

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Teori Umum

II.1.1. Klasifikasi Rajungan

Dilihat dari sistematikanya menurut Gerdenia (2006), rajungan termasuk ke dalam :

- Kingdom : Animalia
- Filum : Arthropoda
- Kelas : Crustasea
- Ordo : Decapoda
- Famili : Portunidae
- Genus : Portunus
- Spesies : Portunus pelagicus



Gambar II. 1. Morfologi Rajungan

Kepiting rajungan (*Portunus pelagicus*) adalah sejenis kepiting renang atau swimming crab; disebut demikian karena memiliki sepasang kaki belakang yang berfungsi sebagai kaki renang, berbentuk seperti dayung. Karapasnya memiliki tekstur yang kasar, karapas melebar dan datar; sembilan gerigi disetiap sisinya; dan gigi terakhir dinyatakan sebagai tanduk. Karapasnya tersebut umumnya berbintik biru pada jantan dan berbintik coklat pada betina, tetapi intensitas dan corak dari pewarnaan karapas berubah-ubah pada tiap individu (Gerdenia, 2006).



II.1.2 Kandungan Cangkang Rajungan

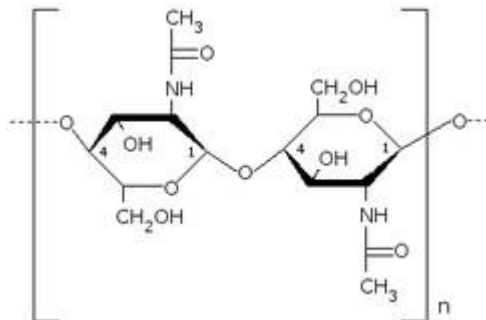
Rajungan (*Portunus pelagicus*) merupakan komoditi penting perikanan. Salah satu daerah di Indonesia yang memiliki potensi rajungan berada di Sulawesi Tenggara (Sultra). Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Sulawesi Tenggara, Produksi rajungan Sulawesi Tenggara mencapai 1.203,8, ton/tahun. Daerah penyumbang produksi rajungan terbesar di Sulawesi Tenggara berasal dari Kabupaten Bombana yang dapat mencapai 535,9 ton/tahun, Kabupaten Muna sebesar 322,5 ton/tahun, dan Kabupaten Konawe sebesar 100,9 ton/tahun (BPS, 2012). Jumlah produksi dan perdagangan ini menyebabkan timbulnya limbah dalam jumlah yang cukup besar. Jika tidak ditangani secara tepat limbah tersebut akan menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan sebab dapat meningkatkan biological oxygen demand dan chemical oxygen demand.

Meningkatnya jumlah limbah masih merupakan masalah yang perlu dicarikan upaya pemanfaatannya. Salah satu alternatif upaya pemanfaatan cangkang rajungan agar memiliki nilai dan daya guna adalah dengan mengubah menjadi produk yang bernilai ekonomis tinggi seperti kitosan. Kitosan dapat disintesis dari udang putih karena mengandung senyawa kimia kitin. Cangkang udang mengandung 20-40% kitin (Suptijah et al., 2011).

Rajungan (*Portunus pelagicus*) merupakan komoditi penting perikanan. Salah satu daerah di Indonesia yang memiliki potensi rajungan berada di Sulawesi Tenggara (Sultra). Cangkang rajungan terdiri dari tiga komponen utama yaitu protein (25%-44%), kalsium karbonat (45%-50%) dan kitin (15%-20%) (Sukma et al., 2014).

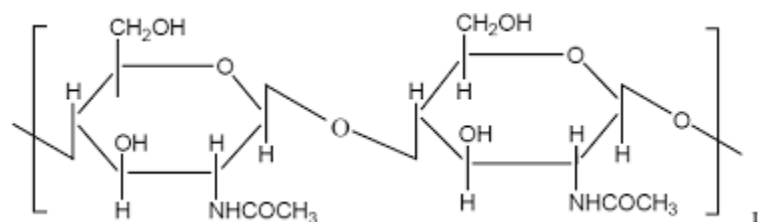
II.1.3. Kitin dan Kitosan

Sumber utama bahan baku untuk produksi kitin adalah kutikula dari berbagai krustasea, terutama kepiting dan udang. Pada krustasea atau lebih khusus lagi kerang, kitin ditemukan sebagai penyusun jaringan kompleks dengan protein tempat endapan kalsium karbonat membentuk cangkang kaku. Interaksi antara kitin dan protein sangat erat dan ada juga sebagian kecil protein yang terlibat dalam kompleks protein-polisakarida



Gambar II. 2. Struktur Senyawa Kitin

Polimer kitin tersusun dari monomer 2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa (N-asetil glukosamin). Kitosan adalah turunan dari kitin dan kitosan dapat diterapkan dalam berbagai bidang industri modern, misalnya farmasi, biokimia, kosmetika, industri pangan dan industri tekstil (Berger et al., 2014), karenanya diperlukan suatu bentuk teknologi baru pengolahan yang dapat meningkatkan nilai tambah (added value) dari limbah udang tersebut, yang diantaranya dapat diolah menjadi kitosan.



Gambar II. 3. Struktur Senyawa Kitosan

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin melalui proses reaksi kimia menggunakan basa natrium hidroksida atau melalui reaksi enzimatik menggunakan enzim kitin deasetilase. Unsur-unsur yang menyusun kitosan hampir sama dengan unsur-unsur yang menyusun kitin yaitu C,H,N,O dan unsur-unsur lainnya (Islama et al., 2011). Tahap utama yang berperan penting dalam proses transformasi kitin menjadi kitosan adalah tahap deasetilasi dengan penggunaan basa kuat seperti KOH atau NaOH (Robert, 2008).

II.1.4. COD (Chemical Oxygen Demand)

COD atau Chemical Oxygen Demand adalah jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air



LAPORAN PENELITIAN

“Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Sebagai Biokoagulan Pada Air Limbah Industri Tahu”

(Boyd, 1990). Hal ini karena bahan organik yang ada sengaja diurai secara kimia dengan menggunakan oksidator kuat kalium bikromat pada kondisi asam dan panas dengan katalisator perak sulfat (Boyd, 1990; Metcalf & Eddy, 1991), sehingga segala macam bahan organik, baik yang mudah urai maupun yang kompleks dan sulit urai, akan teroksidasi. Dengan demikian, selisih nilai antara COD dan BOD memberikan gambaran besarnya bahan organik yang sulit urai yang ada di perairan. Bisa saja nilai BOD sama dengan COD, tetapi BOD tidak bisa lebih besar dari COD. Jadi COD menggambarkan jumlah total bahan organik yang ada.

Metode pengukuran COD sedikit lebih kompleks, karena menggunakan peralatan khusus reflux, penggunaan asam pekat, pemanasan, dan titrasi (APHA, 1989, Umaly dan Cuvin, 1988). Peralatan reflux (Gambar 1) diperlukan untuk menghindari berkurangnya air sampel karena pemanasan. Pada prinsipnya pengukuran COD adalah penambahan sejumlah tertentu kalium bikromat ($K_2Cr_2O_7$) sebagai oksidator pada sampel (dengan volume diketahui) yang telah ditambahkan asam pekat dan katalis perak sulfat, kemudian dipanaskan selama beberapa waktu. Selanjutnya, kelebihan kalium bikromat ditera dengan cara titrasi. Dengan demikian kalium bikromat yang terpakai untuk oksidasi bahan organik dalam sampel dapat dihitung dan nilai COD dapat ditentukan.

II.2. Landasan Teori

II.2.1. Kitosan Sebagai Biokoagulan

Biokoagulan merupakan koagulan alami yang dapat berperan dalam proses sedimentasi partikel-partikel kecil yang sulit mengendap dengan sendirinya. Biokoagulan berfungsi untuk mengikat kotoran atau partikel-partikel yang terdapat di dalam air (Suharto 2011). Beberapa penelitian telah membuktikan bahwa pemanfaatan koagulan alami untuk menjernihkan air limbah dapat menggunakan biji asam jawa, biji kelor, dan biji kecipir (Yuliasri 2010; Syamsumarsih 2011). Biokoagulan lainnya dapat diperoleh dari kitosan yang merupakan turunan dari kitin. Kitosan dapat dimanfaatkan sebagai biokoagulan yang ramah lingkungan karena sifatnya yang mudah untuk terdegradasi (Wardhani et al. 2014). Hal ini didasarkan pada keberadaan gugus aktif amina (NH_2). Gugus amina memiliki

pasangan elektron bebas dari atom hidrogen sehingga gugus tersebut dapat mengikat ion-ion logam, disebabkan gugusnya bersifat sangat reaktif dan elektronegatif (Bija, 2020).

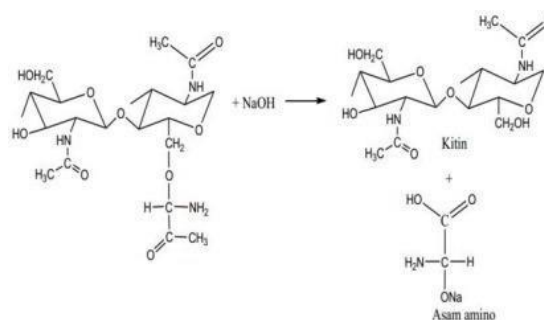
Pemanfaatan kitosan dari limbah rajungan merupakan salah satu cara yang dapat digunakan untuk mengurangi dampak pencemaran air, sehingga ketersediaan air bersih bisa meningkat. Kitosan mampu mengikat ion-ion logam berat dengan memanfaatkan gugus hidroksil dan amina. Kitosan tergolong sebagai polimer multifungsi, yang terdiri dari 3 jenis asam amino, gugus hidroksi primer dan sekunder (Naidir, 2020).

II.2.2. Proses Pembuatan Kitosan

II.2.2.1. Deproteinasi

Deproteinasi adalah pemisahan protein yang terdapat dalam cangkang dengan senyawa kitinnya. Berbagai jenis asam amino protein terdapat dalam cangkang sebagai penyusun dinding sel yang melekat dalam cangkang. Asam amino protein yang cenderung memiliki muatan negatif memiliki kereaktifan terhadap atom logam terutama pada golongan logam yang memiliki afinitas terbesar. Salah satu

logam golongan utama yang potensial untuk mengeliminasi protein adalah Natrium (Na) karena atom Na terdapat pada golongan satu yang merupakan atom alkali. Atom Natrium didapat dari ionisasi basa NaOH dalam air dimana ion Na^+ akan digunakan untuk mengikat protein yang terdapat dalam cangkang (Sinardi, 2013).



Gambar II. 4 Reaksi Deproteinasi

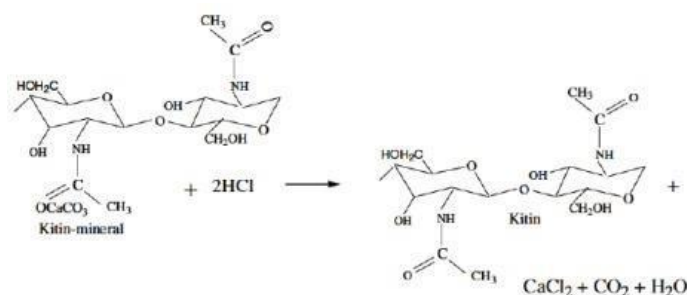
II.2.2.2. Demineralisasi

Proses demineralisasi bertujuan untuk memisahkan mineral organik yang terkait pada bahan dasar, yaitu CaCO_3 sebagai mineral utama dan $\text{Ca}(\text{PO}_4)$ dalam jumlah minor. Mineral tersebut dieliminasi oleh asam kuat yang ditambahkan dalam serbuk cangkang. Mineral kalsium yang terdapat dalam senyawa kitin akan berikatan dengan ion klorin dari asam klorida membentuk garam kalsium klorida (CaCl_2) reaksi ini juga melepaskan hasil samping berupa gas karbon dioksida dan air (Sinardi, 2013).

Demineralisasi umumnya dilakukan dengan perlakuan asam menggunakan HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH dan HCOOH . Demineralisasi mudah dicapai karena melibatkan penguraian kalsium karbonat menjadi garam kalsium yang larut dalam air dengan pelepasan karbon dioksida seperti yang ditunjukkan pada persamaan berikut:



Sebagian besar mineral lain yang ada di kutikula kerang bereaksi serupa dan menghasilkan garam terlarut dengan adanya asam. Kemudian, garam dapat dengan mudah dipisahkan dengan penyaringan fase padat kitin diikuti dengan pencucian menggunakan air deionisasi.



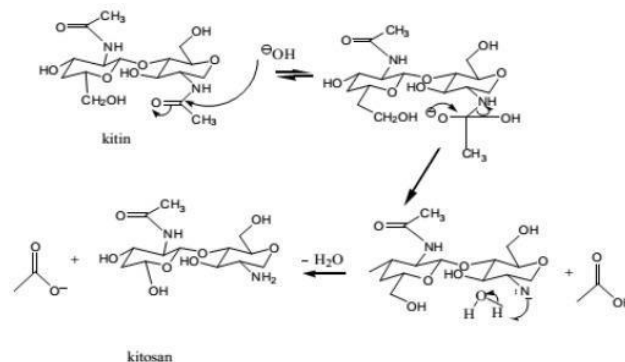
Gambar II. 5 Reaksi Demineralisasi

II.2.2.3. Deasetilasi

Proses deasetilasi sangat menentukan persentase kitosan yang terbentuk. Semakin tinggi persentase derajat deasetilasi maka semakin baik kitosan yang dihasilkan. Menurut Purnawan (2008) beberapa faktor yang memengaruhi

derajat deasetilasi adalah konsentrasi basa kuat yang digunakan, suhu deasetilasi, lama waktu deasetilasi, dan jumlah pengulangan (redeasetilasi). Mutu kitosan dipengaruhi oleh derajat deasetilasi yang merupakan salah satu karakteristik kimia yang paling penting. Derajat deasetilasi kitosan ditentukan oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi NaOH, suhu dan lama proses deasetilasinya (Prasetyo, 2004)

Deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil. Proses deasetilasi bertujuan untuk memutuskan ikatan kovalen antara gugus asetil dengan nitrogen pada gugus asetamida kitin menghasilkan gugus amina terdeasetilasi. Penghilangan gugus asetil yang besar pada gugus asetamida kitin dikenal dengan istilah derajat deasetilasi (DD). Proses deasetilasi kitin dapat dilakukan dengan cara memanaskan kitin dalam larutan basa kuat (Bastaman 1989).



Gambar II. 6 Reaksi Deasetilasi

II.2.3. Baku Mutu Kitosan

Kitosan yang baik harus memiliki standar mutu yang baik, dan pengukurannya dapat dilihat dari pengukuran parameter-parameter sebagai berikut :

1. Kadar Abu

Kadar abu merupakan parameter untuk mengetahui mineral yang terkandung dalam suatu bahan yang mencirikan keberhasilan proses demineralisasi yang dilakukan. Kadar abu yang rendah menunjukkan kandungan mineral yang rendah. Semakin rendah kadar abu yang dihasilkan maka mutu dan tingkat kemurnian



LAPORAN PENELITIAN

“Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Sebagai Biokoagulan Pada Air Limbah Industri Tahu”

kitosan akan semakin tinggi. Standar mutu kadar abu kitosan yang telah ditetapkan oleh Protan Biopolimer, yakni sebesar $< 2\%$.

2. Kadar Air

Kadar air merupakan salah satu parameter yang sangat penting untuk menentukan mutu kitosan. Protan Biopolimer menetapkan standar mutu untuk kadar air kitosan adalah $\leq 10\%$ (Bastaman 1989).

3. Kadar Nitrogen

Kadar nitrogen merupakan salah satu parameter yang juga diukur untuk menentukan mutu kitosan. Kadar nitrogen menentukan sifat kitosan yang berinteraksi dengan gugus lainnya. Keberadaan senyawa lain dalam kitosan antara lain bentuk gugus amina (NH_2) menyebabkan kitosan memiliki reaktivitas kimia yang cukup tinggi, sehingga kitosan mampu mengikat air dan larut dalam asam asetat (Benjakula dan Sophanodora 1993). Menurut Protan Biopolimer standar mutu kadar nitrogen kitosan yang telah ditetapkan adalah $\leq 5\%$.

4. Derajat Deasetilasi

Derajat deasetilasi menunjukkan persentase gugus asetil yang dapat dihilangkan dari kitin sehingga dihasilkan kitosan. Derajat deasetilasi yang tinggi menunjukkan bahwa gugus asetil yang terkandung dalam kitosan adalah rendah. Makin berkurangnya gugus asetil pada kitosan maka interaksi antar ion dan ikatan hidrogen dari kitosan akan semakin kuat. Standar mutu derajat deasetilasi dari kitosan yang ditetapkan Protan Biopolimer yaitu $\geq 70\%$ (Zahiruddin, 2008).

II.2.4. Koagulasi dan Flokulasi

II.2.4.1 Pengertian Koagulasi dan Flokulasi

Koagulasi adalah dicampurnya koagulan dengan pengadukan secara cepat guna mendistabilisasi koloid dan solid tersuspensi yang halus, dan masa inti partikel, kemudian membentuk jonjot mikro (mikro flok). Sedangkan Flokulasi adalah pengadukan perlahan terhadap larutan jonjot mikro yang menghasilkan jonjot besar dan kemudian mengendap secara cepat (Tjokrokusumo, 1995).

Koagulasi dan flokulasi merupakan proses kimia untuk menghilangkan bahan pencemar yang tersuspensi ataupun pencemar dalam bentuk koloid dalam



air. Pada proses koagulasi dan flokulasi ada penambahan bahan koagulan yang bersifat sebagai pengikat partikel pencemar didalam air. Koagulan dapat berupa garam-garam logam (anorganik) atau polimer (organik). Koagulan anorganik mencakup bahan-bahan kimia umum berbasis alumunium dan besi sedangkan koagulan polimer dapat berupa kationik yang kationik (bermuatan positif), anionik (bermuatan negatif) dan nonionik (bermuatan netral) (Gebbie, 2005).

II.2.4.2. Tujuan Proses Koagulasi dan Flokulasi

Penambahan bahan kimia tidak dapat dilakukan sembarangan, harus dengan dosis yang tepat dan bahan kimia yang cocok serta harus memperhatikan pHnya. Sehingga koagulasi-flokulasi bertujuan untuk mengoptimalkan pengurangan polutan dengan :

- a) Mengevaluasi koagulan dan flokulan
- b) Menentukan dosis bahan kimia
- c) Mencari pH yang optimal

Pada proses koagulasi, Proses koagulasi-flokulasi digunakan untuk mencari bahan kimia apa yang cocok untuk air limbah tertentu serta dosis yang dibutuhkan untuk memperoleh hasil yang optimal. Proses koagulasi dilakukan dengan pengadukan cepat untuk mempercepat dan menyeragamkan penyebaran zat kimia melalui air yang diolah. Pengadukan cepat hanya dilakukan sebentar saja \pm 30-60 detik (Risdianto, 2007).

II.2.4.3. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi proses Koagulasi - Flokulasi

1. Ukuran Partikel Kitosan

Salah satu faktor yang menyebabkan kitosan tidak bisa mencapai daya serap yang lebih besar adalah ukuran partikel. Ukuran partikel yang semakin kecil akan menyebabkan semakin luasnya permukaan kontak yang mempengaruhi proses adsorpsi. Ukuran partikel dapat mempengaruhi daya adsorpsi kitosan terhadap logam berat. Semakin besar ukuran partikel maka kecepatan penyerapan



LAPORAN PENELITIAN

“Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Sebagai Biokoagulan Pada Air Limbah Industri Tahu”

logam akan menurun, sebaliknya semakin kecil ukuran butiran maka kecepatan penyerapan logam akan meningkat.

2. Suhu

Suhu air merupakan parameter fisik air yang mempengaruhi kehidupan biota perairan karena berkaitan dengan tingkat kelarutan oksigen, proses respirasi biota perairan dan kecepatan degradasi bahan pencemar.

3. pH

Secara umum pH mengalami penurunan, penurunan pH disebabkan terdapatnya ion hidrogen bebas yang dihasilkan dari proses hidrolisis yaitu ketika koagulan bereaksi dengan air. Maka semakin tinggi konsentrasi koagulan yang digunakan maka penurunan pH akan semakin tinggi (Nugraheni, 2014).

Pada penelitian ini pH yang terukur berada pada rentang 6-7 sehingga tidak berpengaruh pada kinerja kitosan dan masih dapat menyisihkan konsentrasi parameter pencemar COD dan TSS. Pada pH lebih dari 7 kinerjanya cenderung menurun, hal ini terjadi karena adsorpsi partikel partikel koloid dalam larutan berkurang sehingga menurunkan kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi partikel dalam larutan. (Karamah, 2006)

4. Kecepatan Pengadukan

Flokulasi merupakan proses penggabungan flok-flok hasil proses koagulasi dengan teknik pengadukan lambat. Kecepatan pengadukan mampu meningkatkan kontak serta tumbukan antar partikel-partikel koloid sehingga memudahkan penggumpalan flok dan membantu proses pengendapan. Kecepatan pengadukan yang melebihi kecepatan maksimum tidak lagi memperbesar ukuran flok, karena flok sudah berada pada kondisi jenuh. Penambahan kecepatan pengadukan akan menurunkan persentase efektifitas karena flok-flok akan terurai kembali menjadi partikel-partikel kecil yang sulit mengendap. (Anggraini, 2016)

5. Dosis Kitosan

Penurunan konsentrasi COD oleh faktor dosis koagulan terjadi karena kitin sebagai biokoagulan bersifat biologis yang mampu mengikat atau menyerap



LAPORAN PENELITIAN

“Pemanfaatan Kitosan Dari Cangkang Rajungan Sebagai Biokoagulan Pada Air Limbah Industri Tahu”

partikel tersuspensi (yang bersifat organik) sehingga partikel tersebut berhasil diendapkan. Pengikatan partikel tersebut menyebabkan muatannya menjadi tidak stabil. Muatan partikel yang tidak stabil ini menyebabkan terjadinya pertemuan ion-ion dengan muatan yang berbeda sehingga terjadi gaya tarik-menarik. Ketika partikel dengan muatan yang berbeda saling tarik-menarik maka akan membentuk partikel dengan ukuran yang lebih besar sehingga memudahkannya untuk mengendap berupa flok. Setelah mengendap berupa flok maka jumlah oksigen di dalam air akan meningkat kembali. Berkurangnya jumlah partikel tersuspensi di dalam limbah cair meningkat sehingga nilai COD menurun. (Nugraheni, 2014)

II.3. Hipotesa

Pada penelitian ini diharapkan kitosan dapat dibuat dari cangkang rajungan sebagai biokoagulan. Penambahan biokoagulan dan waktu kontak dapat menurunkan kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) pada air limbah industri tahu. Semakin lama waktu kontak dan penambahan biokoagulan yang digunakan, maka semakin besar nilai penurunan kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD).