

**EFEKTIFITAS MEMBRAN KHITOSAN DARI KULIT UDANG GALAH
(*Macrobranchium rosenbergii*) UNTUK MENURUNKAN FOSFAT
DALAM AIR LIMBAH LAUNDRY**

Ni Made Yunarsih¹, Manuntun Manurung¹, Ketut Gede Dharma Putra¹
¹Magister Kimia Terapan Universitas Udayana
Jl. P.B. Sudirman, Denpasar, Bali, Indonesia

ABSTRAK: Penanggulangan terhadap pencemaran air limbah yang mengandung senyawa fosfat terutama yang berasal dari air limbah *laundry* dapat dilakukan dengan menggunakan teknologi membran. Pada penelitian ini, membran dibuat dari bahan polimer alam yaitu senyawa khitosan yang diperoleh dari khitin yang terdapat di dalam kulit udang galah (*Macrobranchium rosenbergii*) melalui proses deasetilasi menggunakan NaOH 50%. Kualitas khitosan yang dihasilkan pada penelitian ini ditentukan dengan FTIR dan diperoleh derajat deasetilasi (DD) sebesar 66.27%. Khitosan dilarutkan dalam asam asetat 1% yang selanjutnya digunakan untuk membuat membran dengan variasi konsentrasi khitosan 1%, 2%, 3%, 4% dan 5%. Membran tersebut digunakan untuk menurunkan kadar fosfat larutan standar KH_2PO_4 10 ppm dengan waktu kontak 30, 60, 90 dan 120 menit. Membran khitosan 3% dan waktu kontak p60 menit merupakan membran terbaik karena mampu menurunkan kadar fosfat larutan standar KH_2PO_4 10 ppm secara optimal. Kondisi ini diaplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat total yang terdapat dalam air limbah *laundry*. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa membrane tersebut dapat menurunkan kadar fosfat total sampai 97.40% setelah dilakukan filtrasi sebanyak empat kali dan pH larutan berubah dari 9 menjadi 8.

Kata kunci : derajat deasetilasi, membran khitosan, fosfat.

ABSTRACT: Countermeasures against pollution waste water containing phosphate compounds derived primarily from laundry wastewater can be performed using membrane technology. Membranes can be made from natural polymers that is compound chitosan obtained from chitin is in shrimp shells. Chitin obtained from prawn shell can be converted to chitosan by deacetylation process using 50% NaOH. The quality of chitosan obtained in this study was determined by FTIR and the degree of deacetylation (DD) was calculated to be 66.27%. Further, the chitosan was dissolved in 1% acetic acid and then used to make membranes with various concentrations of chitosan 1%, 2%, 3%, 4% and 5%. Those membranes were used to reduce the level of phosphate from standard solution of KH_2PO_4 10 ppm by varying the contact time from 30 up to 120 minutes. Membrane made from 3% chitosan with contact time of 60 minutes showed the best performance in adsorbing phosphate. These conditions were applied to reduce the level of total phosphate contained in laundry wastewater. The results showed that the levels of total phosphate decreased up to 97.40 % after fourth filtration and the pH of the solution changed from 9 to 8.

Keyword : degree of deacetylation, chitosan membrane, phosphate.

1. PENDAHULUAN

Peningkatan kualitas lingkungan terutama dalam perairan perlu diperhatikan secara serius. Air merupakan salah satu kebutuhan penting bagi setiap makhluk hidup, kita memerlukan air untuk berbagai kepentingan diantaranya untuk minum, memasak, mencuci dan kegiatan lain. Proses pemakaian air dari awal sampai akhir dalam mencuci akan menghasilkan limbah sebagai hasil yang akan terbuang ke lingkungan. Perkembangan jasa pelayanan *laundry* akan memfasilitasi kebutuhan orang untuk memperoleh pelayanan yang mudah dan cepat untuk mencuci. Penggunaan detergen dalam proses pencucian di tempat *laundry* akan menghasilkan senyawa fosfat sebagai limbah. Limbah yang dibuang ke badan perairan atau saluran air dapat mencemari lingkungan perairan, jika terus menerus dilakukan tanpa adanya pengolahan sebelumnya. Teknik pengolahan limbah dapat dilakukan secara fisik, kimia dan biologi atau kombinasinya untuk mengatasi pencemaran. Pengolahan limbah secara tradisional memerlukan lahan, bahan kimia dan biaya yang cukup banyak, sehingga menimbulkan pemikiran untuk mengembangkan teknologi membran untuk pengolahan limbah cair dari hasil limbah *laundry*. Membran merupakan lapisan penghalang (*barrier*) atau pembatas selektif yang diletakkan antara dua fase bersifat semipermeabel yang dapat melewatkan komponen tertentu dan menahan komponen yang lain [1]. Membran dapat dibuat dari polimer alam yaitu dengan memanfaatkan khitosan yang merupakan polimer ramah lingkungan. Khitosan dapat diperoleh dari deasetilasi senyawa khitin yang terdapat pada kulit udang dengan tahapan proses deproteinasi dan demineralisasi. Khitosan mempunyai reaktifitas yang tinggi karena memiliki gugus amina bebas yang bersifat nukleofil kuat yang dapat mengalami protonasi menjadikan khitosan polimer

kationik sehingga dapat berikatan dengan material lain yang bermuatan negatif [2].

Khitosan dapat larut dengan baik dalam asam asetat 1%, melalui teknik penguapan dapat dibuat menjadi membran yang dapat digunakan untuk pengolahan air limbah *laundry* yang mengandung senyawa fosfat. Penelitian ini bertujuan untuk membuat membran khitosan dan mengetahui pada konsentrasi serta waktu kontak membran secara optimum dapat menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah *laundry* secara baik.

2. PERCOBAAN

2.1 Bahan dan Peralatan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit udang yang diperoleh dari limbah restoran yang ada di daerah Kuta, Badung, serta air limbah pencucian *Laundry*. Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah : HCl (asam klorida), NaOH (natrium hidroksida), pereaksi Biuret, CH₃COOH (asam asetat), I₂ (iodin), KI (kalium iodida), alkohol, aseton, AgNO₃ (perak nitrat), KH₂PO₄ (kalium dihidrogen fosfat), H₂SO₄ (asam sulfat), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (ammonium heptamolibdat), asam askorbat dan aquades.

Peralatan yang dipakai alat-alat gelas, ayakan 80 mesh, pengaduk magnetik.

2.2 Metode

Pada penelitian ini isolasi khitin dari kulit udang menggunakan kondisi optimum pada penelitian sebelumnya [3]. Sedangkan aplikasinya menggunakan metoda eksperimen yang bersifat eksploratif. Data dikumpulkan dengan cara pengamatan

langsung setelah obyek penelitian diberikan perlakuan, kemudian melakukan serangkaian pengujian.

Ruang lingkup penelitian

Ruang lingkup penelitian adalah penurunan kadar fosfat total dalam air limbah *laundry* menggunakan membran khitosan. Sebelum membran khitosan di aplikasikan pada air limbah *laundry*, efektivitas membran khitosan dengan berbagai konsentrasi digunakan untuk menurunkan kadar fosfat pada larutan standar fosfat (larutan KH_2PO_4 10 ppm) dan lamanya waktu kontak diamati pada selang waktu setiap 30, 60, 90 dan 120 menit (selama 2 jam). Kemudian dari kondisi optimum konsentrasi khitosan yang digunakan sebagai membran dan waktu optimum kontak terhadap membran sampai rentang waktu 2 jam yang diperoleh pada larutan standar fosfat dipakai untuk aplikasi menurunkan kadar fosfat dalam air limbah *laundry*. Analisis kadar fosfat total dalam air limbah *laundry* dilakukan dengan spektrofotometer UV-Vis sebelum dan sesudah perlakuan.

Rancangan penelitian

Penelitian ini merupakan percobaan faktorial yang terdiri atas 2 faktor yaitu faktor A (konsentrasi larutan khitosan) dengan taraf 1%, 2%, 3%, 4%, 5% dan faktor B (lamanya waktu kontak terhadap membran khitosan) dengan taraf 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit). Rancangan dasar yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) dengan tiga kali ulangan. Analisis data dilakukan dengan ANOVA (*Analysis of Variance*) satu arah.

Isolasi khitin dari kulit udang menjadi khitosan

Khitin diisolasi dari kulit udang galah, melalui tahapan sebagai berikut pertama, deproteinasi atau proses penghilangan

protein menggunakan basa kemudian kedua, demineralisasi atau proses penghilangan mineral menggunakan asam selanjutnya yang ketiga, depigmentasi atau proses penghilangan warna menggunakan oksidator atau pelarut organik [4]. Khitin dapat diubah menjadi khitosan melalui proses deasetilasi dengan basa kuat (NaOH 50%) selanjutnya dilakukan pencucian hasilnya berulang-ulang dengan aquades. Khitin dan khitosan dikarakteristik dengan menggunakan alat FTIR ZHIMADZU.

Pembuatan membran khitosan

Membran dapat dibuat dengan melarutkan 4 gram khitosan dalam 200 mL asam asetat 1% (diperoleh larutan khitosan 2%), kemudian proses pencetakan membran menggunakan petri dish (setiap petri dish diisi 25 gram larutan khitosan). Pelepasan membran dari cetakan dengan larutan NaOH 4% pada suhu kamar, selanjutnya membran dicuci berulang-ulang dengan aquades. Proses yang sama untuk membuat membran dengan konsentrasi yang berbeda, kemudian dilakukan uji tarik membran dengan alat Screw Test Stand.

Analisis fosfat dalam air limbah laundry dengan Spektro UV-Vis

Air limbah *laundry* dianalisis kadar fosfat total menggunakan pereaksi fosfat dengan alat Spektrofotometer UV-Vis ZHIMADZU pada panjang gelombang (λ) = 660 nm.

Proses pengolahan air limbah laundry dengan membran khitosan

Membran khitosan digunakan untuk menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah *laundry*, sebelum membran di aplikasikan untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah *laundry* dilakukan simulasi penurunan fosfat menggunakan larutan standar fosfat (larutan KH_2PO_4 10 ppm). Konsentrasi membran khitosan dan waktu optimum yang diperoleh, dipakai untuk

menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah *laundry*.

3. HASIL dan PEMBAHASAN

Proses deproteinasi bertujuan untuk menghilangkan protein dalam kulit udang, dari 100 gram tepung kulit udang (sampel) yang digunakan setelah proses deproteinasi diperoleh khitin kasar sebanyak 57,95 gram. Pengurangan massa sebanyak 42,05% merupakan jumlah protein dalam kulit udang yang sudah dihilangkan dalam proses deproteinasi. Kandungan protein dalam kulit udang berkisar antara 25 – 40% [5]. Proses demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik atau mineral yang terdapat pada kulit udang. Kandungan mineral utamanya adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dalam jumlah kecil, pada proses demineralisasi dari 57,95 khitin kasar bebas protein yang digunakan setelah proses demineralisasi (menggunakan HCl) diperoleh khitin sebanyak 20,37 gram, sehingga diperoleh persentase khitin dalam sampel sebanyak 20,37%. Khitin yang diperoleh berwarna putih krem kemudian dikarakteristik dengan FTIR. Spektra FTIR pembentukan senyawa khitin pada penelitian ini pada daerah serapan bilangan gelombang sekitar $3473,80 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan gugus hidroksil (literatur 3448 cm^{-1}). Perbedaan serapan gugus hidroksil pada hasil penelitian ini disebabkan masih adanya gugus asetil yang terikat kuat pada struktur senyawa khitin. Sedangkan gugus amina (ikatan N-H ulur) muncul di daerah $3265,49 \text{ cm}^{-1}$ (literatur $3250-3300 \text{ cm}^{-1}$), (ikatan C-H) pada daerah $2883,58 \text{ cm}^{-1}$ (literatur 2891 cm^{-1}), gugus amida (ikatan C=O ulur) muncul di daerah $1647,21 \text{ cm}^{-1}$ (literatur

$1640-1680 \text{ cm}^{-1}$), serapan ikatan N-H bengkokan muncul pada bilangan gelombang $1560,41 \text{ cm}^{-1}$ (literatur $1530-1560 \text{ cm}^{-1}$), dan gugus amina (ikatan N-H kibasan) muncul di daerah $707,88 \text{ cm}^{-1}$ (literatur $650-750 \text{ cm}^{-1}$). Munculnya serapan amina (ikatan N-H bengkokan) pada daerah $1560,41 \text{ cm}^{-1}$, dimana pada daerah ini sudah melewati kisaran literatur menunjukkan pada proses deproteinasi dengan basa kuat khitin kasar sedikit mengalami deasetilasi. Karakterisasi khitin dengan FTIR di tampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Khitin dengan FTIR

Gugus Fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
	Literatur[6]	Percobaan
OH	3448	3473,80
N – H ulur	3300-3250	3265,49
C – H ulur	2891	2883,58
C = O ulur	1680-1640	1647,21
N – H bengkokan	1560-1530	1560,41
CH_3	1419	1384,89
C – O – C	1072	1029,99
N – H kibasan	750-650	707,88

Proses deasetilasi, merupakan proses penghilangan gugus asetil ($-\text{COCH}_3$) dari khitin menggunakan larutan alkali agar berubah menjadi gugus amina ($-\text{NH}_2$). Khitin mempunyai struktur kristalin yang panjang dengan ikatan hidrogen yang kuat antara atom nitrogen dan gugus karboksilat pada rantai bersebelahan [7]. 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 69,93% dengan

penampilan serbuk yang berwarna putih krem. Karakteristik spektra FTIR senyawa khitosan di tampilkan pada Tabel 2. menunjukkan adanya serapan pada daerah bilangan gelombang (cm^{-1}) 3475,73 (O-H stretching), 1658,78 (C=O amida). Spektra pada bilangan gelombang $1658,78 \text{ cm}^{-1}$ (puncak amida) masih muncul disebabkan khitosan yang dihasilkan belum terasetilasi seluruhnya. Perhitungan derajat deasetilasi khitosan dengan metode garis Moore dan Robert digunakan untuk mengetahui persen derajat deasetilasi (DD) khitosan kulit udang. Pada penelitian ini diperoleh persen derajat deasetilasi sebesar 66,27% hal ini menunjukkan belum seluruhnya khitin terasetilasi menjadi khitosan.

Tabel 2. Karakteristik Khitosan dengan FTIR

Gugus Fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
	Literatur[6]	Percobaan
OH	3450,0	3475,73
N – H ulur	3335,0	3282,84
C – H ulur	2891,1	2879,72
NH ₂ guntingan	1655,0	1658,78
N – H bengkakan		
CH ₃	1419,5	1423,47
C – O – C	1072,3	1045,42
NH ₂ kibasan dan Pelintiran	850,0-750,0	898,83
N – H kibasan	715,0	663,51

Pembuatan membran khitosan

Proses pembuatan membran dengan melarutkan khitosan dalam asam asetat 1% kemudian diaduk dengan alat pengaduk magnetik selama 24 jam bertujuan agar diperoleh larutan yang homogen. Khitosan

dengan konsentrasi 1% paling mudah melarut dalam asam asetat karena kondisi larutan yang encer (lebih banyak pelarutnya) menghasilkan membran yang paling tipis dan transparan. Khitosan dengan konsentrasi 2%, 3% larut dengan baik dalam asam asetat menjadi larutan yang sempurna sehingga menghasilkan membran yang halus. Sedangkan khitosan dengan konsentrasi 4% dan 5% dalam asam asetat menghasilkan larutan yang agak kental karena mengalami kejenuhan. Pencetakan membran dengan konsentrasi khitosan 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5% pada cetakan (petri dish), melepaskan membran setelah proses penguapan pelarutnya melalui teknik penguapan yaitu dengan merendam membran menggunakan NaOH 4% selama 2 menit dilanjutkan dengan menggunakan aquabides selama 5 menit. Penggunaan larutan NaOH berfungsi sebagai larutan nonpelarut yang dapat berdifusi ke bagian bawah membran yang berhimpit dengan kaca sehingga membran akan terdorong ke atas dan terkelupas. Pencucian dengan aquabides bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa NaOH sehingga pH-nya menjadi netral.

Analisis uji tarik

Membran khitosan dengan konsentrasi 3% memiliki kekuatan tarik dan perpanjangan (regangan) yang paling tinggi dibandingkan dengan membran khitosan konsentrasi 1%, 2%, 4% ataupun konsentrasi 5% datanya dapat dilihat pada Tabel 3. Hal ini terjadi karena khitosan dapat larut dengan baik dalam membran khitosan 3% sehingga menghasilkan membran dengan struktur pori yang merata pada seluruh permukaannya, bersifat elastis mempunyai kekuatan tarik dan kekuatan regangan semakin kuat.

Tabel 3. Analisis Uji Tarik Membran Khitosan

Membran (%)	Tebal (mm)	ΔL (mm)	L_0 (mm)	ϵ (%)	F (Kgf)	A (mm ²)	Σ (Kgf/mm ²)
1	0.04	2.60	30.15	8.62	1.35	0.23	5.83
2	0.07	10.40	30.15	34.49	9.05	0.41	22.33
3	0.09	12.80	30.15	42.45	11.25	0.52	21.59
4	0.10	10.80	30.15	35.82	8.77	0.58	15.15
5	0.12	11.60	30.15	38.47	10.85	0.69	15.62

Grafik hubungan antara tegangan dan regangan membran khitosan berbagai konsentrasi terlihat seperti Gambar 1.

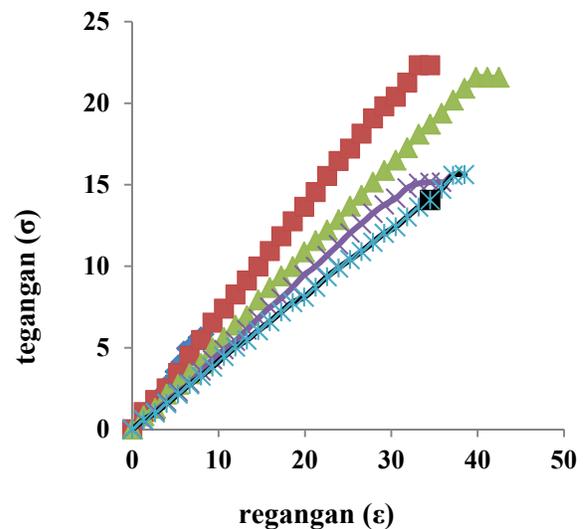
Penurunan kadar fosfat dalam larutan standar

Berdasarkan hasil uji statistik deskriptif ANOVA satu jalur, diketahui bahwa nilai signifikansi pada setiap unit uji berada dibawah taraf signifikansi $\alpha = 5\%$ ($p < 0,05$). Hal ini dapat diinterpretasikan bahwa hipotesis yang diajukan diterima, sehingga membran khitosan dari kulit udang dapat digunakan untuk menurunkan kadar fosfat dalam air limbah laundry. 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 laundry. Faktor lain yang mendukung dari sifat fisik membran yang dilakukan dengan uji tarik menunjukkan kekuatan tarik dan regangan maksimum terdapat pada membran khitosan 3%. Hasil perlakuan standar fosfat 10 ppm dengan membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit terlihat seperti pada Tabel 4.

Proses pengolahan air limbah laundry dengan membran khitosan

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

konsentrasi fosfat dalam air limbah laundry sebelum dan setelah perlakuan terdapat pada Tabel 5. Konsentrasi fosfat dalam air limbah laundry sebelum perlakuan 17.67 ppm, menurun secara perlahan-lahan sampai konsentrasi 0.46 ppm (turun sampai 97.40%) setelah 4 kali filtrasi secara bertingkat menggunakan membran khitosan 3% dan waktu kontak 60 menit.



Gambar 1. Grafik hubungan antara tegangan dan Regangan membran khitosan berbagai konsentrasi. Biru (1%), Merah (2%), Hijau (3%), Ungu (4%), dan Hitam (5%).

Tabel 4. Konsentrasi Standar Fosfat 10 ppm Sebelum dan Setelah Perlakuan

Permeat tingkat ke	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)	Persen (%) Penurunan Konsentrasi
Sebelum filtrasi	0.684	10.00	100
I	0.197	2.56	74.4
II	0.040	Tidak terdeteksi	Tidak terdeteksi

Tabel 5. Konsentrasi Fosfat dalam Air Limbah *Laundry* sebelum dan setelah Perlakuan

Permeat tingkat ke	Rata-rata Absorbansi	Rata-rata Konsentrasi (ppm)	Persen (%) Penurunan Konsentrasi
Sebelum filtrasi	1.105	17.667305	100.00
I	0.894	14.156054	19.86
II	0.690	10.761290	39.11
III	0.388	5.735708	67.52
IV	0.071	0.460511	97.40

Penurunan fosfat dalam jumlah yang sedikit oleh membran khitosan pada setiap tingkat penyaringan disebabkan air limbah *laundry* selain memiliki kandungan fosfat juga tercampur material lain seperti lemak yang terikat oleh gugus hidrofob dari detergen selama proses pencucian ataupun surfaktan penyusun detergen 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 [6] tidak berfungsi secara optimal mengikat fosfat yang terdapat pada air limbah *laundry*. Fosfat hanya sedikit yang tertahan pada proses filtrasi I dengan membran khitosan sehingga proses filtrasi dilanjutkan sampai kadar fosfat dalam air limbah laundry dapat turun menjadi 0.46 ppm yaitu setelah dilakukan filtrasi empat kali.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dan pembahasan maka simpulan dari penelitian ini adalah konsentrasi khitosan 3% merupakan konsentrasi optimum untuk membuat membran khitosan. Membran mampu menurunkan kadar fosfat total dalam air limbah *laundry* hingga 97.40% dalam waktu kontak 60 menit dan fluks terbaik membran yaitu membran khitosan 3% dengan fluks 5.45 L/m² jam secara optimal dapat menurunkan kadar fosfat total.

5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Bapak Ketua Program Magister Kimia Terapan beserta Bapak dan Ibu Dosen yang sudah membantu dalam proses menyelesaikan penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd edition., London, Kluwer Academic Publishers Netherlands.
- [2] Argin-Soysal, S. Kofinas P, Martin, L. 2007, *Effect of Complexation Condition on Xanthan-Chitosan Polyelectrolyte Complex Gel. Food Hydrocolloids*. 23: 202-209.
- [3] Kusumawati, N. 2009, *Pemanfaatan Limbah Kulit Udang sebagai Bahan Baku Pembuatan Membran Ultrafiltrasi*. Inotek, 13(2): 113-120
- [4] Rismana, E., 2000, *Langsing dan Sehat Lewat Limbah Perikanan*. Penelitian di P3 Teknologi Farmasi dan Medika Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, Jakarta.
- [5] Marganof, 2003, *Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, Tembaga) di Perairan* “Pengantar Falsafah Sains, Program Pascasarjana IPB.
- [6] Stuart, Barbara, 2003, *Infrared Spectroscopy : Fundamental and application*, Wiley, Chichester, UK.
- [7] 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.