

Perbandingan Daya Serap Membran Kitosan dan Membran Kitosan-Silika terhadap Penurunan Kadar Fosfat pada Limbah Detergen

D Erviana^{1*}, Mariyamah²

^{1,2}*Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Raden Fatah Palembang, Palembang 30126, Indonesia*

**e-mail: desti15erviana@gmail.com*

Abstrak. Air limbah detergen sering langsung dibuang ke saluran air (got), tanpa melalui proses pengolahan terlebih dahulu. Air limbah tersebut mengandung fosfat yang berasal dari bahan pembentuk detergen yaitu *Sodium Tripolyphosphate* (STPP). Hal tersebut dapat menyebabkan pencemaran lingkungan perairan. Kelebihan fosfat di perairan dapat menyebabkan tidak terkendalinya pertumbuhan alga (eutrofikasi). Salah satu upaya dalam mengatasi pencemaran tersebut adalah dengan melakukan proses penyaringan menggunakan membran. Membran merupakan lapisan yang mempunyai komponen aktif di dalamnya, sehingga dapat memisahkan dua fasa yang berbeda. Membran dapat dibuat menggunakan polimer. Salah satu polimer yang dapat digunakan dalam pembuatan membran adalah kitosan. Kitosan yang digunakan pada penelitian ini berasal dari cangkang kepiting. Sintesis membran pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa. Membran kitosan dapat dimodifikasi dengan silika untuk meningkatkan kinerjanya. Pada penelitian ini dilakukan perbandingan daya serap membran kitosan dan membran kitosan-silika terhadap penurunan kadar fosfat pada limbah detergen. Hasil yang didapatkan membran kitosan-silika dan membran kitosan memiliki nilai koefisien rejeksi terhadap fosfat berturut-turut 66% dan 65%. Berdasarkan nilai koefisien rejeksi tersebut dapat diketahui membran kitosan-silika memiliki daya serap yang lebih baik dalam menurunkan kadar fosfat pada limbah detergen, dibandingkan dengan membran kitosan.

Kata kunci: detergen; fosfat; kitosan; membran; silika

Abstract. Detergent wastewater is often directly discharged into drains (sewers), without going through a treatment process first. The wastewater contains phosphate from detergent-forming material, *Sodium Tripolyphosphate* (STPP). This can cause pollution in the aquatic environment. Excess phosphate in the water can cause algal growth is not controlled (eutrophication). One effort to overcome this pollution is to carry out a filtering process using a membrane. A membrane is a layer that has an active component in it, so it can separate two different phases. Membranes can be made using polymers. One of the polymers that can be used in making membranes is chitosan. Chitosan used in this study came from crab shells. Membrane synthesis in this study was carried out using the phase inversion method. Chitosan membrane can be modified with silica to improve its performance. In this study, the adsorption of chitosan and chitosan-silica membranes was compared to the reduction of phosphate levels in detergent waste. The results obtained chitosan-silica membrane and chitosan membrane have a value of rejection coefficient against phosphate 66% and 65%, respectively. Based on the value of the rejection coefficient, it can be seen that the chitosan-silica membrane has a better adsorption in reducing phosphate levels in detergent waste, compared to the chitosan membrane.

Keywords: chitosan; detergent; membrane; phosphate; silica

1. Pendahuluan

Detergen adalah produk yang banyak digunakan oleh masyarakat untuk mencuci pakaian [1]. Mencuci pakaian merupakan salah satu kegiatan yang sering dilakukan dalam kehidupan sehari-hari. Penggunaan detergen bertujuan untuk menghilangkan kotoran-kotoran yang menempel pada pakaian. Adapun komponen penyusun detergen yaitu surfaktan, *builder*, *filler* dan *additives*. Setiap komponen tersebut mempunyai peran spesifik dalam proses pencucian. Proses mencuci pakaian akan menghasilkan air buangan yang disebut dengan air limbah detergen.

Air limbah detergen sering langsung dibuang ke saluran air (got), tanpa melalui pengolahan terlebih dahulu [2]. Hal tersebut dapat membahayakan lingkungan sekitar, terutama lingkungan perairan. Surfaktan merupakan kelompok yang sangat penting dalam detergen, dan hampir semua detergen mengandung surfaktan [3]. Surfaktan merupakan salah satu penyebab air limbah detergen berbahaya bagi lingkungan perairan. Selain surfaktan, masalah yang timbul akibat pemakaian detergen berasal dari gugus pembentuknya (*builder*) [4]. Pembentuk (*builder*) merupakan unsur penting lainnya setelah surfaktan, karena kemampuannya menonaktifkan mineral kesadahan dalam air, sehingga detergen dapat bekerja secara optimal. Limbah detergen mengandung fosfat yang tinggi. Fosfat tersebut berasal dari *Sodium Tripolyphosphate* (STPP). STPP dalam detergen berfungsi sebagai pembentuk (*builder*) [5].

Menurut Peraturan Menteri Lingkungan Hidup (PERMENLH) RI No. 5 Tahun 2014, baku mutu air limbah bagi usaha dan/atau kegiatan industri detergen, batas maksimum untuk parameter fosfat (PO_4) adalah sebesar 2 ppm, dengan beban pencemaran paling tinggi sebesar 0,002 kg/ton [6]. Kelebihan fosfat di perairan menyebabkan tidak terkendalinya pertumbuhan alga (eutrofikasi). Hal tersebut menimbulkan efek samping yaitu menurunnya konsentrasi oksigen dalam badan air, sehingga menyebabkan kematian biota air. Oleh karena itu, diperlukan teknik pengolahan limbah cair detergen, agar tidak mencemari lingkungan. Salah satunya menggunakan membran.

Membran dapat diaplikasi untuk proses pemisahan, pemurnian dan pemekatan. Proses pemisahan dengan membran mempunyai berbagai keunggulan, jika dibandingkan dengan metode pemisahan konvensional. Keunggulan tersebut yaitu proses pemisahan dapat dilakukan secara kontinu, tidak memerlukan zat kimia tambahan, konsumsi energi rendah, dapat dilangsungkan pada temperatur rendah, sehingga dapat digunakan untuk pemisahan senyawa yang tidak tahan dengan temperatur tinggi, tidak membutuhkan kondisi yang ekstrim (pH dan temperatur), material membran bervariasi sehingga mudah diadaptasikan pemakaiannya dan mudah dikombinasikan dengan proses pemisahan lainnya [7].

Pemanfaatan polimer alam merupakan alternatif yang efisien dari segi biaya dan ketersediaan di alam, sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan membran. Salah satu polimer alam yang dapat digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan membran adalah kitosan. Kitosan memiliki sifat yang khas seperti bioaktifis, biodegradasi dan tidak beracun, sehingga membuatnya menjadi salah satu polimer yang sangat banyak kegunaannya untuk kemaslahatan umat manusia [8]. Kitosan merupakan kitin yang terdeasetilasi melalui proses reaksi kimia menggunakan basa Natrium Hidroksida [8], [9]. Kitin dapat dihasilkan dari limbah hasil laut, khususnya golongan udang, kepiting, ketam, dan kerang [10]. Kepiting merupakan salah satu komoditas ekspor unggulan Indonesia, yang berasal dari produksi perairan [11]. Berdasarkan data di Kementerian Kelautan dan Perikanan pada periode Januari-September 2018, ekspor produk kepiting-rajungan mencapai nilai USD 370,14 juta (10,50% dari total nilai ekspor perikanan Indonesia). Volume ekspor Kepiting – Rajungan, mencapai 21,57 ribu ton, atau setara dengan 2,69% dari total volume ekspor perikanan Indonesia, dan menyumbang devisa sebesar USD 280,82

juta. Sebagian besar kepiting diekspor dalam bentuk kepiting beku tanpa kepala dan kulit [12].

Kepiting mengandung kitin dengan presentase paling tinggi diantara bangsa-bangsa krustasea, insekta, cacing maupun fungi yaitu sekitar 70%. Secara umum, cangkang kepiting memiliki kandungan protein sebesar 15,60% - 23,90%, kalsium karbonat sebesar 53,70 – 78,40 % dan kitin sebesar 18,70% - 32,20% [13]. Kandungan tersebut ditentukan oleh jenis kepiting dan tempat hidup kepiting [11], [14]. Oleh karena itu, kitin dari cangkang kepiting dapat dimanfaatkan menjadi kitosan dan kitosan tersebut dapat dijadikan membran kitosan.

Membran kitosan memiliki ketahanan fisik yang kurang baik [15]. Oleh karena itu, diperlukan adanya modifikasi dengan material lain. Salah satu material pendukung yang dapat digunakan adalah silika. Silika merupakan pendukung yang ideal karena stabil pada kondisi asam, *nonswelling*, dapat meningkatkan permselektivitas membran, dan tahan terhadap panas [15], [16]. Berdasarkan potensi yang dimiliki kitosan dan silika, kedua material tersebut dapat disintesis menjadi membran yang dapat digunakan dalam proses filtrasi dan manfaat lainnya [16].

2. Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia, gelas ukur, labu ukur, corong kaca, *magnetic stirrer*, erlenmeyer, pipet tetes, corong *buchner*, termometer, kertas saring, blender, *hotplate*, neraca analitik, oven, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) BRUKER, *Scanning Electron Microscope* (SEM) BRUKER, Spektrofotometer UV-Vis. Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang kepiting, sampel air limbah detergen, Natrium Silika, HCl p.a *Merck*, NaOH p.a *Merck*, Asam Asetat *Glacial* p.a *merck*, dan aquades.

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Isolasi Kitin dari Serbuk Cangkang Kepiting

2.2.1.1 Preparasi Cangkang Kepiting

Cangkang kepiting yang didapatkan dari restoran di kota Palembang, dibersihkan menggunakan air mengalir. Kemudian direbus selama 15 menit. Cangkang kepiting yang telah direbus, dicuci kembali dengan air sampai bersih. Selanjutnya, cangkang kepiting yang telah bersih di oven selama 1 jam pada suhu 110 °C. Cangkang kepiting kemudian digiling dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Hasil yang lewat dari ayakan, akan digunakan untuk memperoleh kitin.

2.2.1.2 Proses Demineralisasi

Sebanyak 100 gram serbuk cangkang kepiting ditambahkan dengan larutan HCl 1,5 M dengan perbandingan serbuk cangkang kepiting dan HCl yaitu 1:15. Kemudian dipanaskan menggunakan *hotplate* pada suhu 70 °C selama 4 jam, dilakukan pengadukan dengan kecepatan 50 rpm, kemudian disaring. Padatan yang didapatkan, dicuci dengan aquades sampai pH netral. Selanjutnya, padatan di oven pada suhu 80 °C selama 24 jam. Serbuk cangkang kepiting yang telah di oven kemudian ditimbang.

2.2.1.3 Proses Deproteinasi

Serbuk cangkang kepiting hasil demineralisasi ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan serbuk cangkang kepiting dan NaOH yaitu 1:10. Kemudian dipanaskan menggunakan *hotplate* pada suhu 70°C selama 4 jam, dilakukan pengadukan dengan kecepatan 50 rpm, kemudian disaring. Padatan yang didapatkan, dicuci dengan aquades sampai pH netral. Selanjutnya, padatan di oven pada suhu 80 °C selama 24 jam.

Serbuk cangkang kepiting yang telah di oven kemudian ditimbang. Hasil yang didapatkan adalah serbuk kitin.

2.2.2 Proses Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Hasil yang didapatkan dari proses deproteinasi (kitin), dilanjutkan dengan proses deasetilasi yaitu dengan menambahkan larutan NaOH 60% dengan perbandingan serbuk kitin dan NaOH yaitu 1:20. Kemudian dipanaskan pada suhu 110 °C selama 4 jam, dilakukan pengadukan dengan kecepatan 50 rpm, kemudian disaring. Padatan yang didapatkan, dicuci dengan aquades sampai pH netral. Selanjutnya, padatan di oven pada suhu 80 °C selama 24 jam. Serbuk yang telah di oven kemudian ditimbang. Hasil yang didapatkan adalah serbuk kitosan. Kitosan yang didapatkan kemudian dianalisis menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan Derajat Deasetilasi kitosan.

2.2.3 Sintesis Membran

2.2.3.1 Sintesis Membran Kitosan

Sebanyak 1,5 gram kitosan dari cangkang kepiting dilarutkan dalam 50 mL asam asetat 1%. Campuran dihomogenkan dengan cara diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam, sehingga diperoleh larutan kitosan 3%. Larutan tersebut kemudian dituangkan ke dalam cetakan sebanyak 25 gram. Kemudian cetakan yang telah diisi kitosan, didiamkan selama 24 jam, selanjutnya dilakukan proses pengovenan pada suhu 60°C selama 5 jam. Membran yang telah dioven kemudian didiamkan selama 24 jam. Membran dilepaskan dari cetakkannya dengan cara direndam dalam larutan NaOH 4% selama ± 2 menit, selanjutnya direndam dengan aquades selama ± 5 menit. Kemudian membran dilepaskan dengan hati-hati dari cetakkannya. Membran yang dihasilkan di karakterisasi menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi dan struktur pori membran.

2.2.3.2 Sintesis Membran Kitosan-Silika

Sintesis membran kitosan-silika pada penelitian ini menggunakan perbandingan b/b kitosan-silika yaitu 1:0,5. Sebanyak 0,75 gram kitosan dimasukkan ke dalam gelas kimia, kemudian dilarutkan dalam 25 mL asam asetat 1%. Selanjutnya, di dalam gelas kimia dimasukkan 0,375 gram natrium silika dan dilarutkan dalam 12,5 mL asam asetat 1%. Kedua larutan tersebut kemudian dicampurkan. Campuran tersebut kemudian dihomogenkan dengan cara diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Campuran kitosan-silika kemudian dituangkan ke dalam cetakan sebanyak 25 gram. Kemudian cetakan yang telah diisi kitosan-silika, didiamkan selama 24 jam, selanjutnya dilakukan proses pengovenan pada suhu 60°C selama 5 jam. Membran yang telah dioven didiamkan selama 24 jam. Membran dilepaskan dari cetakkannya dengan cara direndam dalam larutan NaOH 4% selama selama ± 2 menit, kemudian direndam dengan aquades selama ± 5 menit. Membran dilepaskan dengan hati-hati dari cetakkannya. Membran yang dihasilkan di karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi dan struktur pori membran.

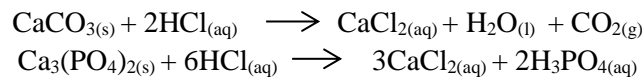
2.2.4 Proses Pengolahan Air Limbah Detergen menggunakan Membran

Sebanyak 25 mL air limbah detergen dilewatkan pada membran menggunakan metode *dead-end* dan dihitung waktu kontakannya. Hasil yang didapat kemudian ditampung, dan dianalisis kadar fosfatnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Selanjutnya dilakukan penentuan nilai koefisien rejeksi dan nilai fluks dari membran tersebut.

3. Hasil dan Pembahasan

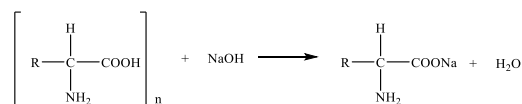
Proses Demineralisasi

Penelitian ini melakukan tahap demineralisasi terlebih dahulu, kemudian dilanjutkan dengan tahap deproteinasi. Isolasi kitin melalui tahap demineralisasi-deproteinasi menghasilkan rendemen yang lebih banyak, dibandingkan dengan tahap isolasi kitin melalui tahap deproteinasi- demineralisasi [17]. Hal tersebut dikarenakan mineral dapat membentuk *shield* (pelindung) yang keras pada cangkang kepiting. Umumnya mineral lebih keras dibandingkan protein, sehingga dengan menghilangkan mineral terlebih dahulu, tahap deproteinasi dapat berjalan lebih optimal. Penggunaan HCl pada proses demineralisasi dilakukan karena HCl memiliki kemampuan dalam mereduksi mineral-mineral (biasanya CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) yang ada di dalam cangkang kepiting. Larutan HCl dapat mendegradasi rantai kompleks mineral, akibatnya komponen mineral tersebut akan terpisah dari komponen lain [18]. Kandungan mineral yang besar dalam cangkang kepiting mengakibatkan terbentuknya gas Karbon Dioksida (CO_2). Gas tersebut terbentuk akibat cangkang kepiting direaksikan dengan HCl. Oleh karena itu, penambahan HCl dilakukan secara bertahap agar sampel tidak meluap. Adapun reaksi yang terjadi yaitu:



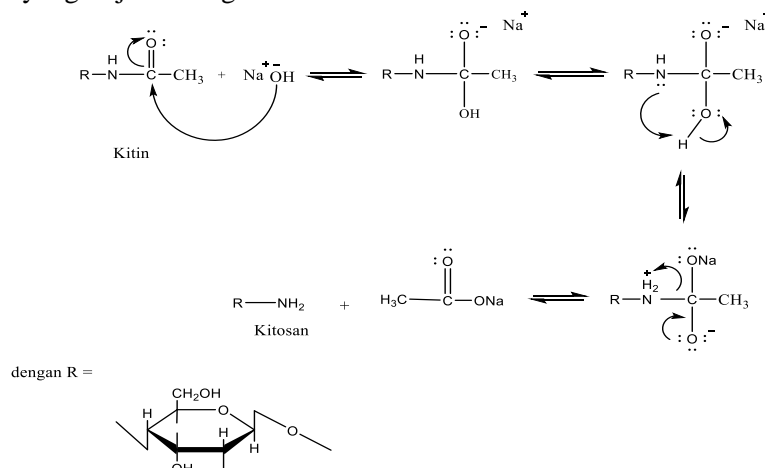
Proses Deproteinasi

Serbuk cangkang kepiting hasil demineralisasi, selanjutnya dilakukan proses deproteinasi. Proses deproteinasi merupakan proses penghilangan protein dari serbuk cangkang kepiting. Proses deproteinasi dilakukan untuk memutus ikatan antara protein dan kitin, dengan bantuan NaOH. Protein akan terlepas dan membentuk Na-proteinat yang larut [19]. Hasil yang didapatkan dari proses ini adalah kitin. Adapun reaksi yang terjadi sebagai berikut.



Proses Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan

Proses deasetilasi kitin pada penelitian ini menggunakan larutan basa. Hal tersebut dikarenakan reaksi deasetilasi dapat terjadi pada larutan basa dengan bantuan pemanasan. Reaksi yang terjadi sebagai berikut.



Mekanisme reaksi deasetilasi diawali dengan gugus karbon karbonil diserang oleh nukleofil OH. Akibatnya terjadi reaksi pemutusan ikatan rangkap (adisi) dan terbentuk produk antara. Produk antara yang terbentuk selanjutnya mengalami reaksi eliminasi, sehingga gugus asetil pada amida kitin lepas. Lepasnya gugus asetil membuat asetamida berubah menjadi amina. Pada akhir reaksi terbentuk produk utama kitosan dan produk samping berupa senyawa asetat [20], [21]. Adapun rendemen kitosan hasil isolasi yaitu sebesar 62,95%. Kitosan hasil isolasi dapat dilihat pada Gambar 1.

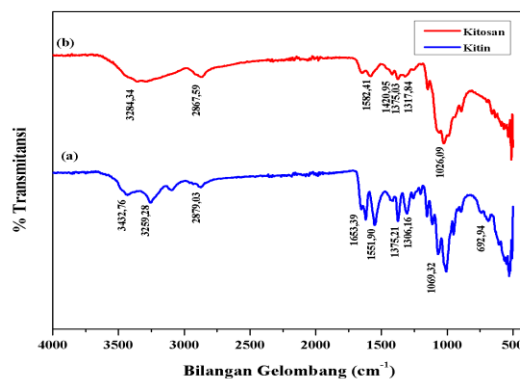


Gambar 1. Kitosan Hasil Isolasi

Analisis Gugus Fungsi Kitin dan Kitosan

Analisis gugus fungsi kitin dan kitosan dilakukan menggunakan instrumen FTIR. Berdasarkan spektrum FTIR kitin dari cangkang kepiting pada Gambar 2 (a), spektrum tersebut memperlihatkan pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang $3432,76\text{ cm}^{-1}$, $3259,28\text{ cm}^{-1}$, $2879,03\text{ cm}^{-1}$, $1653,39\text{ cm}^{-1}$, $1551,90\text{ cm}^{-1}$, $1375,21\text{ cm}^{-1}$, $1306,16\text{ cm}^{-1}$, $1069,32\text{ cm}^{-1}$, dan $692,94\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada bilangan gelombang $3432,76\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi OH. Serapan pada bilangan gelombang $3259,28\text{ cm}^{-1}$ (tajam) menunjukkan vibrasi ulur N-H yang menunjukkan gugus amida sekunder. Serapan lainnya yaitu pada $2879,03\text{ cm}^{-1}$ merupakan uluran C-H alifatik [17]. Karakteristik pita serapan dari spektrum kitin muncul pada bilangan gelombang $1653,39\text{ cm}^{-1}$ (lemah) yang menunjukkan vibrasi ulur C=O [22]. Salah satu serapan karakteristik untuk senyawa kitin yaitu adanya serapan peregangan lemah pada daerah 1650 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus C=O pada ikatan -NHCOCH_3 [23].

Vibrasi tekuk N-H muncul pada bilangan gelombang $1551,90\text{ cm}^{-1}$, sedangkan serapan CH_3 dari kitin muncul pada bilangan gelombang $1375,21\text{ cm}^{-1}$ [17], [24]. Selain itu, karakteristik lainnya dari kitin adalah pita serapan pada bilangan gelombang $1306,16\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi peregangan ikatan C–N. Salah satu serapan karakteristik untuk senyawa kitin adalah adanya serapan peregangan pada daerah 1310 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus C–N pada ikatan -NHCOCH_3 [23]. Adanya serapan pada bilangan gelombang $1069,32\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi C-O-C dalam cincin kitin, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang $692,94\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi kibasan N-H.



Gambar 2. Spektrum FTIR (a) Kitin (b) Kitosan Hasil Isolasi

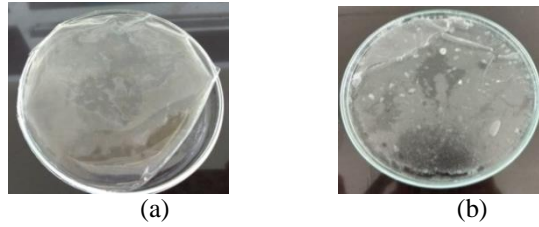
Adapun berdasarkan spektrum FTIR kitosan pada gambar (b) hasil isolasi menunjukkan adanya pita serapan pada bilangan gelombang $3284,34\text{ cm}^{-1}$, $2867,59\text{ cm}^{-1}$, $1582,41\text{ cm}^{-1}$, $1420,95\text{ cm}^{-1}$, $1375,03\text{ cm}^{-1}$, $1317,84\text{ cm}^{-1}$, dan $1026,09\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada bilangan gelombang $3284,34\text{ cm}^{-1}$ sebagai hasil dari vibrasi ulur gugus -OH. Lebarnya serapan dan pergeseran bilangan gelombang gugus -OH ini disebabkan adanya tumpang tindih dengan gugus N-H dari amina. Pita serapan pada bilangan gelombang $2867,59\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur C-H pada $-\text{CH}_2-$ alifatik, yang diperkuat dengan munculnya serapan vibrasi tekuk $-\text{CH}_2-$ pada bilangan gelombang $1420,95\text{ cm}^{-1}$. Selain itu, pita serapan juga muncul pada bilangan gelombang $1582,41\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk N-H dari amina primer (NH_2). Pita serapan tekuk $-\text{CH}_3$ pada bilangan gelombang $1380,9\text{ cm}^{-1}$ masih muncul, tetapi dengan intensitas yang lebih lemah. Hal tersebut menunjukkan hilangnya sebagian besar gugus metil ($-\text{CH}_3$) akibat proses deasetilasi. Vibrasi ulur C-N teridentifikasi pada bilangan gelombang $1317,84\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas lemah. Hal tersebut menunjukkan masih adanya sedikit gugus $-\text{NHCOCCH}_3$. Vibrasi ulur C-O ikatan teridentifikasi pada bilangan gelombang $1026,09\text{ cm}^{-1}$, vibrasi C-O dapat terjadi dari ikatan C-O-C atau C-O-H. Derajat deasetilasi kitosan yang diperoleh dari hasil isolasi adalah sebesar 65,64%. Hal tersebut menunjukkan bahwa kitin belum sempurna terdeasetilasi menjadi kitosan.

Sintesis Membran Kitosan dan Membran Kitosan-Silika

Penelitian ini menggunakan larutan kitosan 3% untuk membuat membran kitosan dan membran kitosan-silika. Hal tersebut merujuk pada penelitian yang telah dilakukan oleh Ramadhanur dan Alvika, 2015, mengenai pengaruh variasi konsentrasi kitosan terhadap membran kitosan. Membran dengan konsentrasi kitosan 3% memberikan daya filtrasi yang paling baik dalam menurunkan kadar fosfat. Menurut Kusumawati dan Septiani, 2012, membran kitosan 3% memiliki nilai koefisien rejeksi yang lebih tinggi daripada membran kitosan 1% dan 2%. Hal tersebut dikarenakan membran kitosan 3% memiliki ukuran pori yang lebih kecil, sehingga semakin banyak molekul dari zat sampel yang dapat ditahan dan dapat meningkatkan nilai koefisien rejeksi membran.

Selanjutnya, larutan kitosan dan kitosan-silika yang telah homogen dituangkan ke dalam cawan petri dan didiamkan selama 24 jam. Proses pendiaman dilakukan untuk menghilangkan gelembung-gelembung udara yang terdapat di dalam larutan. Jika gelembung udara tersebut terdapat dalam larutan, maka akan mengganggu proses pencetakan membran. Gelembung udara tersebut akan mengakibatkan terbentuknya lubang pada membran dan dapat menutupi pori membran [7]. Setelah proses pendiaman, membran dikeringkan dengan cara dioven pada suhu 60°C selama 5 jam. Kemudian membran kitosan dan membran kitosan-silika yang telah kering didiamkan selama 24 jam, sebelum direndam di dalam larutan NaOH. Hal tersebut dikarenakan apabila langsung dilakukan proses perendaman, membran menjadi menggelembung, mengkerut, rusak dan hancur [25].

Membran kitosan dan membran kitosan-silika dilepaskan dari cetakan dengan cara merendamnya dalam larutan NaOH 4%. Larutan NaOH berfungsi sebagai larutan non-pelarut pada proses pelepasan membran dalam cetakan. Larutan tersebut akan berdifusi ke bagian bawah membran yang berhimpit dengan kaca, sehingga membran terdorong ke atas dan terlepas dari cetakan [25]. Selanjutnya membran dicuci menggunakan aquades dan dilepaskan dengan hati-hati. Pencucian tersebut bertujuan untuk menetralkan membran. Membran kitosan yang berhasil di sintesis, dapat dilihat pada Gambar 3 dibawah ini.



Gambar 3. Membran (a) Kitosan (b) Kitosan-Silika

Analisis Morfologi dan Komposisi Membran

Analisis morfologi membran dilakukan dengan menggunakan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM). Berdasarkan hasil yang didapatkan pada Gambar 4 menunjukkan bahwa membran kitosan memiliki pori yang sangat sedikit, sedangkan membran kitosan-silika memiliki pori yang lebih banyak. Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Setyaningrum (2013) bahwa penambahan silika pada membran kitosan dapat membuat membran kitosan memiliki pori yang lebih banyak dibandingkan tanpa penambahan silika.



Gambar 4. Hasil SEM (a) Membran Kitosan (b) Membran Kitosan-Silika Perbesaran 1000x

Berdasarkan analisis menggunakan SEM, membran kitosan hasil sintesis memiliki diameter pori sebesar $7,88 \mu\text{m}$, sedangkan membran kitosan-silika memiliki diameter pori sebesar $6,49 \mu\text{m} - 10,12 \mu\text{m}$. Berdasarkan ukuran diameter pori tersebut, membran yang dihasilkan pada penelitian ini dapat dikategorikan sebagai membran mikrofiltrasi. Membran mikrofiltrasi merupakan membran yang memiliki ukuran diameter pori antara $0,05 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$. [2], [28].

Selain analisis morfologi, membran hasil sintesis dikarakterisasi komposisi unsur yang ada pada membran tersebut menggunakan analisis *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). Hasil analisis EDS menunjukkan membran kitosan memiliki komposisi unsur C, O, dan N, sedangkan pada membran kitosan-silika mengandung unsur C, O, dan Si. Hal tersebut menunjukkan bahwa membran kitosan telah bereaksi dengan silika yang ditambahkan. Adapun persen massa komposisi membran dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 4.1. Komposisi Unsur Membran

Membran \ Unsur	Kitosan	Kitosan-Silika
Karbon (C)	48,35%	54,71%
Oksigen (O)	41,96%	43,53%
Nitrogen (N)	9,69%	-
Silika (Si)	-	1,76%

Permeabilitas Membran Kitosan dan Membran Kitosan-Silika

Permeabilitas membran merupakan kemampuan suatu membran untuk meloloskan suatu spesi yang melaluinya [29]. Permeabilitas suatu membran dinyatakan dalam laju alir (*fluks*). Nilai *fluks* menyatakan jumlah permeat yang dapat dilewatkan membran tiap satuan luas per satuan waktu [30].

Nilai *fluks* yang didapatkan menunjukkan bahwa, *fluks* membran kitosan lebih besar dibandingkan *fluks* membran kitosan-silika yaitu berturut-turut 32,19 L/ m².Jam dan 29,85 L/ m².Jam. Berdasarkan nilai *fluks* kedua membran tersebut, dapat diketahui bahwa membran kitosan memiliki permeabilitas yang lebih besar dibandingkan membran kitosan-silika.

Permselektivitas Membran Kitosan dan Membran Kitosan-Silika

Permselektivitas membran merupakan kemampuan suatu membran untuk menahan atau melewatkan suatu partikel. Parameter yang digunakan dalam menggambarkan selektivitas membran adalah koefisien rejeksi (R). Semakin besar nilai koefisien rejeksi dari suatu membran, maka semakin selektif membran tersebut dalam menahan atau melewatkan partikel dalam larutan umpan [31].

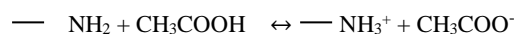
Pengaplikasian membran kitosan dan membran kitosan-silika pada penelitian ini berfokus pada kadar fosfat yang ada di dalam limbah detergen. Oleh karena itu, permselektivitas dari kedua membran hasil sintesis berfokus pada kadar fosfat dalam limbah detergen.

Tabel 2. Hasil Analisis Kadar Fosfat

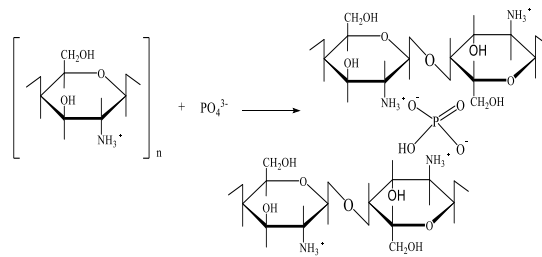
No.	Membran	Kadar Fosfat (mg/L)	
		Sebelum	Sesudah
1.	Kitosan	1,53	0,53
2.	Kitosan-Silika	1,53	0,52

Berdasarkan Tabel 2, kadar fosfat air limbah detergen sebelum dilewatkan membran sebesar 1,53 mg/L. Kadar fosfat pada air limbah detergen mengalami penurunan setelah dilewatkan pada membran. Membran kitosan dapat menurunkan kadar fosfat menjadi 0,53 mg/L, sedangkan membran kitosan-silika dapat menurunkan kadar fosfat sebesar 0,52 mg/L. Nilai koefisien rejeksi yang didapatkan menunjukkan bahwa membran kitosan memiliki koefisien rejeksi sebesar 65%, sedangkan membran kitosan-silika memiliki koefisien rejeksi sebesar 66%. Oleh karena itu, dapat diketahui bahwa membran kitosan-silika memiliki selektivitas yang lebih baik dibandingkan membran kitosan. Kecilnya perbedaan persentase penurunan kadar fosfat kemungkinan terjadi karena sedikitnya silika yang ditambahkan pada membran kitosan.

Penurunan kadar fosfat setelah dilewatkan pada membran kitosan terjadi karena adanya reaksi antara gugus aktif kitosan dengan anion fosfat. Kitosan merupakan polimer kationik alami yang memiliki gugus fungsi amino (-NH₂). Ketika kitosan dilarutkan dalam suasana asam, kitosan akan terprotonasi. Terprotonasinya kitosan menyebabkan gugus aminonya berubah menjadi NH₃⁺ [32], [33]. Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 4.3 berikut [15].



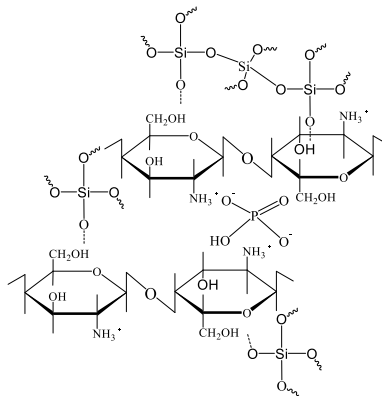
Oleh karena itu, gugus aktif NH₃⁺ dari kitosan yang bermuatan positif akan bereaksi dengan anion fosfat (PO₄³⁻). Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 5 [34].



Gambar 5. Reaksi Kitosan dan Fosfat

Adapun penambahan silika pada membran kitosan mampu meningkatkan nilai koefisien rejeksi dari membran. Penambahan silika akan membentuk pori-pori pada membran. Hal tersebut terkonfirmasi melalui hasil analisis menggunakan instrumen *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Pori yang terbentuk pada membran terjadi akibat adanya ikatan silika dengan oksigen antarmolekul, sehingga membentuk rantai panjang SiO_2 dan ikatan antara silika dengan oksigen pada gugus $-\text{OH}$ [27]. Oleh karena itu, dengan adanya pori-pori dan gugus aktif dari kitosan maka akan semakin banyak molekul fosfat yang akan terserap dalam membran. Adapun reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 6 dibawah ini [35].



Gambar 6. Reaksi Kitosan-Silika dan Fosfat

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa membran kitosan-silika memiliki daya serap yang lebih baik dibandingkan dengan membran kitosan dalam menurunkan kadar fosfat pada limbah detergen. Membran kitosan-silika memiliki selektivitas yang baik terhadap fosfat dibandingkan membran kitosan. Adapun nilai koefisien rejeksi membran kitosan-silika adalah 66%, sedangkan nilai koefisien rejeksi membran kitosan adalah 65%.

Daftar Pustaka

- [1] A. A. Rahman and G. S. Lelono, "Pemanfaatan Minyak Goreng Bekas Menjadi Detergen Alami melalui Kombinasi Reaksi Trans esterifikasi dan Sulfonasi," *J. Teknol. Kim. dan Ind.*, vol. 2, no. 2, pp. 84–90, 2013.
- [2] S. Ramadhanur and A. M. Sari, "Pengaruh Konsentrasi Khitosan dan Waktu Filtrasi Membran Khitosan terhadap Penurunan Kadar Fosfat dalam Limbah Deterjen," *Konversi*, vol. 4, no. 1, pp. 40–52, 2015.
- [3] D. Argita and S. Mangkoedihardjo, "Fitoremediasi Tanah Inceptisols Tercemar Limbah Laundry dengan Tanaman Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.)," *J. Purifikasi*, vol. 16, no. 1, pp. 33–43, 2016.

- [4] H. Sisyanreswari, W. Oktiawan, and A. Rezagama, "Penurunan TSS, COD, dan Fosfat pada Limbah *Laundry* Menggunakan Koagulan Tawas dan Media Zeolit," *J. Tek. Lingkung.*, vol. 3, no. 4, 2014.
- [5] S. W. Astuti and M. S. Sinaga, "Pengolahan Limbah *Laundry* Menggunakan Metode *Biosand* Filter untuk Mendegradasi Fosfat," *J. Tek. Kim.*, vol. 4, no. 2, 2015.
- [6] Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia, *Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah*, No. 5. Jakarta: Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia, 2014.
- [7] N. Kusumawati and S. Tania, "Pembuatan dan Uji Kemampuan Membran Kitosan sebagai Membran Ultrafiltrasi untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B," *Molekul*, vol. 7, no. 1, pp. 43–52, 2012.
- [8] M. Siregar, "Pengaruh Berat Molekul Kitosan Nanopartikel untuk Menurunkan Kadar Logam Besi (Fe) dan Zat Warna pada Limbah Industri Tekstil *Jeans*," Universitas Sumatera Utara, 2009.
- [9] F. W. Mahatmanti, W. Sugiyono, and W. Sunarto, "Sintesis Kitosan dan Pemanfaatannya sebagai Anti Mikrobial Ikan Segar," *J. Sains dan Teknol.*, vol. 8, no. 2, pp. 101–111, 2010.
- [10] R. S. Sulistiyoningrum, J. Suprijanto, and A. Sabdono, "Aktivitas Anti Bakteri Kitosan dari Cangkang Kerang Simping pada Kondisi Lingkungan yang Berbeda: Kajian Pemanfaatan Limbah Kerang Simping (*Amusium* sp.)," *J. Mar. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 111–117, 2013.
- [11] N. Asni, M. A. Saadilah, and D. Saleh, "Optimalisasi Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting sebagai Adsorben Logam Berat Pb (II)," *Spektra J. Fis. dan Apl.*, vol. 15, no. 1, pp. 18–25, 2014.
- [12] S. Mashitah, S. Daud, and J. Asmura, "Penyisihan Kadar Fosfat pada Limbah Cair *Laundry* Menggunakan Biokoagulan Cangkang Kepiting (*Brachyura*)," *Jom FTEKNIK*, vol. 4, no. 2, pp. 1–6, 2017.
- [13] E. Trisnawati, D. Andesti, and A. Saleh, "Pembuatan Kitosan dari Limbah Cangkang Kepiting sebagai Bahan Pengawet Buah Duku dengan Variasi Lama Pengawetan," *J. Tek. Kim.*, vol. 19, no. 2, pp. 17–26, 2013.
- [14] R. S. J. Anti, Drastinawati, and S. R. Yenti, "Adsorpsi Tembaga (Cu(II)) Menggunakan Limbah Cangkang Kepiting," *Jom FTEKNIK*, vol. 5, no. 2, pp. 1–6, 2018.
- [15] E. Noralia and D. K. Maharani, "Filtrasi Ion Logam Cr⁶⁺ dengan Membran Komposit Kitosan Silika," *J. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 24–28, 2013.
- [16] S. Muljani, K. A. Kusuma, L. Nofitasari, A. R. Amalia, and N. Hapsari, "Sintesis Membran Kitosan Silika dari *Geothermal Sludge*," *J. Tek. Kim.*, vol. 13, no. 1, pp. 22–26, 2018.
- [17] N. M. Puspawati and I. N. Simpen, "Optimasi Deasetilasi Khitin dari Kulit Udang dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran *Seafood* Menjadi Khitosan Melalui Variasi Konsentrasi NaOH," *J. Kim.*, vol. 4, no. 1, pp. 79–90, 2010.
- [18] E. Martati, T. Susanto, Yuniarta, and Z. Efendi, "Optimasi Proses Demineralisasi Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*) Kajian Suhu dan Waktu Demineralisasi," *J. Tek. Pert.*, vol. 3, no. 2, pp. 128–135, 2002.
- [19] F. M. A. Nduru, Drastinawati, and Silvia Reni Yenti, "Isolasi Kitin dari Limbah Cangkang Kepiting (*Scylla* Sp) dengan Variasi Pelarut pada Proses *Bleaching*," *Jom FTEKNIK*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2018.
- [20] M. Azhar, J. Efendi, E. Syofyeni, R. M. Lesi, and S. Novalina, "Pengaruh Konsentrasi NaOH dan KOH terhadap Derajat Deasetilasi Kitin dari Limbah Kulit Udang," *EKSAKTA*, vol. 1, no. XI, pp. 1–8, 2010.

- [21] D. Permana, "Sintesis dan Karakterisasi Membran Kompleks Komposit Kitosan-Asam Fosfat/ Monmorilonit Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC," Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2015.
- [22] E. J. Dompeipen, "Isolasi dan Identifikasi Kitin dan Kitosan dari Kulit Udang Windu (*Penaeus monodon*) dengan Spektroskopi Inframerah," *Maj. BIAM*, vol. 13, no. 1, pp. 31–41, 2017.
- [23] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seventh Ed. New York: State University of New York., 1986.
- [24] A. T. Paulino, J. I. Simionato, J. C. Garcia, and J. Nozaki, "Characterization of Chitosan and Chitin Produced from Silkworm Crystals," *Elsevier Carbohydrat Polym.*, vol. 64, pp. 98–103, 2006.
- [25] Y. Novi, T. A. Zaharah, and L. Destiarti, "Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Kaolin," *JKK*, vol. 5, no. 4, pp. 47–56, 2016.
- [26] Susanto and R. Prasdiantika, "Pengaruh Rute Sintesis terhadap Keefektifan Pengikatan Gugus PDETA pada Sintesis $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PDETA}$," *J. TEKNOSAINS*, vol. 8, no. 1, pp. 39–47, 2018.
- [27] D. Setyaningrum, E. B. Susatyo, and M. Alauhdin, "Sintesis Membran Kitosan-Silika Abu Sekam Padi untuk Filtrasi Ion Cd^{2+} dan Cu^{2+} ," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 75–80, 2014.
- [28] M. Lindu, T. Puspitasari, and D. A. Reinfani, "Sintesis dan Uji Kemampuan Membran Mikrofiltrasi Selulosa Asetat dari *Nata De Coco* untuk Penyisihan Kekeruhan pada Air Artifisial," *J. Sains Mater. Indones.*, vol. 12, no. 3, pp. 153–158, 2011.
- [29] R. Apriani, T. Rohman, and K. Mustikasari, "Sintesis dan Karakterisasi Membran Selulosa Asetat dari Tandan Kosong Kelapa Sawit," *J. Ris. Ind. Has. Hutan*, vol. 9, no. 2, pp. 91–98, 2017.
- [30] F. Zulfi, K. Dahlan, and P. Sugita, "Karakteristik Fluks Membran dalam Proses Filtrasi Limbah Cair Industri Pelapisan Logam," *J. Biofisika*, vol. 10, no. 1, pp. 19–29, 2014.
- [31] R. N. Pritamawati, Nurlina, and A. Shofiyani, "Penentuan Permeabilitas Ion $\text{Cd}(\text{II})$ pada Membran Komposit Kitosan-Zeolit," *J. Kim. Khatulistiwa*, vol. 7, no. 3, pp. 56–65, 2018.
- [32] B. A. Junisu, E. Handayani, B. Ismuyanto, A. S. D. S. N. Hidayati, and N. F. Himma, "Pengaruh Penambahan Kitosan terhadap Efektivitas Proses Koagulasi Menggunakan Besi (III) Klorida Heksahidrat," *J. Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan*, vol. 1, no. 2, pp. 63–69, 2017.
- [33] M. F. J. D. P. Tanasale, A. Killay, and M. S. Laratmase, "Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena," *J. Natur Indones.*, vol. 14, no. 2, pp. 165–171, 2012.
- [34] A. Rajeswari, A. Amalraj, and A. Pius, "Removal of Phosphate Using Chitosan-Polymer Composites," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 2331–2341, 2015.
- [35] J. N. Naat, T. Lapailaka, A. Sabarudin, and R. T. Tjahjanto, "Synthesis and Characterization of Chitosan- Silica Hybrid Adsorbent from The Extraction of Timor-East Nusa Tenggara Island Silica and Its Application to Adsorption of Copper(II) Ion," *RASAYAN J.Chem*, vol. 11, no. 4, pp. 1467–1476, 2018.