

## PENGARUH KONSENTRASI KHITOSAN DAN WAKTU FILTRASI MEMBRAN KHITOSAN TERHADAP PENURUNAN KADAR FOSFAT DALAM LIMBAH DETERJEN

Syahrul Ramadhanur<sup>1</sup>, Alvika Meta Sari<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik

Universitas Muhammadiyah Jakarta

[phika\\_80@yahoo.com](mailto:phika_80@yahoo.com)

**ABSTRAK.** Penanggulangan terhadap pencemaran air limbah yang mengandung senyawa fosfat, terutama yang berasal dari air limbah deterjen dapat dilakukan dengan menggunakan teknologi membran. Membran dapat dibuat dari bahan polimer alam yaitu senyawa khitosan yang diperoleh dari khitin yang terdapat di dalam kulit udang. Khitin dapat diubah menjadi khitosan melalui proses deasetilasi menggunakan NaOH 50%. Kualitas khitosan yang diperoleh pada penelitian ini ditentukan dengan FTIR. Khitosan dilarutkan dalam asam asetat 1%, selanjutnya digunakan untuk membuat membran jenis membrane Ultrafiltrasi dengan variasi konsentrasi khitosan 1%, 2%, 3%, 4% dan 5% (b/v). Membran tersebut digunakan untuk menurunkan kadar fosfat larutan standar  $KH_2PO_4$  10 ppm dengan variasi waktu kontak 30, 60, 90 dan 120 menit. Membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit merupakan membran terbaik karena mampu menurunkan kadar fosfat dalam larutan standar  $KH_2PO_4$  10 ppm secara optimal. Besarnya derajat deasetilasi (DD) 84.18%. Kondisi ini diaplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat total yang terdapat dalam air limbah deterjen. Hasil pengamatan menunjukkan dapat menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah deterjen sampai 97.40% setelah dilakukan filtrasi empat kali dan perubahan pH larutan dari 9 menjadi 8.

**Kata kunci :** Derajat deasetilasi, Membran Khitosan, Fosfat.

### PENDAHULUAN

Limbah cair termasuk limbah yang mempunyai sifat cair dimana komposisinya terdiri atas 99,9% air dan sisanya adalah bahan padat (Mahida,1995). Limbah dapat berbentuk bahan tersuspensi atau lainnya dalam bentuk terlarut. Menurut Soemirat (2003), air buangan bekas cucian, buangan dari kamar mandi, bekas dari cucian perabot merupakan limbah yang mengandung detergen, sabun dan mikroorganisme. Detergen atau sabun paling banyak dipakai dalam mencuci pakaian. Limbah deterjen sering dibuang langsung ke saluran air (got) tanpa melalui pengolahan, hal ini dapat merugikan kelangsungan lingkungan hidup. Detergen tersusun atas tiga komponen, yaitu surfaktan 20 – 30%,

bahan *builder* (senyawa fosfat) 70-80%, dan bahan aditif (pemutih, pewangi) antara 2-8%. Kandungan senyawa fosfat cukup besar, sehingga kandungan dalam limbah pencuciannya juga cukup tinggi (Yunarsih, 2013)

Metode yang digunakan dalam upaya penanggulangan pencemaran limbah cair, diantaranya adalah pengolahan limbah secara fisik, kimia dan biologi, atau kombinasinya. Umumnya pengolahan limbah cair secara kimia dilakukan dengan proses koagulasi-flokulasi, sedimentasi dan secara floatasi dengan menggunakan udara terlarut, serta pengolahan limbah cair secara biologi yaitu proses aerob dan anaerob. Proses kimia seringkali kurang efektif dikarenakan biaya bahan kimia cukup tinggi dan umumnya

menghasilkan lumpur (*sludge*) yang cukup banyak.

Oleh karena itu diperlukan suatu bahan baku alternatif yang lebih mudah dan murah dengan memanfaatkan khitosan sebagai bahan pembuatan membran yang juga merupakan suatu polimer yang ramah lingkungan.

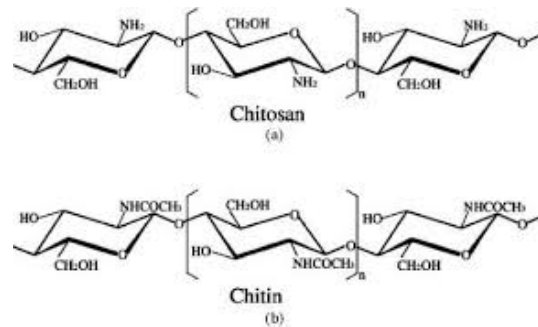
Ekspor udang Indonesia biasanya dilakukan dalam bentuk beku, dengan kepala dan kulit yang sudah terpisah. Limbah padat kepala dan kulit udang semakin lama akan menumpuk, sehingga dapat menimbulkan bau tidak sedap dan dapat merusak dari segi estetika. Pada perkembangannya kulit dan kepala udang dapat dimanfaatkan untuk pembuatan kitin dan kitosan.

Menurut Marganof, 2003, kulit udang mengandung protein 25% - 40%, kitin 15% - 20% dan kalsium karbonat 45% - 50%.

Kulit dan kepala udang dapat digunakan sebagai bahan baku khitin dan kitosan, memiliki kegunaan di berbagai bidang baik farmasi, kedokteran, biokimia, pertanian, pangan, tekstil, makanan, dan lingkungan hidup. Pada bidang farmasi, kitosan digunakan sebagai bahan baku untuk berbagai sediaan obat diantaranya tablet, krim dan lotion (Betha, dkk. 2009).

Kitin merupakan biopolimer rantai panjang yang lurus tersusun dari 2000–3000 monomer (2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa) yang terangkai dengan ikatan 1,4- $\beta$ -glikosida. Kitin memiliki rumus molekul  $[C_8H_{13}NO_5]_n$  memiliki berat molekul  $1,2 \times 10^6$  Dalton juga gugus asetamida (-NHCOCH<sub>3</sub>) yang merupakan polimer berunit N-asetilglukosamin. Kitin banyak terdapat pada kulit luar hewan Artropoda, Molusca, Anellida, Crustacea dan dinding sel fungi (Yunarsih, 2013).

Struktur senyawa khitin dan khitosan terdapat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Senyawa Khitin dan Khitosan (<http://eprints.undip.ac.id>)

Khitosan merupakan hasil reaksi deasetilasi khitin, berupa polimer rantai panjang glukosamin (2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), memiliki rumus molekul  $[C_6H_{11}NO_4]_n$  dengan bobot molekul  $2,5 \times 10^5$  Dalton. Khitosan mempunyai bentuk serpihan putih berwarna kekuningan, tidak berbau dan tidak berasa. Khitosan tidak larut dalam air, basa kuat, asam sulfat, pelarut-pelarut organik seperti dalam alkohol, aseton, sedikit larut dalam asam klorida dan asam nitrat, larut dalam asam asetat 1%-2%, dan mudah larut dalam asam format 0,2%-1,0% dengan pH sekitar 4,0. Pada pH asam cenderung terjadi pengendapan dan larutan khitosan membentuk kompleks polielektrolit yang bermuatan positif dengan hidrokoloid anionik menghasilkan gel. Khitosan tidak beracun, mudah mengalami biodegradasi dan polielektrolit kationik karena mempunyai gugus fungsional yaitu gugus amino, selain itu terdapat juga gugus hidroksil primer dan sekunder yaitu masing-masing terikat pada atom C primer dan sekunder. Adanya gugus fungsi tersebut mengakibatkan khitosan mempunyai kereaktifitas tinggi. Gugus fungsi amina bebas yang bersifat nukleofilik kuat dalam khitosan menyebabkan lebih

reaktif dari senyawa khitin dan memungkinkan juga untuk modifikasi kimia yang beranekaragam. Khitosan merupakan bahan alami yang memiliki manfaat mulai dari pengolahan limbah sampai untuk dunia medis. Berbeda dengan polisakarida alami lainnya seperti selulosa, alginat, agarosa, dan pektin yang memiliki sifat netral atau asam, khitosan bersifat basa karena memiliki gugus amino dalam jumlah besar pada rantai tulang punggungnya (Mak & Sun, 2008). Gugus ini dapat mengalami protonasi pada pH kurang dari 6,5, yang menjadikan khitosan polimer kationik dan dapat berikatan dengan bahan bermuatan negatif seperti enzim, sel, polisakarida lainnya, asam nukleat, kulit (Argin-Soysal, 2007).

Khitin dan khitosan berbeda kandungan nitrogennya. Khitin memiliki polimer kurang dari 7% dan khitosan mengandung total nitrogen lebih dari 7% (Roberts, 1992).

### Derajat Deasetilasi

Khitin yang bereaksi dengan alkali dapat mengalami hidrolisis dari gugus asetamida kepada gugus amino, hal ini dinyatakan oleh Kurita 2006. Proses hidrolisis biasanya menggunakan NaOH dan KOH pada temperatur tinggi. Jika waktu reaksi berjalan lama, hidrolisis menggunakan alkali dapat mengakibatkan penurunan berat molekul. Kemurnian khitosan dapat diketahui dari Derajat Deasetilasi (DD) dan kelarutannya dalam asam asetat 1%. Sifat kelarutan ini disebabkan oleh deasetilasi dalam larutan alkali (Meriatna, 2008).

Metode FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) dapat digunakan untuk mengetahui Derajat Deasetilasi (DD) khitosan.

Untuk menentukan DD digunakan metode garis oleh Moore dan Robert, seperti ditunjukkan dalam persamaan

$$DD = \left\| \left\| 1 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \times \frac{1}{1,33} \right\| \right\| \times 100\%$$

(Hargono, dkk. 2008)

Keterangan rumus :

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \text{absorbansi}$$

$A_{1656,85}$  = Absorbansi pada panjang gelombang  $1588 \text{ cm}^{-1}$  untuk serapan gugus amida/asetamida ( $\text{CH}_3\text{CONH}^-$ )

$A_{3468,01}$  = Absorbansi pada panjang gelombang  $3410 \text{ cm}^{-1}$  untuk serapan gugus hidrosil ( $\text{OH}^-$ )

### Fosfat

Menurut Hammer dan Viessman (2005) bentuk utama dari fosfor dalam limbah domestik cair adalah fosfor organik, orthofosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ) dan polifosfat. Orthofosfat banyak dijumpai pada air buangan yang telah tercemari pupuk. Terdapat tiga asam fosfat asam orthofosfat  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , asam pirofosfat  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , dan asam metafosfat  $\text{HPO}_3$ . Jika suatu larutan asam orthofosfat dinetralkan dengan natrium hidroksida dengan memakai metil jingga sebagai indikator, titik netral dicapai bila asam itu telah diubah menjadi fosfat primernya.

Tipe polifosfat adalah sodium hexa metafosfat  $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_6$  dan sodium pirofosfat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Polifosfat berasal dari air buangan penduduk dan industri yang menggunakan detergen mengandung fosfat. Komponen fosfat dipergunakan untuk membuat detergen sebagai pembentuk buih. Sedangkan fosfat organik terdapat dalam air buangan penduduk (tinja) dan sisa makanan. Fosfat organik dapat pula terjadi dari orthofosfat yang terlarut melalui proses biologis karena baik bakteri maupun tanaman menyerap fosfat bagi pertumbuhannya. Adanya fosfat dalam air limbah dapat menghambat penguraian pada proses biologis (Saefumilah, 2006).

## **Membran**

Membran merupakan penghalang (*Barrier*) diantara dua fasa, mampu melewati komponen (ion-ion) tertentu dan menahan komponen lain dari suatu aliran fluida yang dilewatkan (Mulder,1996). Komponen aktif membran adalah senyawa bermuatan atau netral yang membentuk senyawa kompleks dengan ion - ion secara *reversible* dan membawanya melalui membran organik. Larutan yang tertahan disebut *retentat* dan larutan yang mengalir disebut *permeat*. Filtrasi membran berfungsi sebagai pemisahan, pemekatan dan pemurnian dari suatu larutan. Proses membran melibatkan umpan (cair dan gas) dan gaya dorong (*driving force*) akibat perbedaan tekanan ( $\Delta P$ ), konsentrasi ( $\Delta C$ ) dan energi ( $\Delta E$ ).

Keunggulan pemisahan menggunakan membran adalah : (1) berdasarkan ukuran molekular sehingga beroperasi pada temperatur rendah (ambient); (2) Pemakaian energi yang relatif rendah, karena tidak melibatkan perubahan fasa; (3) tidak menggunakan zat bantu kimia sehingga tidak ada tambahan produk buangan; (4) bersifat modular artinya modul membrane dapat *discale-up* dengan memperbanyak unitnya; (5) mudah digabungkan dengan proses pemisahan lainnya ( *hybrid processing* )

Pada proses membran umumnya terjadi fenomena *fluks* berbanding terbalik dengan *selektifitas*. Semakin tinggi *fluks* menurunkan selektifitas dan sebaliknya, sedangkan hal yang diinginkan dalam proses berbasis membran adalah mengoptimasi *fluks* dan *selektifitas*.

## **Klasifikasi Membran**

Berdasarkan struktur dan prinsip pemisahan membran dibedakan menjadi 3 (tiga) jenis yaitu : (1) Membran berpori (pemisahan berdasarkan perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran); (2) Membran tidak berpori (pemisahan berdasarkan perbedaan kelarutan dan kemampuan berdifusi); (3) Membran

cair (pemisahan berdasarkan sifat molekul pembawa spesifik/carrier)

Berdasarkan gradien tekanan sebagai gaya dorongnya dan pemeabilitasya, membran dapat dibedakan menjadi 4 (empat) jenis yaitu (Mulder,1996): (1) Mikrofiltrasi (MF) memiliki ukuran pori 0.05 - 10  $\mu\text{m}$  dengan tebal 10 - 200  $\mu\text{m}$ , dapat dibuat dari bahan polimer maupun keramik, beroperasi pada tekanan 0,1-2 Bar dan batasan permeabilitas-nya lebih besar dari 50  $\text{L}/\text{m}^2.\text{jam}.\text{bar}$ ; (2) Ultrafiltrasi (UF), memiliki ukuran pori berkisar 0.05 - 1  $\mu\text{m}$  (1- 100 nm), dengan tebal 150  $\mu\text{m}$ , dapat dibuat dari bahan keramik atau polimer, beroperasi pada 1-5 Bar dan batasan permeabilitas-nya 10-50  $\text{L}/\text{m}^2.\text{jam}.\text{bar}$ ; (3) Nanofiltrasi memiliki ukuran pori 0.01 - 5 nm, dapat dibuat dari bahan poliamida (*interfacial polymerisasi*), beroperasi pada 5-20 bar dan batasan permeabilitas-nya mencapai 1,4 - 12  $\text{L}/\text{m}^2.\text{jam}.\text{bar}$ ; (4) Reverse Osmosis (RO), memiliki ukuran pori lebih kecil dari 2nm, dapat terbuat dari bahan selulosa triasetat atau aromatic poliamida, beroperasi pada tekanan antara 10-100 Bar dan batasan permeabilitas-nya mencapai 0,05-1,4  $\text{L}/\text{m}^2.\text{jam}.\text{bar}$ .

Jenis membran yang dipakai pada penelitian ini adalah membran khitosan dari kulit udang, yang termasuk ke dalam membran ultrafiltrasi.

## **Membran Ultrafiltrasi**

Membran ultrafiltrasi (UF) adalah proses pemisahan membran untuk menghilangkan zat terlarut dengan berat molekul tinggi, aneka koloid, mikroba sampai padatan tersuspensi dari air. Ukuran dan bentuk molekul terlarut merupakan faktor penting, batas berat molekul membran (*molecular weight cut-off*, MWCO) adalah ukuran karakteristik pemisahan suatu membran dalam istilah berat atom (massa), sebagai ukuran pori-pori. Membran ultrafiltrasi mempunyai ukuran pori 1-

100 nm (1000-106 MWCO), biasanya diukur dalam satuan Dalton. Satu Dalton adalah unit massa yang besarnya sama dengan 1/12 massa atom karbon-12 (yaitu satu satuan massa atom (*atomic mass unit, amu*) biasanya digunakan sebagai satuan untuk mengukur batas berat molekul (MWCO) yang dapat dipisahkan oleh membran ultrafiltrasi. Teknologi pemurnian air, menggunakan membran ultrafiltrasi dengan batas berat molekul membran (MWCO) 1000 – 20000 lazim untuk penghilangan pirogen, sedangkan berat molekul membran (MWCO) 80.000- 100.000 untuk pemakaian penghilangan koloid. Tekanan sistem ultrafiltrasi biasanya rendah, 1-10 bar (70-700 kPa), maka dapat menggunakan pompa sentrifugal biasa. Membran ultrafiltrasi sehubungan dengan pemurnian air dipergunakan untuk menghilangkan koloid (penyebab *fouling*) dan penghilangan mikroba, pirogen.

Membran ultrafiltrasi dibuat dengan mencetak polimer selulosa asetat (CA) ataupun jenis polimer alam (kitosan) sebagai lembaran tipis. Membran kitosan mudah diperoleh karena kelarutannya yang tinggi dalam asam asetat 1% dan membran diperoleh setelah menguapkan pelarutnya. *Fluks* akan maksimum bila membran anisotropik, ada lapisan tipis rapat dan berpori. Membran selulosa asetat (CA) mempunyai sifat pemisahan yang bagus tetapi dapat dirusak oleh bakteri dan zat kimia, rentan pH. Membran juga dapat terbuat dari polimer polisulfon, akrilik, polikarbonat, PVC, poliamida, piliviniliden fluorida, kopolimer AN-VC, poliasetal, poliakrilat dan bahan lainnya.

Struktur membrane UF secara morfologinya dapat diklasifikasikan menjadi dua yaitu membran simetrik dan membran asimetrik. Membran simetrik terdiri atas membran porous/berpori dan nonporous/ tak berpori, ketebalannya berkisar antara 10 - 200  $\mu\text{m}$ , hal ini dapat menentukan ketahanan membran terhadap transfer massa. Pemisahan membran berpori

berdasarkan atas perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran. Membran tidak berpori (membrane rapat), prinsi pemisahannya berdasarkan pada perbedaan kelarutan dan kemampuan berdifusi. Membran asimetrik terdiri dari membran berpori dan komposit, memiliki lapisan yang sangat tipis (0,1 - 1 $\mu\text{m}$ ) pada bagian permukaannya yang berpengaruh pada *fluks* dan selektifitas membran. Lapisan bawah berupa lapisan penyangga berpori dengan ketebalan 50 - 150 $\mu\text{m}$  merupakan penyangga mekanis. Membran komposit memiliki pori berukuran kecil ( $\leq 0,1\mu\text{m}$ ) bertindak sebagai *barrier* menghasilkan fluks yang tinggi. Bagian bawah membrane (lapisan penyangga/pendukung) memiliki ukuran pori lebih besar dan menggunakan jenis polimer yang berbeda dengan lapisan permukaan.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kulit udang, HCl, NaOH, Pereaksi Biuret,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{I}_2$ , KI, Alkohol, Aseton,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Asam askorba, Aquadest. Sedangkan alat – alat yang digunakan adalah Gelas ukur, Erlenmeyer, Pipet, Labu ukur, Beaker glass, Corong, Labu Pemanas, Ayakan 80 Mesh, Oven, Desikator, Kertas saring, Thermometer, pH meter, Neraca Analitik, Pengaduk Magnetik, Spektrofotometer *Fourier Transform Inframerah* (FTIR), Spektrofotometer UV-Vis.

### Metode Penelitian

Penelitian ini terdiri dari 5 (lima) tahap yaitu :

1. Isolasi Khitin dari kulit udang
2. Proses Deasetilasi Khitin menjadi Khitosan
3. Pembuatan membran Khitosan
4. Analisa fosfat dalam air limbah Deterjen dengan spektrofotometer UV-Vis

5. Proses pengolahan air limbah Deterjen dengan membran Khitosan dan analisis kembali hasil penurunan fosfatnya setelah pengolahan air limbah Deterjen dengan spektrofotometer UV-Vis.

### **Tahapan Penelitian**

#### **Isolasi Khitin dari Kulit Udang**

##### **• Pembuatan Tepung Kulit Udang**

Kulit udang yang diambil dari pasar-pasar tradisional di Jakarta pusat, dicuci dengan air yang mengalir hingga bersih kemudian direbus. Untuk menghilangkan kotorannya, setelah direbus kulit udang dicuci kembali dengan air hingga bersih kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110–120°C sampai beratnya konstan. Setelah kering kemudian digiling dan diayak menggunakan ayakan 80 Mesh. Hasil yang lewat dari ayakan ini digunakan untuk memperoleh khitin.

##### **• Proses deproteinasi**

Sebanyak 100 gram tepung kulit udang dimasukkan ke dalam erlenmeyer ukuran 1L dan ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (b/v) antara sampel dengan pelarut. Campuran dipanaskan pada suhu 65–70°C selama 4 jam sambil diaduk pada 50 rpm. Selanjutnya campuran disaring, didinginkan kemudian dicuci dengan aquades sampai pH netral sehingga diperoleh khitin kasar bebas protein yang ditetapkan menggunakan uji biuret, sampai tidak terbentuk warna ungu.

##### **• Proses Demineralisasi**

Khitin kasar yang telah mengalami proses deproteinasi ditambah dengan HCl 1,5M dengan perbandingan 1 : 15 (b/v) antara sampel dengan pelarut. Campuran dipanaskan pada suhu 70–80°C selama 4 jam sambil dilakukan pengadukan pada 50 rpm kemudian disaring. Padatan yang diperoleh dicuci dengan aquades beberapa kali sampai pH netral. Untuk mengetahui HCl yang digunakan telah habis tercuci dilakukan uji terhadap air hasil cucian dengan

memakai larutan AgNO<sub>3</sub>, sampai tidak diperoleh endapan putih (AgCl).

##### **• Proses Depigmentasi**

Khitin yang telah mengalami demineralisasi ditambahkan etanol 70% sebanyak 100 ml dilanjutkan dengan penyaringan, pencucian kembali dengan aquades panas dan aseton untuk menghilangkan warna lalu dikeringkan pada suhu 80 °C selama 24 jam kemudian didinginkan dalam desikator lalu ditimbang. Pengeringan dan pendinginan dilanjutkan dengan penimbangan berulang kali hingga diperoleh berat konstan.

##### **• Uji Khitin**

Identifikasi secara kualitatif senyawa khitin dilakukan dengan uji warna Van Wesslink. Pada uji ini diambil sedikit serbuk hasil dari proses demineralisasi ditetesi dengan larutan I<sub>2</sub> dalam KI, apabila terjadi perubahan warna dari putih krem menjadi coklat kemudian ditetesi dengan larutan asam sulfat terjadi perubahan warna menjadi violet berarti senyawa tersebut merupakan senyawa khitin.

#### **Proses Deasetilasi Khitin Menjadi Khitosan**

Khitin yang diperoleh dari prosedur deproteinasi-demineralisasi, dilakukan deasetilasi dengan menambahkan NaOH konsentrasi 50% dengan perbandingan 1 : 20 (b/v) antara khitin dengan pelarut. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 120 °C selama 4 jam, kemudian larutan dipisahkan, disaring kemudian dicuci dengan aquades sampai pH netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada suhu 80 °C selama 24 jam. Secara kualitatif untuk menguji adanya khitosan dapat larut sempurna dalam asam asetat maka zat tersebut merupakan khitosan. Secara kuantitatif khitosan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR.

#### **Pembuatan Membran Khitosan**

1. Ditimbang sebanyak 4 gram serbuk khitosan dilarutkan dalam 200 mL asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 1% pada suhu ruangan.
2. Kedua bahan yang telah tercampur dihomogenkan dengan cara diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 24 jam, sehingga diperoleh khitosan 2% kemudian di tuangkan dalam cetakan (*petridish* diameter 9,6 cm) sebanyak 25 gram. Kemudian cetakan yang telah terisi larutan khitosan diangin-anginkan selama 24 jam (sampai setengah kering) selanjutnya cetakan dimasukkan kedalam oven pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Memastikan membran kering sempurna, cetakan didiamkan selama 24 jam di udara terbuka.
3. Cara melepas membran dari cetakan dengan sebelumnya merendam membran dalam NaOH 4% selama  $\pm 2$  menit, selanjutnya direndam dengan menggunakan aqua destilat selama  $\pm 5$  menit, kemudian membran di lepaskan dengan hati-hati dari cetakannya.
4. Langkah cara kerja no. 1 sampai no. 3 diulang untuk konsentrasi membran khitosan 1,3,4 dan 5%.

### Metode Analisa

#### Proses Pengolahan air limbah Deterjen dengan membran khitosan

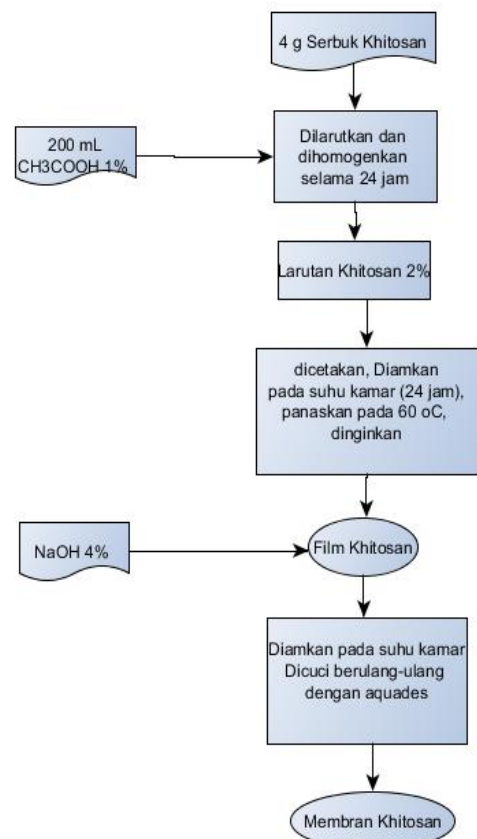
Membran khitosan digunakan untuk menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah Deterjen. Sebelum membran di aplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah Deterjen, dilakukan simulasi penurunan fosfat menggunakan larutan standar fosfat (larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  10 ppm) Adapun tahapan cara kerjanya sebagai berikut :

1. Membran khitosan dengan konsentrasi 1% di taruh di dalam corong *Buchner* sampai menutupi seluruh lingkaran dalam corong.
2. Larutan standar fosfat (larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  10 ppm) dituang menggunakan corong sebanyak 50 mL dimasukkan ke dalam biuret, kemudian alirannya

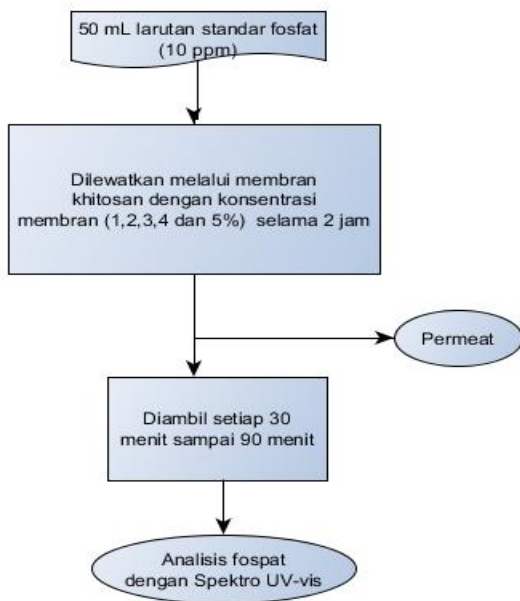
diatur agar jatuh tepat ditengah-tengah corong *Buchner* yang telah dipasang membran khitosan.

3. Permeat yang diperoleh setiap 30 menit sampai rentang waktu 2 jam (30,60, 90 dan 120 menit) diambil, selanjutnya permeat tersebut dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis ( $\lambda = 660\text{nm}$ ), untuk mengetahui penurunan kadar fosfat total tiap waktu tersebut di atas.
4. Langkah no. 1 sampai no. 3 diulang dengan konsentrasi khitosan dalam membran 2, 3, 4 dan 5%. Berdasarkan hasil pengukuran akan diperoleh kondisi optimum konsentrasi membran khitosan dan waktu optimum penurunan kadar fosfat dalam larutan standar. Kondisi optimum yang diperoleh itu (baik konsentrasi membran khitosan dan waktu kontak) akan diaplikasi untuk mengetahui efektifitas dari membran khitosan terhadap penurunan kadar fosfat total dalam air limbah Deterjen.

### Diagram Alir



Gambar 2. Diagram Alir pembuatan membran khitosan



Gambar 3. Penggunaan Membran Khitosan untuk Penurunan Kadar Fosfat dalam Larutan Standar Fosfat (Larutan  $KH_2PO_4$  10 ppm)

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil Penelitian

Tabel 1. Absorbansi Larutan Standar Fosfat 20 ppm

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi ( $\lambda = 660$ nm)
0	0,000
1	0,088
5	0,345
10	0,684
15	0,927
20	1,237

Berdasarkan grafik garis lurus yang kita dapatkan maka dapat diketahui rumus persamaan  $y=0.061x+0.02772$  dengan  $r^2=0.9971$ . Pada Penelitian ini

didapatkan Derajat deasetilasi dari khitosannya adalah 84.18%

### Hasil Pengukuran Fluks Membran Khitosan dengan Menggunakan Air

Pengukuran fluks membran khitosan (jumlah volume permeat yang melewati satuan luas membran dalam waktu tertentu) dilakukan dengan mengalirkan air ke dalam membran (luas membran =  $6,79 \times 10^{-3} m^2$ ) yang telah dipasang pada alat vakum rentang waktu 30 menit dan tekanan vacuumnya sekitar 350 mbar. Hasil yang diperoleh untuk setiap membran disajikan dalam Tabel 2 berikut ini :

Tabel 2. Fluks Membran Khitosan dengan Variasi % Konsentrasi Khitosan terhadap Waktu

Membran khitosan (%)	Volume permeat (10-3 Lt)	Fluks (Lt/m <sup>2</sup> .jam)
1	24,5	7,22
2	20,0	5,89
3	18,5	5,45
4	19,0	5,60
5	19,0	5,60

### Penurunan Kadar Fosfat dalam Larutan Standar Fosfat Dengan Membran Khitosan

Simulasi penurunan kadar fosfat pada larutan  $KH_2PO_4$  10 ppm (standar fosfat 10 ppm), data konsentrasi perlakuannya seperti Tabel 3. Hasil terbaik penurunan konsentrasi larutan standar fosfat 10 ppm dengan membran khitosan (baik konsentrasi dan waktu kontak optimum) dipakai untuk aplikasi penurunan fosfat pada air limbah Deterjen.

Tabel 3. Konsentrasi Permeat Larutan Standar Fosfat 10 ppm

Konsentrasi membran khitosan (%)	Waktu Kontak (menit)	Konsentrasi rata-rata
1	30	7.782551
	60	6.318143
	90	6.867296
	120	6.251579
2	30	4.537556



	60	3.93848
	90	4.121531
	120	4.121531
3	30	3.372686
	60	2.557277
	90	3.722147
	120	3.738788
4	30	4.171454
	60	4.054967
	90	4.287941
	120	4.204736
5	30	4.038326
	60	3.738788
	90	4.038326

Permeat tingkat ke	Konsentrasi ulangan			Rata-rata	Persen (%) penurunan Konsentrasi
	I	II	III		
I	14.45	13.90	14.08	14.15	19.86
II	10.94	10.64	10.71	10.76	39.11
III	6.03	5.38	5.80	5.73	67.52
IV	0.57	0.34	0.44	0.46	97.40
		120			4.121531

### Proses Pengolahan Air Limbah Deterjen dengan Membran Khitosan

Hasil permeat larutan standar fosfat 10 ppm yang dipakai simulasi untuk menurunkan kadar fosfat menunjukkan pada konsentrasi membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit penurunan konsentrasinya paling rendah. Konsentrasi membran 3% dan waktu kontak 60 menit akan diaplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah deterjen. Data penurunan konsentrasi fosfat dalam air limbah deterjen secara filtrasi menggunakan membran khitosan konsentrasi 3% dan waktu kontak 60 menit terdapat pada Tabel 4.

Tabel 4 .Konsentrasi Permeat Air Limbah Deterjen Dengan Kosentrasi 3% Khitosan dalam membran

### Pembahasan

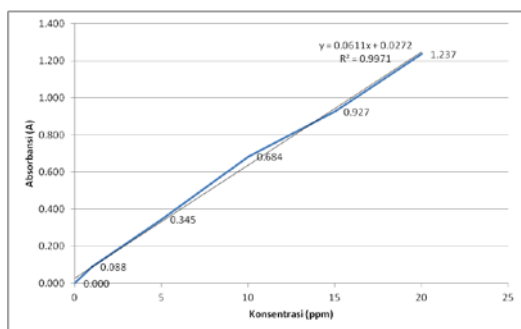
#### Proses Deasetilasi Khitin menjadi Khitosan

Proses deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil (-COCH<sub>3</sub>) dari khitin menggunakan larutan alkali agar berubah menjadi gugus amina (-NH<sub>2</sub>). Khitin mempunyai struktur kristalin yang panjang dengan ikatan hidrogen yang kuat antara atom nitrogen dan gugus karboksilat pada rantai bersebelahan (Muzzarelli, 1986). Untuk memutuskan ikatan antara gugus asetilnya dengan gugus nitrogen sehingga berubah menjadi gugus amina (-NH<sub>2</sub>) perlu digunakan natrium hidroksida (NaOH) dengan konsentrasi 50% dan waktu deasetilasi selama 4 jam. Penggunaan larutan alkali dengan konsentrasi yang tinggi dapat mempengaruhi besarnya derajat deasetilasi yang dihasilkan, karena derajat deasetilasi sebanding dengan daya adsorpsi khitosan. Pemutusan gugus asetil pada khitin mengakibatkan khitosan bermuatan positif sehingga dapat larut dalam asam organik (Bastaman, 1989) seperti asam asetat ataupun asam formiat.

Khitosan yang dihasilkan sebanyak 14,23 gram dari proses deasetilasi 20,35 gram serbuk khitin, ada pengurangan massa akibat mengalami proses deasetilasi sehingga diperoleh persentase perubahan khitin menjadi khitosan sebesar 84.18% dengan penampilan serbuk yang berwarna putih krem. Hasil yang diperoleh ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu kadar khitosan dari khitin kulit udang lebih besar dari 50% (Marganof, 2003).

#### Pembuatan Kurva Kalibrasi Standar Fosfat

Larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  digunakan sebagai standar fosfat dengan menggunakan pereaksi fosfat (Ammonium Molybdat Asam Sulfat) menghasilkan asam fosfomolibdat pada suasana asam (penambahan asam askorbat) akan mengalami reduksi menjadi molybdenum yang warna biru. Warna biru yang terjadi diukur dengan spektrofotometer, dimana warna yang dihasilkan ini sebanding dengan konsentrasi fosfat dalam larutan (Effendi, 2003). Hasil pengukuran dengan alat spektrofotometer berupa nilai absorbansi, sehingga dapat dibuat kurva kalibrasi standar fosfat menggunakan larutan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bertujuan untuk menentukan konsentrasi fosfat dari data absorbansi yang terukur menggunakan alat spektrofotometer UV- Vis ( $\lambda = 660 \text{ nm}$ ). Seperti terdapat pada Gambar 6.



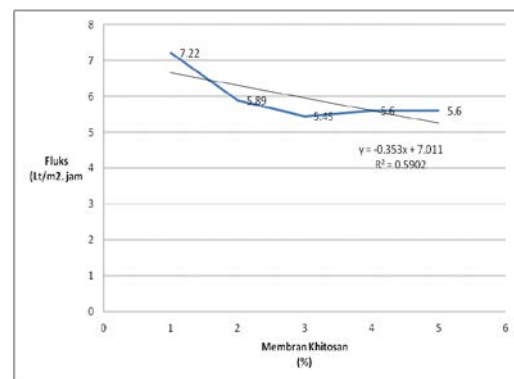
Gambar 6. Grafik Hubungan Absorbansi dengan Konsentrasi Deret Standar Fosfat

### Pengaruh Kosentrasi Khitosan dalam Membran terhadap Fluks

Fluks dapat diartikan sebagai jumlah volume permeat yang melewati satuan luas membran dalam waktu tertentu dengan adanya gaya dorong dalam hal ini berupa tekanan (Mulder, 1996). Fluks (J) membran khitosan dapat dihitung

dengan menggunakan rumus :

dimana  $V$  = volume permeat,  $A$  (luas permukaan membran) =  $6,79 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$  dan  $t$  (waktu) = 0,5 jam dengan tekananyang bekerja pada pompa vakum sebesar 350 mbar. Grafik fluks membran khitosan 1%, 2%, 3%, 4% dan 5% terdapat pada gambar 7.



Gambar 7. Grafik pengaruh Khitosan dalam Membran terhadap fluks

Fluks membran yang paling besar terdapat pada membran khitosan 1%, sedangkan fluks terkecil ada pada membran khitosan 3%. Semakin besar konsentrasi membran khitosan maka fluks semakin menurun, hal ini terjadi dari membran khitosan konsentrasi 1% sampai pada konsentrasi membran khitosan 3%, sedangkan pada konsentrasi membran khitosan 4% dan 5% nilai fluks mengalami kenaikan kembali. Kondisi ini disebabkan pada membran khitosan 1% kelarutan khitosan sangat encer sehingga menghasilkan struktur membran dengan pori-pori yang tidak merata, sedangkan kondisi membran 2% dan 3% menghasilkan struktur membran dengan pori-pori yang lebih merata karena pada konsentrasi membran 2% kelarutan khitosan semakin baik dan melarut dengan sempurna pada membran khitosan 3%. Pada konsentrasi membran khitosan 4% dan 5% terjadi peningkatan fluks, kondisi ini

Permeat tingkat ke	Absorbansi	Konsent rasi (ppm)	Persen (%) Penurunan Konsentrasi
Sebelum filtrasi	0.684	10.00	0
I	0.197	2.56	74.4
II	0.040	Tak terdeteksi	Tak terdeteksi

disebabkan kelarutan khitosan pada membran 4% mengalami penurunan dan pada konsentrasi membran 5% kelarutan khitosan mengalami kejenuhan dengan timbulnya gumpalan pada larutan yang menyebabkan saat membentuk membran menghasilkan pori-pori yang tidak merata pada seluruh permukaan membran.

**Penurunan Kadar Fosfat dalam Larutan Standar**

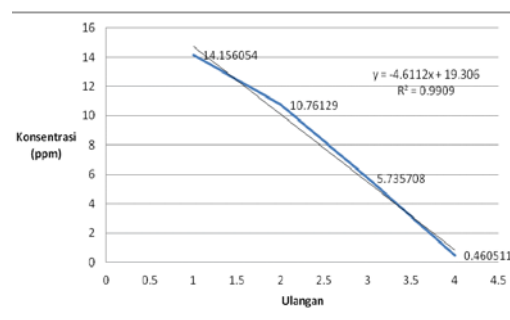
Pada penelitian ini penurunan kadar fosfat dilakukan pada larutan standar fosfat dengan konsentrasi 10 ppm menggunakan membran khitosan 1%, 2%, 3%,4% dan 5% dengan waktu kontak 30, 60, 90 dan 120 menit. Hasil optimal pada perlakuan larutan standar fosfat 10 ppm baik konsentrasi membran khitosan maupun waktu kontak akan dipilih dan diaplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah Deterjen.

Konsentrasi yang paling optimal untuk menurunkan kadar fosfat dalam larutan standar fosfat 10 ppm terdapat pada membran khitosan dengan konsentrasi 3% dan waktu kontak maksimum pada 60 menit, sehingga kondisi ini dipakai untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah Deterjen. Hasil perlakuan standar fosfat 10 ppm dengan membran khitosan3% dan waktu kontak 60 menit seperti pada Tabel 5. berikut ini:

Tabel 5.Konsentrasi Standar Fosfat10 ppm sebelum dan setelah perlakuan

**Proses Pengolahan Air Limbah Deterjen dengan Membran Khitosan**

Membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit merupakan kondisi optimal, sehingga diaplikasikan untuk menurunkan fosfat total dalam air limbah Deterjen.



Gambar 8.Reduksi fosfat dalam limbah deterjen dengan filtrasi bertingkat

Konsentrasi fosfat dalam air limbah Deterjen sebelum perlakuan 17.67 ppm, menurun secara perlahan-lahan sampai konsentrasi 0.46 ppm (turun sampai97.40%) setelah 4 kali filtrasi secara bertingkat menggunakan membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit. Penurunan fosfat dalam jumlah yang sedikit oleh membran khitosan pada setiap tingkat penyaringan disebabkan air limbah Deterjen selain memiliki kandungan fosfat juga tercampur material lain seperti lemak yang terikat oleh gugus hidrofob dari deterjen selama proses pencucian ataupun surfaktan penyusun deterjen itu sendiri, sehingga saat dilakukan filtrasi tidak hanya tersaring fosfat tetapi material lainnya ikut tersaring menyebabkan terjadi *fouling* (proses terbentuknya lapisan oleh material yang tidak diinginkan pada permukaan membran). Pengendapan material lain pada permukaan membran menyebabkan penurunan kinerja membran terutama sifat kationik dan kereaktifan membran khitosan (Argin-Soysal *et al.* 2007) tidak berfungsi secara optimal mengikat fosfat yang terdapat pada air limbah Deterjen. Fosfat hanya sedikit yang tertahan pada proses filtrasi I dengan membran khitosan sehingga proses filtrasi dilanjutkan sampai kadar fosfat dalam

air limbah Deterjen dapat turun menjadi 0.46 ppm yaitu setelah dilakukan filtrasi empat kali. Nilai pH sebelum perlakuan dengan membran khitosan yaitu 9 dan setelah perlakuan nilai pH menjadi 8, ini menunjukkan selain mengikat fosfat membran khitosan juga dapat menurunkan pH, pada pH tinggi gugus amina pada khitosan mengalami deprotonasi sehingga menyebabkan terjadi penurunan pH.

## **KESIMPULAN DAN SARAN**

### **Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dan pembahasan maka simpulan dari penelitian ini adalah :

1. Tingkat kemurnian khitosan yang diperoleh dari kulit udang, berdasarkan perhitungan derajat deasetilasinya adalah sebesar 84.18%.
2. Konsentrasi khitosan 3% merupakan konsentrasi optimum untuk membuat membran khitosan. Membran mampu menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah deterjen hingga 97.40% dalam waktu kontak 60 menit.
3. *Fluks* terbaik membran yaitu membran khitosan 3% dengan fluks 5.45 L/m<sup>2</sup> jam secara optimal dapat menurunkan kadar fosfat total.

### **Saran**

1. Khitosan digunakan sebagai membran pada penelitian ini mempunyai penampilan fisik seperti plastik PE, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan larutan khitosan untuk melapisi buah-buahan segar sehingga pelapisan dengan lilin yang sebelumnya digunakan dapat diganti dengan senyawa khitosan.
2. Khitosan yang digunakan pada penelitian ini berasal dari kulit udang dengan menggunakan pelarut kimia dalam isolasinya, sehingga diharapkan peneliti yang lain lagi untuk mendapatkan khitosan dari kulit udang dengan diisolasi

menggunakan alternatif lain selain pelarut kimia misalnya memakai enzim.

3. Menggunakan peralatan yang lebih baik, seperti sumber tekanan dari atas, pemasangan membrane bukan dengan corong Buchner melainkan menggunakan kolom yang lebih permanen.

## **DAFTAR PUSTAKA**

- Argin-Soysal, S. Kofinas P, Martin, L. 2007, Effect of Complexation Condition on Xanthan-Chitosan Polyelectrolyte Complex Gel. *Food Hydrocolloids*. 23: 202-209
- Bastaman, S. 1989, Studies on degradation and extraction of Chitin and Chitosan from prawn shells, and the queens. University of Bfelas, England.
- Betha, S., Setyahadi, S, Suryadi, H. 2009. AMOBILISASI SEL LACTOBACILLUS ACIDOPHILUS FNCC116 UNTUK DEMINERALISASI LIMBAH KULIT UDANG DALAM PENGOLAHAN KITIN. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, Vol. VI, No. 3, 119 – 131.
- Effendi, H. 2003, *Telaah Kualitas Air Bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*. Kanisius Yogyakarta.
- Hammer, M.J., Viessman, W. 2005. *Water Supply and Pollution Control*.
- Hargono, Abdullah, Sumantri, I. 2008. PEMBUATAN KITOSAN DARI LIMBAH CANGKANG UDANG SERTA APLIKASINYA DALAM MEREDUKSI KOLESTEROL LEMAK KAMBING. *Reaktor*, Vol. 12 No. 1. 53-57
- Kurita, Keisuke, 2006, Chitin and Chitosan : Functional Biopolymer
- Mahida, 1995, *Pencemaran Air dan Pemanfaatan Limbah Industri*, Jakarta CV.Rajawali
- Mak, A. & Sun, S., 2008, Intelligent Chitosan-based Hydrogels as

- Multifunctional Material. Cambridge. RSC. 447-461.
- Marganof, 2003. Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmiun dan Tembaga) di Perairan. *Jurnal Program Pasca Sarjana (S3) IPB*, 12(2):172-184..
- Meriatna, 2008, *Penggunaan Membran Khitosan Untuk Menurunkan Kadar Logam Krom (Cr) dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam*. Tesis Teknil Kimia Universitas Sumatera Utara.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition., London, Kluwer Academic Publishers Netherlands.
- Muzzarelli, R. 1986, Filmogenik properties of chitin/chitosan. En "Chitin in nature and Technology" Editor for Muzzarelli, R., Jeniaux, G. Ed Plenum Press. Nueva York..
- Saefumillah A, 2006, The Release of Organik Phosphorus from Aquatic Sediments. Water Studies Center, School of Chemistry, Clayton Victoria, Monash University.
- Soemirat Y, 2003, Toksikologi Lingkungan. Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Yunarsih, N.M. 2013. EFEKTIFITAS MEMBRAN KHITOSAN DARI KULIT UDANG GALAH (*Macrobrachium rosenbergii*) UNTUK MENURUNKAN FOSFAT DALAM AIR LIMBAH LAUNDRY. Tesis. PPs, Unud. Bali  
<http://eprints.undip.ac.id>