

PENGARUH PH BIOFLUCCULANT KITOSAN DAN NANOPARTIKEL KITOSAN TERHADAP EFFISIENSI PEMISAHAN PADA PEMANENAN BIOMASSA MIKROALGA

Alvika Meta Sari^{1*}, Irfan Purnawan² dan Erdawati³.

^{1,2}Jurusan Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Jakarta, Jakarta
Jl. Cempaka Putih Tengah 27, 10510

³Jurusan Kimia, Universitas Negeri Jakarta, Jakarta Timur
Jl. Pemuda 10, 13220

*phika_80@yahoo.com

ABSTRAK

Pada penelitian ini, kitosan dan nanopartikel kitosan digunakan sebagai agen flokulan untuk memanen mikroalga *Nannochloropsis sp.* Kitosan dimodifikasi menjadi nanopartikel kitosan melalui taut silang dengan natrium tripolifosfat. Tujuan penelitian ini adalah (i) membuat nanopartikel kitosan dengan tautan silang, (ii) mempelajari pengaruh pH kitosan dan nanopartikel kitosan terhadap efisiensi pemisahan pada pemanenan biomassa, dan (iii) mencari nilai-nilai terbaik pH dan konsentrasi bioflokulan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dari hasil XRD, nanopartikel kitosan yang dihasilkan dengan tautan silang memberikan pola difraksi dengan puncak yang tinggi, dan melebar. Hal ini menunjukkan bahwa sampel yang diuji merupakan fasa kristalin dengan ukuran di daerah nanometer. Pengaruh dari kedua jenis flokulan (kitosan dan nanopartikel kitosan), dosis flokulan dan pH kultur diselidiki pada pemanenan biomassa. Dosis optimum untuk kedua bio-flokulan ditemukan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa makin besar konsentrasi flokulan makin tinggi efisiensi pemisahan, dan makin tinggi pH media kultur, makin tinggi efisiensi pemisahan. Kondisi optimum efisiensi pemisahan dengan kitosan diperoleh pada pH media kultur 9 dan konsentrasi kitosan 100 mg/L dengan efisiensi 92 %. Sedangkan, efisiensi pemisahan pada pH 9 dan konsentrasi nanopartikel kitosan 60 mg/L adalah 95 %.

Kata kunci: bioflokulan, efisiensi pemisahan, mikroalga

ABSTRACT

In this research, chitosan and nanoparticel chitosan was used as bioflocculant for harvesting Nannochloropsis sp microalga. Chitosan was modified tobe nanoparticel chitosan using cross linking process with Sodium Tripolyphospat (STPP). The aims of this research are (i) to obtain the nanoparticel chitosan using cross linking process, (ii) to study the effect of pH of chitosan and nanoparticel chitosan for the separation efficiency of biomass harvesting, and (iii) to obtain the best pH and flocculants dose. The result showed that XRD result of nanoparticel chitosan obtained from cross linking process provided diffraction pattern with high peak and wide. This indicates that the sample was crystalline phases in nano sizes region. The effect of these two types of flocculants and the pH of the culture were investigated for biomass harvesting. The optimum dose for both bioflocculant was obtained. The results showed that the higher flocculant concentration, the higher separation efficiency. The optimum condition of separation efficiency with chitosan was obtained at pH 9 and chitosan concentration of 100 mg/L with 92% efficiency. In hence the separation efficiency at pH 9 and nanoparticle concentration of 60 mg/L was 95%.

Keywords : bioflocculant, separation efficiency, microalga

PENDAHULUAN

Mikroalga adalah mikroorganisme prokariotik fotosintesis atau eukariotik yang tumbuh dengan cepat dan mempunyai kemampuan untuk hidup di berbagai lingkungan karena struktur uniselular atau simpel multiselular (Mata et al, 2010). Alga yang berukuran 1- 50 μm . Mikroalga ini mempunyai potensi sebagai sumber biomassa terbarukan untuk pembuatan biodiesel (Wiyarno, 2009). Hal ini dikarenakan kandungan minyak dalam mikroalga sebesar 70 % dari total berat kering (Kawaroe et al, 2010).

Dibalik kelebihan mikroalga sebagai bahan baku biodiesel, terdapat satu kelemahannya yaitu ukuran mikroalga lebih kecil dari 30 μm dan permukaannya bermuatan negatif menyebabkan proses pemanenan atau pemisahan biomasanya dari media kultur sukar dipisahkan, sementara biaya pemanenan biomassa dialokasikan 20-30% dari total biaya produksi (Zitelli et al, 2006; Mata et al, 2010). Oleh sebab itu penurunan biaya pemanenan menjadi salah satu dari berbagai tantangan yang paling penting yang harus diatasi. Untuk itu memilih teknik yang efisien dengan harga terjangkau adalah sangat penting untuk memecahkan masalah ini. Metode pemanenan yang paling umum digunakan adalah secara kimia, mekanik dan kadang-kadang berbasis elektrik dan biologi. Beberapa metode pemanenan mikroalga adalah sedimentasi, flokulasi, sentrifugasi, filtrasi, flotasi dan elektroforesis. Biaya operasi relative tinggi karena konsentrasi biomassa yang relative rendah dan sel bermuatan negative serta adanya senyawa organik yang mempengaruhi kestabilan dari disperse (Brennan dan Owende, 2010). Sedangkan metode pemanenan yang umum digunakan adalah flokulasi (Salim et al, 2011). Teknik flokulasi berbasis kimia dan biologi membutuhkan lebih sedikit energi untuk proses dewatering dibandingkan dengan metode lainnya (Schenk et al, 2008).

Mikroalga dengan permukaan yang bermuatan negatif dapat dinetralkan oleh ion kationik *multivalen* seperti ion besi dan aluminium. Untuk pemanenan pada pH tinggi konsentrasi ion magnesium pada budidaya kultur harus lebih dari 0,15 mM. Hal ini menyebabkan, daur ulang air dari proses

panen tidak dapat digunakan kembali untuk media kultur. Selain itu, bahan-bahan seperti NaOH, KOH, dll yang digunakan untuk meningkatkan pH dapat bertindak sebagai kontaminan biomassa. Oleh karena itu, bio-flokulan dengan kemampuan yang tinggi digunakan untuk memanen biomassa. Bioflokulan polimer kation dapat digunakan untuk memanen berbagai macam mikroalga yaitu kitosan, nanokitosan (Farid et al, 2013; Billanovic et al, 1988).

Untuk menekan atau menurunkan biaya pemanenan perlu dilakukan perbaikan baik dari segi proses maupun penggunaan flokulan (Lam et al, 2014). Pemanfaatan nanopartikel kitosan sebagai bioflokulan yang sifatnya terbarukan, tidak toksik dan ramah lingkungan adalah alternatif yang paling tepat untuk menggantikan flokulan dari garam - garam aluminium ataupun garam besi. Sebagai polimer alam, nanopartikel tidak mengandung ion - ion toksik, sehingga air limbah hasil proses pemanenan tidak tercemar dan dapat digunakan kembali.

Kitosan dapat digunakan sebagai flokulan untuk pengolahan berbagai limbah cair. Sebagai bioflokulan, kitosan telah digunakan untuk menjernihkan limbah cair perkotaan (Sari dkk, 2012) dan pengolahan air gambut (Sari et al, 2013). Nanokitosan untuk mengadsorpsi zat warna, orange (AO10) (Hamdah and Erdawati, 2010) dan mengabsorpsi zat warna Eosin Y (Sari et al, 2013) juga untuk flokulasi mikroalga *nannochloropsis sp* (Farid et al, 2013), *Bachrysis galbana* dan *Chlorella stigmatophora* (Billanovic et al, 1988).

Kitosan merupakan bio-flokulan yang dapat ditemukan pada fungi, dan dapat diperoleh dari hasil deasetilasi kitin yang merupakan komponen utama dalam cangkang crustasean. Kitosan mudah diproduksi dan memerlukan tingkat dosis rendah tetapi kekuatan flokulasi yang berkurang dalam air garam. Penggunaan kitin dan kitosan merupakan solusi yang baik berkaitan dengan sifatnya yang ramah lingkungan, mengandung gugus amino bebas dan biaya operasionalnya. Sumber bahan baku kitin dan kitosan adalah produk limbah dari industri makanan laut dan limbah kerang.

Pada penelitian ini kitosan dibuat dalam bentuk nanopartikel kitosan agar efisiensi flokulasi lebih besar (Farid et al,

2013). Kitosan merupakan polikationik dalam media asam (pKa 6.5) dan dapat berinteraksi dengan senyawa yang bermuatan negatif seperti TPP (*tripolifosfat*) dan sodium sulfat. Karakteristik ini dapat digunakan untuk menyiapkan taut silang nanopartikel kitosan. Sehingga dalam penelitian ini dibuat nanopartikel kitosan menggunakan interaksi kitosan dengan STPP (*Sodium Tri Polyposphate*). Pada penelitian ini digunakan *Nannochloropsis sp* karena mempunyai kandungan lipid yang berkisar antara 31-68% dari berat keringnya (Wijanarko, 2012)

Tujuan penelitian ini adalah (i) membuat nanopartikel kitosan dengan tautan silang, (ii) mempelajari pengaruh pH kitosan dan nanopartikel kitosan terhadap efisiensi pemisahan pada pemanenan biomassa, dan (iii) mencari nilai-nilai terbaik pH dan konsentrasi bioflukolan.

METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini ialah mikroalga *Nannochloropsis sp* diperoleh dari pusat pengolahan produk perikanan yang terletak di jalan K.S Tubun, Jakarta Barat., Kultur diperkaya dengan medium f/2 yang banyak digunakan untuk ganggang laut. Komponen medium f/2 terdapat pada tabel 3. Digunakan air laut dengan salinitas 25 g/l. Material yang digunakan ialah natrium tripolifosfat (STPP), Natrium Klorida (NaCl), asam asetat (CH₃COOH), asam klorida (HCl) dan Natrium Hidroksida (NaOH) dibeli dari Merck Co serta kitosan dengan derajat deasetilasi 90% dan ukuran partikel 35 µm diperoleh dari laboratorium matrial BATAN, Pasar Jumat, Jakarta Selatan.

Pembuatan Nanopartikel Kitosan

Kitosan dilarutkan dalam 1% larutan asam asetat dengan pengadukan magnetik konstan pada suhu 20°C sampai viskositasnya mencapai ke ca. 200 (MPa s). pH larutan yang diperoleh adalah 4. Tambahkan tetes demi tetes larutan 5 ml STPP dengan konsentrasi 2 gr/l kedalam 70 ml larutan kitosan (kitosan 2 gr/l & NaCl 3 gr/l) dan diaduk pada kecepatan 150 rpm. Sentrifugal dengan kecepatan 7000 rpm, buang bagian supernatan, dan bagian endapan dicuci sampai pH 7, kemudian

keringkan pada suhu 60°C selama 24 jam. Distribusi ukuran partikel nanopartikel kitosan diukur dengan DLS type Nano-Micro Size Analyser. Karakterisasi nanopartikel kitosan dengan FTIR dan XRD.

Pemanenan Biomassa

Pemanenan biomassa dengan cara flokulasi dilakukan sebagai berikut : flokulan (baik kitosan, dan nanopartikel kitosan) dengan dosis pada 20, 40, 60, 80, 100 dan 120 mg/l dan nilai pH pada kisaran 7, 8, 9 ditambahkan ke dalam suspensi mikroalga, diaduk dengan kecepatan 200 rpm selama 5 menit, kemudian sampai 708 didiamkan selama satu jam. dicuci 3 kali dengan air suling, dan dikeringkan pada 105°C selama 48 jam sampai diperoleh berat konstan. Konsentrasi biomassa kemudian dihitung berdasarkan korelasi linear antara kepadatan optik dan DCW. Jumlah sel awal yang digunakan bervariasi mulai dari 133 x 10⁶ sampai 708 x 10⁶ sel/ml.

Efisiensi pemisahan (EP)

(R) ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$EP = \frac{OD_0 - OD_f}{OD_0} \times 100\%$$

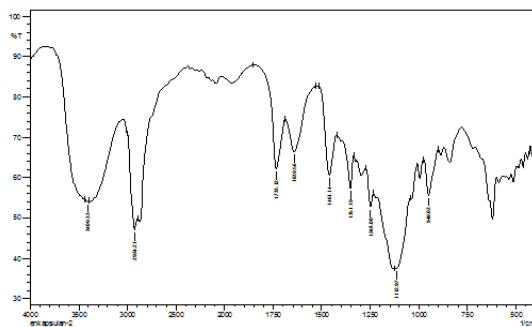
OD₀ adalah kekeruhan dari sampel yang diambil pada saat awal OD_f (f) adalah kekeruhan dari sampel setelah flokulasi pada panjang gelombang 682 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Karakterisasi nanopartikel kitosan

Diameter rata-rata emulsi nano-polimer kitosan dari distribusi ukuran partikel setelah dihitung menjadi 13.7 nm. Nano-polimer itu memiliki afinitas tinggi untuk berkumpul karena taut silang dengan natrium tripolifosfat (STPP). Gugus amino dari kitosan akan terhidrasi dan menghasilkan ion NH₃⁺ ketika dilarutkan dalam air dengan pH asam. Ketika STPP (Na₅P₃O₁₀) dilarutkan dalam air menghasilkan hidroksil dan ion fosfat. Ion fosfat berinteraksi dengan NH₃⁺ dari kitosan dan menyebabkan taut silang antara kitosan dan *tripolifosfat*. Berdasarkan spektrum FTIR dari nanopartikel kitosan pada Gambar 1, karakteristik pita pada 3435.4 cm⁻¹ yang disebabkan gugus -NH

dan gugus -OH peregangan vibrasi dan pita untuk amida pada 1636.24 cm^{-1} terlihat dalam spektrum inframerah dari kitosan. Pada spektrum FTIR, saat kitosan taut silang dengan STPP, *peak* pada 1636.24 cm^{-1} menghilang dan dua *peak* baru muncul pada 1637.19 dan 1762.23 cm^{-1} . Hilangnya pita bisa dikaitkan dengan hubungan antara fosfat dan ion ammonium. Taut silang kitosan juga menunjukkan *peak* P=O pada 1260.36 cm^{-1} .



Gambar 1. Karakterisasi FTIR Nanopartikel kitosan

2. Pengaruh pH dan dosis kitosan, dan nanopartikel kitosan terhadap efisiensi pemisahan

pH dan dosis flokulan sangat mempengaruhi efisiensi pemisahan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1 dan 2 di bawah ini.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi dan pH kitosan terhadap efisiensi pemisahan

No	Konsentrasi (mg/L)	Efisiensi pemisahan (%) pada pH		
		7	8	9
1	20	32	60	80
2	40	38	82	84
3	60	51	83	88
4	80	55	85	90
5	100	44	83	92
6	120	44	81	88

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa untuk kitosan, pH sangat mempengaruhi efisiensi pemisahan. Pada pH 9, efisiensi pemisahan meningkat cukup tajam dibanding dengan kitosan pada pH 7. Tetapi hal ini tidak berlaku jika konsentrasi kitosan 100 mg/L. Efisiensi pemisahan untuk pH 7 sampai pH 9,

besarnya hampir sama berkisar dari 85-92%. Selain pH, konsentrasi juga mempengaruhi efisiensi pemisahan. Pada pH 7 dengan konsentrasi 60 mg/L efisiensi pemisahan sebesar 62% dan pada konsentrasi 100 mg/L efisiensi pemisahan naik menjadi 85%.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi dan pH nanopartikel kitosan terhadap efisiensi pemisahan

No	Konsentrasi (mg/L)	Efisiensi pemisahan (%) pada pH		
		7	8	9
1	20	65	70	82
2	40	80	80	88
3	60	85	90	95
4	80	80	86	94
5	100	80	90	94
6	120	82	90	94

Dari Tabel 2 dapat dilihat bahwa makin tinggi konsentrasi nanopartikel kitosan, maka efisiensi pemisahan juga makin tinggi. Pada pH 9 misalnya, efisiensi pemisahan meningkat dari 81% menjadi 98% jika konsentrasi naik dari 20 mg/L menjadi 60 mg/L. Demikian juga pH, makin tinggi pH nanopartikel kitosan, makin tinggi efisiensi pemisahan. Pada konsentrasi 60 mg/L misalnya, efisiensi pemisahan meningkat dari 85% menjadi 98% jika pH naik dari 7 menjadi 9.

Tingginya efisien bio-flokulan pada beberapa konsentrasi dan nilai pH yang diterapkan. Efisiensi flokulasi tidak tinggi untuk nilai pH asam namun besarnya pemulihan diperoleh pada pH basa. Ketika nilai pH melebihi 10, kekeruhan meningkat dan tidak ada perubahan yang terlihat dalam pemulihan biomassa. pH optimum dan dosis kitosan untuk panen adalah 9 dan 100 mg/l, masing-masing yang ditunjukkan pada Tabel 1. Percobaan dengan dosis yang berbeda pada nano-kitosan menunjukkan bahwa dosis optimum menurun 60 mg/l yang meningkatkan pemulihan sekitar 95 persen yang ditunjukkan table 2. Dalam larutan alkali, kitosan mampu menghasilkan *flok* yang besar dan padat.

Namun, dalam larutan asam, menghasilkan *flok* tersebar dan kecil. Pengaruh pH ini dapat dijelaskan oleh perbedaan dalam protonasi dari biopolymer gugus amina, perubahan konformasi dari rantai makromolekul dan struktur *flok*. Pengaruh pH dapat juga dipengaruhi dengan kehadiran ion magnesium. Dalam alkalinitas pH, magnesium mengkonversi menjadi $Mg(OH)_2$. Endapan $Mg(OH)_2$ memiliki permukaan muatan positif yang menyerap muatan negatif permukaan sel mikroalga dan menggumpalkannya. Efisiensi flokulasi meningkatkan hasil dengan luas konformasi flokulan yang menghasilkan kebutuhan dosis optimal yang lebih rendah. Umumnya, faktor efektif untuk koagulasi/flokulasi oleh polimer adalah, (1) sifat polimer tergantung pada gugus-gugus fungsional, (2) Berat molekul dan ukuran, (3) densitas muatan dan tingkat percabangan, (4) karakteristik solusi terdiri dari pH yang dapat mempengaruhi kedua polimer dan partikel koloid, (5) Konsentrasi kation *divalen* (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Polimer kationik diperlukan untuk destabilisasi koloid bermuatan negatif dalam larutan. Kitosan adalah polisakarida kationik yang menunjukkan mekanisme dual. Mekanisme pertama adalah netralisasi muatan diikuti dengan mekanisme bridging. Letak adsorpsi aktif dalam struktur kitosan seperti protonasi amina dan gugus hidroksil dan hidroksil membuat kitosan menjadi adsorben yang baik dibandingkan dengan adsorben lainnya untuk flokulasi mikroalga. Pengurangan diameter kitosan menjadi ukuran nano, meningkatkan kemampuan adsorpsi. Karena berat molekul tinggi, Kitosan dapat membentuk *bridging* yang lebih baik antara sel-sel mikroalga yang menghasilkan peningkatan ukuran *flok* dan laju sedimentasi. Selain itu, struktur partikel nano-kitosan yang memiliki ikatan silang ionik dengan STPP disebabkan jaringan besar dari polimer dan menyerap mikroalga yang menciptakan tingkat *bridging* yang lebih baik.

KESIMPULAN

Dari hasil diatas didapat bahwa makin besar konsentrasi flokulan makin tinggi efisiensi pemisahan, dan makin tinggi pH media kultur, makin tinggi efisiensi pemisahan. Kondisi optimum efisiensi

pemisahan dengan kitosan diperoleh pada pH media kultur 9 dan konsentrasi kitosan 100 mg/L dengan efisiensi 92 %. Sedangkan, efisiensi pemisahan pada pH 9 dan konsentrasi nanopartikel kitosan 60 mg/L adalah 95 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Mata, T.M, Martines, A.A, Caetano, N.S, 2010, Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Ren. Sustain. Energy Rev.* 14, 217 – 232.
- Wiyarno, B. 2009, Biodiesel Microalgae, IndoAlgaeTech. Consultant, Yogyakarta.
- Kawaroe, M., Prartono, T., Sunuddin, A., Sari, S.W., Augustine, D., 2010, Mikroalga: Potensi dan Pemanfaatannya untuk Produksi Bio Bahan Bakar, PT. Penerbit IPB Press, Bogor.
- Zitelli GC, Rodolfi L, Biondi N, Tredici MR. Productivity and photosynthetic efficiency of outdoor cultures of *Tetraselmis suecica* in annular columns. *Aquaculture*. 2006;261:932–943. doi: 10.1016/j.aquaculture.2006.08.011.
- Wijanarko, B. dan Putri L.D., 2012, Ekstraksi Lipid dari Mikroalga (*Nanochloropsis* sp.) dengan Solvent Methanol dan Chloroform, *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, Vol. 1, No. 1, Hal. 130 – 138.
- Salim, S., Bosma, R., Vermue M.H., and Wijffels, R.H., 2011, *Harvesting of microalgae by bio-flocculation*, *Journal of Applied Phycology*, Octo, 23 (5) : 849 – 855, published online 28 September 2010, doi: [10.1007/s10811-010-9591-x](https://doi.org/10.1007/s10811-010-9591-x).
- Schenk PM, Thomas-Hall SR, Stephens E, Marx U, Mussnug JH, Posten C, Kruse O, Hankamer B. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenergy Res.* 2008;1:20–43. doi: 10.1007/s12155-008-9008-8.
- Farid, M.S., Shariati, A., Badakhshan, A., Anvaripour, B., 2013. Using nano-

- chitosan for harvesting microalga *Nannochloropsis* sp.. *Bioresource Technology*. 131, 555–559. Bilanovic, D., Shelef, G., Sukenik, A., 1988. Flocculation of microalgae with cationic polymers — effects of medium salinity. *Biomass* 17, 65–76.
- ˆt Lam, G.P., Vermue, M.H., Oliveri, G., van den Broek, L.A.M, Barbosa, M.J., Eppink, M.H.M., and Wijffels, Kleinegriss, D.M.M., 2014, Cationic polymers for successful flocculation of marine microalgae, *Bioresource Technology* 169, 804 – 807.
- Sari, A.M. dan Shaleh, M.R., 2013, Pemanfaatan Limbah Kulit Udang untuk pengolahan Air Gambut, *Proceeding Seminar Nasional Inovasi Teknologi Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan V*, 61 – 66.
- Sari, A.M., 2012, Biokoagulan dari Limbah Kulit Udang untuk penjernihan air limbah perkotaan, *Jurnal Teknologi* Vol. 4 No.1, 19 – 46.
- Sari, A.M., 2010, Improved performance of nanocolorants Eosin Y with Chitosan-Monmorilonite, *AIP Conference Proceedings*; 1284. DOI 10.1063/1.3515553.
- Brennan, L., Owende, P., 2010. Biofuels from microalgae: a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Ren. Sustain. Energy Rev.* 14, 557–577.