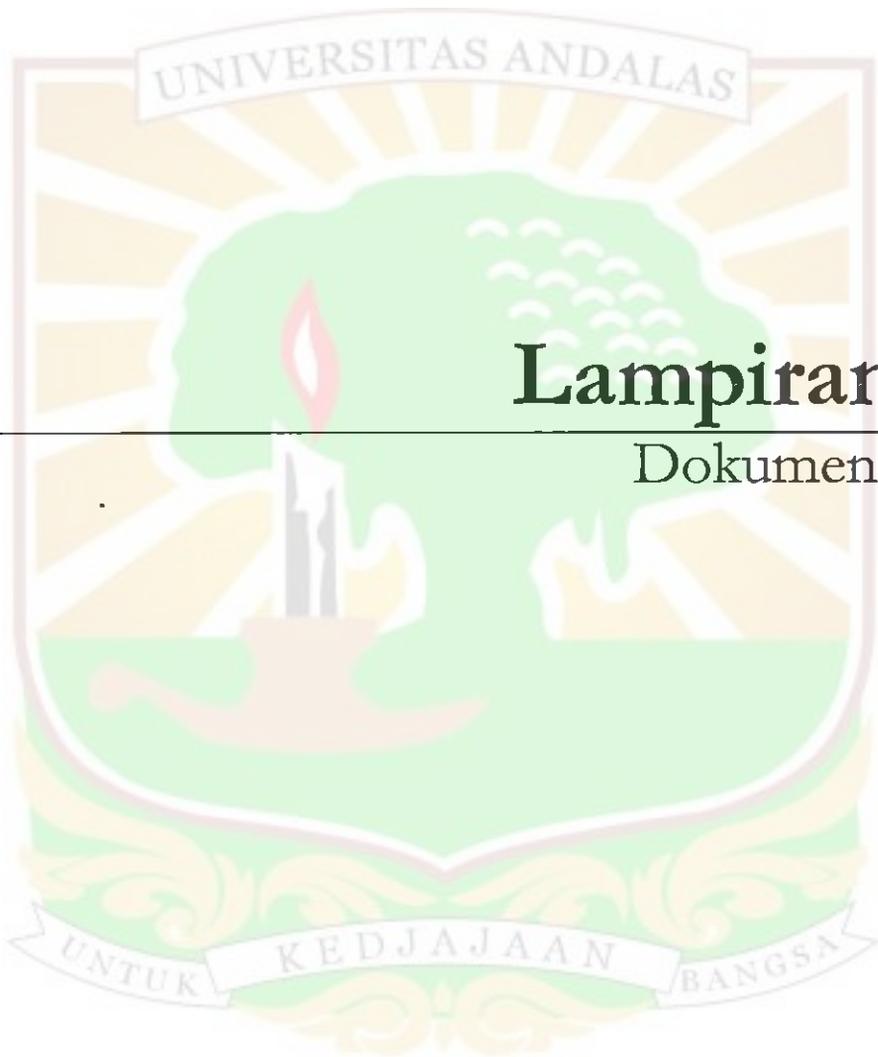
$$\begin{aligned}
 y &= 0,103x - 0,005 \\
 0,504 &= 0,103x - 0,005 \\
 0,509 &= 0,103x \\
 0,103x &= 0,509 \\
 x &= 0,509/0,103 \\
 x &= 4,942 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

### 5. Perhitungan Kadar Logam Tembaga Pada Sampel

Data Serapan Larutan Standar  $Mg^{2+}$  Menggunakan SSA

No	Larutan Standar (mg/L)	Absorban
1	0	0.000
2	1.0	0.036
3	2.0	0.077
4	4.0	0.145
5	8.0	0.290
6	10.0	0.385





# Lampiran 4

Dokumentasi



(a) Oven



(b) Beaker glass 1000 ml



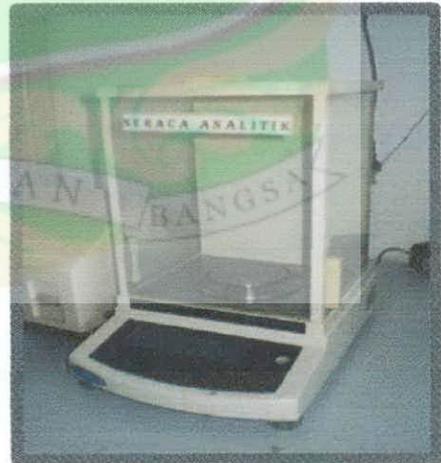
(c) Spektrometri Serapan Atom



(d) pH meter dan Termometer



(e) Alat Pemanas



(f) Neraca Analitik

Foto 1. Peralatan Percobaan



Foto 2. Lokasi Pengambilan Limbah Cangkang Udang di Pasar Tanah Kongsu, Padang Selatan

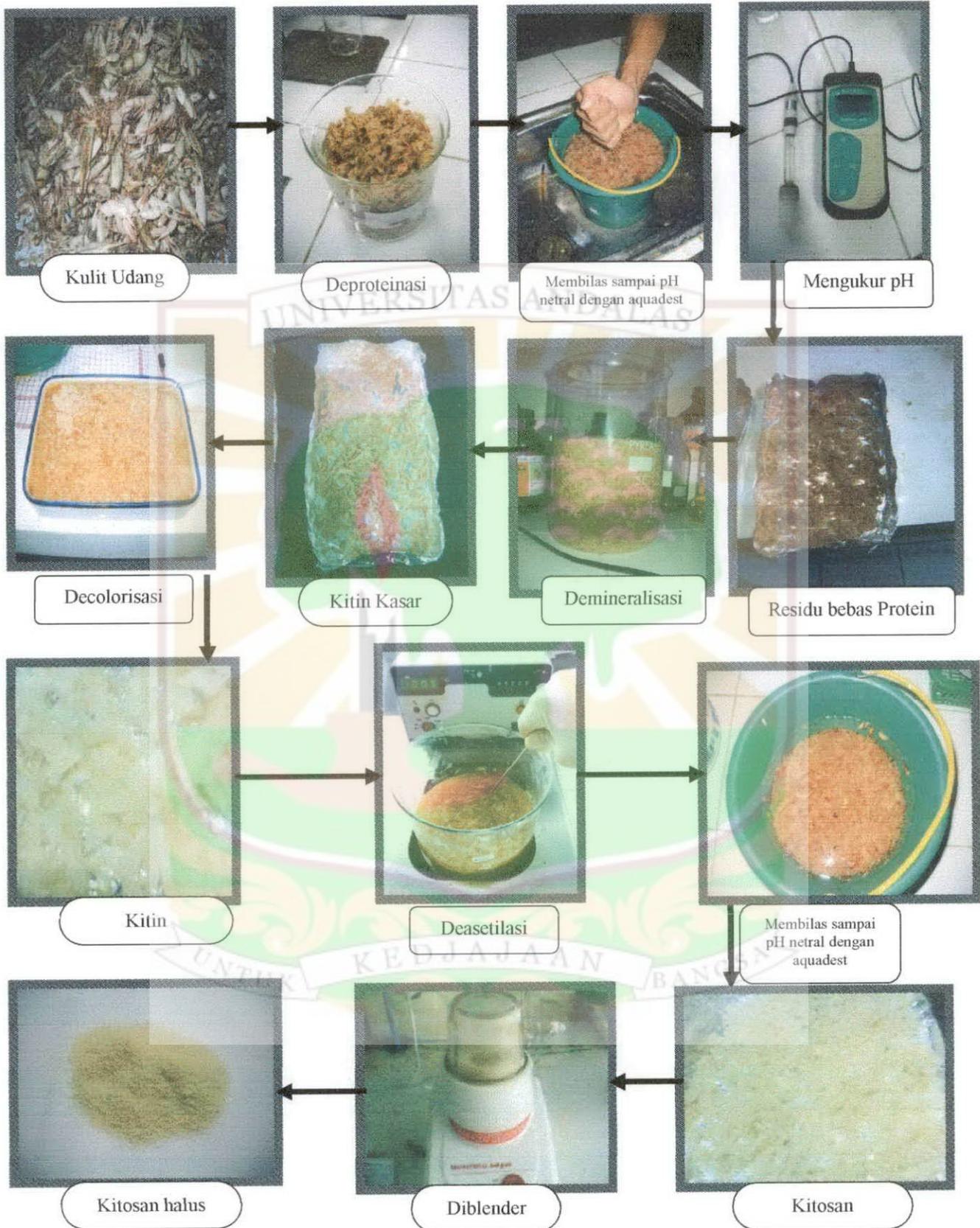


Foto 3. Proses Isolasi Kitosan



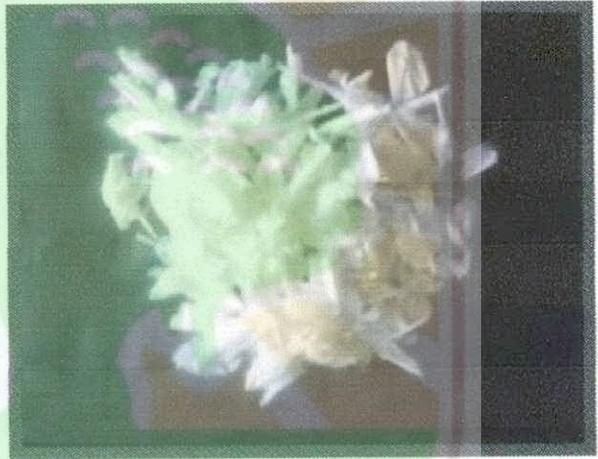
a. Limbah Cangkang Udang



b. Residu Bebas Protein



c. Kitin Kasar



d. Kitin setel dekolorisasi

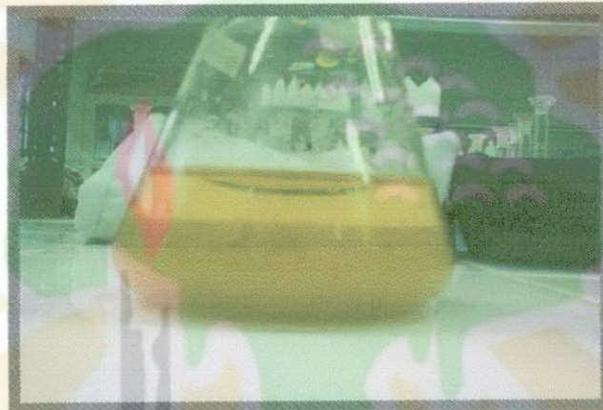


e. Serbuk Kitosan

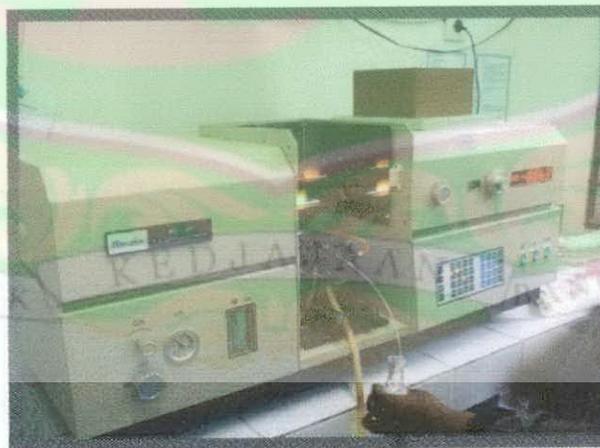
Foto 4. Dokumentasi Hasil Isolasi Kitosan dari Cangkang Udang



a. Proses Homogenasi Kitosan dengan Larutan Artifisial



b. Percobaan pada Sampel



c. Pengukuran dengan SSA

Foto 5. Dokumentasi Tahapan Percobaan