



Sintesis Membran Kitosan dengan *Crosslinker* Kalium Persulfat untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B

Reka Arumi Anwar^{*}, Sekar Kinanti Putri, Endang Sulistyawati

Program Studi Teknik Kimia, FTI, UPN "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK 104 (Lingkar Utara), Condongcatur, Yogyakarta – 55283

^{*}E-mail : rekaarumi@gmail.com

Abstract

Chitosan membrane is a semipermeable porous medium that can separate particles of molecular size in a solution system by filtration and adsorption. Adsorption occurs because chitosan has an amino group (NH_3^+), so it can adsorb negative ions. Membrane performance can be improved by adding crosslinker potassium persulfate. The test material is Rhodamine B because it has chlorine ion (Cl^-) so it can bind to NH_3^+ on the chitosan membrane. The membrane made by dissolving chitosan powder into 200 mL of 1% acetic acid, then added potassium persulfate with mass variations. Adsorption of Rhodamine B is carried out with a time variation. The relatively good mechanical properties of the membrane can be seen from the results of the Screw Test Stand with stress value 1.9726 MPa and strain value 2.78%. The performance was relatively good obtained on 0.25 grams of potassium persulfate in 4 grams of chitosan with 75 minutes of adsorption time and was able to reduce the concentration of Rhodamine B from 2.8864 ppm to 1.7477 ppm. The morphological properties shown with the pore size 0.20 μm -1.00 μm and it is classified as ultrafiltration membrane so it can hold Rhodamine B particles with diameter 10 μm .

Keywords: potassium persulfate, chitosan, membrane, Rhodamine B

Pendahuluan

Kitosan adalah senyawa yang diperoleh dari deasetilasi kitin dengan rumus molekul $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$. Membran kitosan merupakan suatu media berpori, berbentuk film tipis, bersifat *semipermeable* yang berfungsi untuk memisahkan partikel dengan ukuran molekuler (spesi) dan dapat bekerja secara adsorpsi sekaligus filtrasi. Adsorpsi dapat terjadi karena dalam suasana asam kitosan memiliki gugus (NH_3^+) yang dapat berikatan dengan ion negatif. Filtrasi dapat terjadi karena pori-pori membran kitosan kemungkinan tidak sama dengan diameter partikel yang melaluinya. Sedangkan kapasitas jerap membran dapat ditingkatkan dengan penambahan *crosslinker*.

Penelitian sintesis membran kitosan telah banyak dilakukan, namun belum digunakan *crosslinker*. Nina Kusumawati (2012) telah melakukan penelitian penggunaan membran kitosan untuk menurunkan kadar Rhodamin B dengan hasil membran yang optimum menggunakan konsentrasi kitosan 1%. Penelitian serupa dilakukan oleh Ni Putu Sri Ayuni, dkk (2015) untuk mengetahui pH dan waktu kontak yang optimum pada membran untuk mengadsorpsi Rhodamin B dengan hasil paling efektif yaitu pada pH 4 dengan waktu kontak 30 menit menghasilkan penyerapan Rhodamin B sebesar 7,37%.

Pada penelitian ini, kitosan dimodifikasi dalam bentuk membran dan ditambahkan *crosslinker* Kalium persulfat (KPS) untuk meningkatkan kapasitas jerap membran. *Kalium persulfate* dipilih karena sifatnya yang hanya sedikit higroskopis, serta mudah dan aman untuk ditangani. *Kalium persulfate* memiliki ion sulfat radikal yang dapat menyerang ikatan kitosan rantai panjang. Seiring dengan tumbukan antara kitosan dengan ion sulfat radikal maka kitosan akan terdegradasi menjadi kitosan rantai pendek dan membentuk jembatan sulfat antar kitosan rantai pendek, sehingga menghasilkan polimer kitosan-KPS yang relatif baik dalam menjerap Rhodamin B sebagai bahan uji.

Rhodamin B digunakan sebagai bahan uji karena memiliki ion Cl^- sehingga dapat berikatan dengan NH_3^+ pada membran kitosan. Rhodamin B merupakan salah satu pewarna sintesis yang banyak digunakan dalam industri batik, namun menurut Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No.239/Men.Kes/Per/V/85 menyatakan Rhodamin B dengan nomor indeks warna 45170 merupakan zat warna yang berbahaya. Rhodamin B memiliki ion klorin (Cl^-) yang menyebabkan terjadinya efek toksik



terhadap lingkungan sehingga limbahnya perlu diberi perlakuan terlebih dahulu sebelum dibuang. Salah satu metode pemisahan yang dapat digunakan adalah filtrasi dan adsorpsi menggunakan membran kitosan.

Metode Penelitian

Bahan yang digunakan adalah kitosan, KPS (Kalium persulfat), dan CH_3COOH diperoleh dari CV. Chemix. Serbuk Rhodamin B diperoleh dari Toko Sari Warna. Bahan tambahan berupa NaOH dan aquadest diperoleh dari CV. Progo Mulyo.

Sintesis Membran Kitosan Termodifikasi

Serbuk kitosan sebanyak 4 gram dilarutkan ke dalam 200 ml asam asetat 1% lalu diaduk hingga larutan homogen. Selanjutnya menambahkan kalium persulfat sebanyak 0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 gram ke dalam campuran. Kemudian mengecek pH larutan agar 4. Larutan didiamkan terlebih dahulu selama 24 jam pada suhu kamar untuk menghilangkan gelembung O_2 . Larutan dicetak ke dalam cawan petri yang berdiameter 9 cm sebanyak 25 ml lalu dikeringkan dengan sinar matahari. Selanjutnya dilakukan proses pelepasan membran dengan menambahkan NaOH 1% sebanyak 5 ml. Membran yang terkelupas dicuci dengan aquadest untuk menghilangkan NaOH. Hasil membran diuji sifat mekaniknya menggunakan *Screw Test Stand* dan sifat morfologinya menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)*.

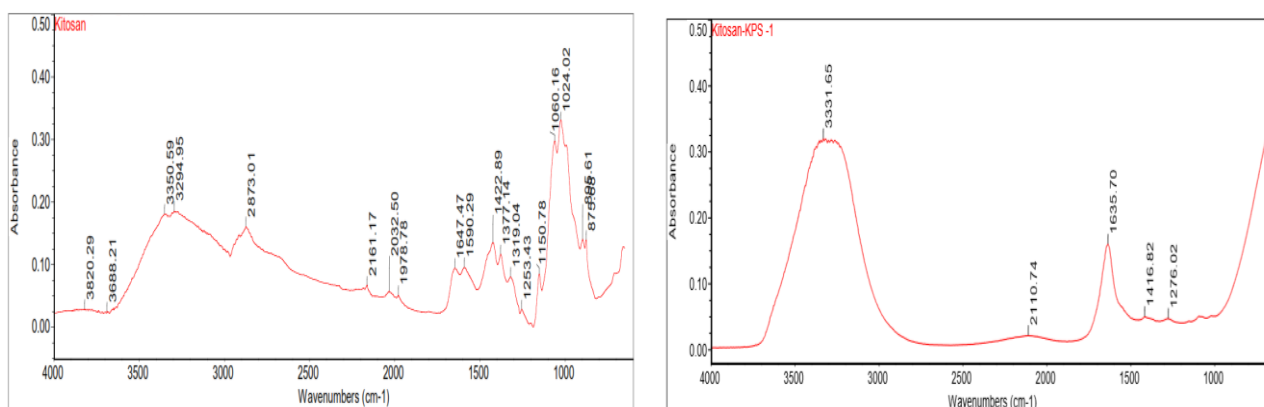
Proses Adsorpsi dan Filtrasi

Proses adsorpsi dan filtrasi dilakukan dengan cara melewati larutan Rhodamin B ke dalam membran kitosan diletakkan dalam corong buchner. Permeat yang telah diperoleh setiap 15 menit (15, 30, 45, 60 75, 90 menit) dianalisis dengan dengan spektrofotometer UV-Vis ($\lambda = 554 \text{ nm}$) untuk mengetahui penurunan konsentrasi Rhodamin B.

Hasil dan Pembahasan

Uji Analisa Serbuk Kitosan dan Kitosan-KPS

Hasil analisa serbuk kitosan dengan menggunakan FT-IR dapat ditunjukkan pada gambar berikut:

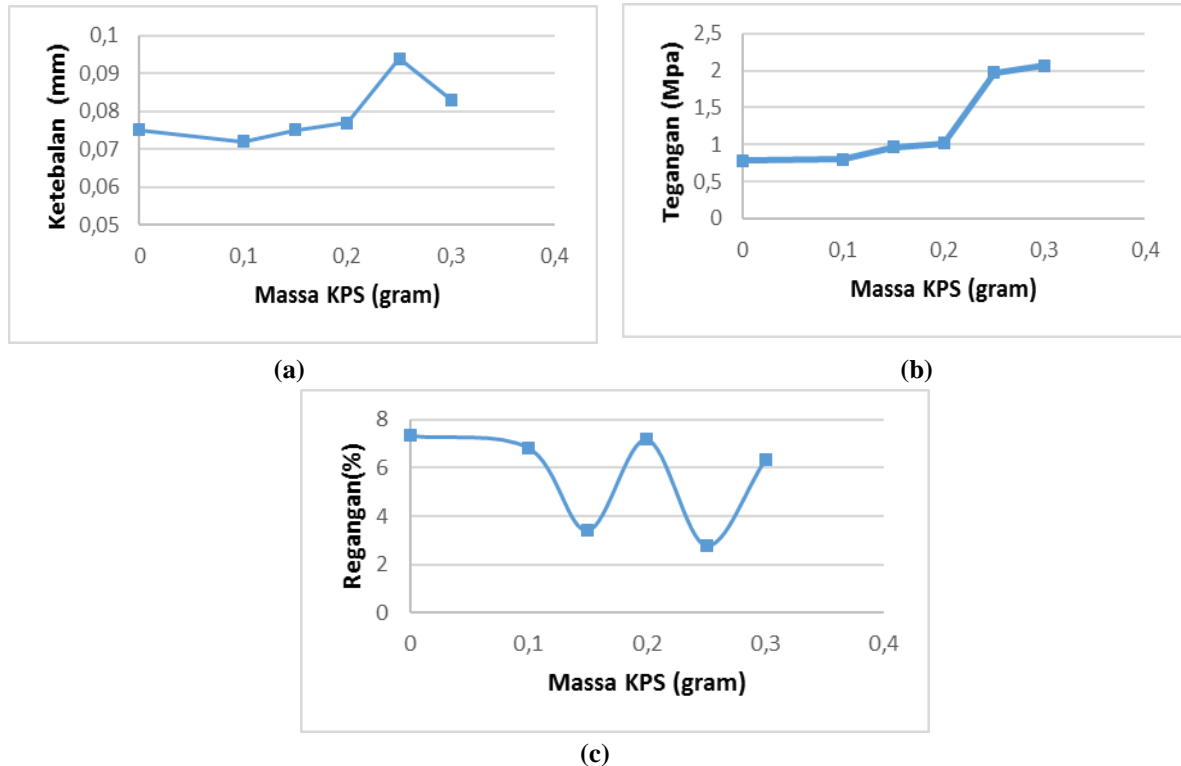


(a) (b)
Gambar 1. Spektrum FT-IR (a) Serbuk Kitosan (b) Kitosan termodifikasi KPS

Kitosan dapat diketahui dengan adanya gugus OH dan gugus NH_2 . Pada gambar 1 menunjukkan kitosan memiliki puncak yang relatif banyak. Berdasarkan gambar 1(a) diketahui bahwa gugus (OH) ditunjukkan pada bilangan gelombang 3350 cm^{-1} , gugus (NH_2) ditunjukkan pada bilangan gelombang 1590 cm^{-1} dan gugus amida ditunjukkan pada bilangan gelombang 1647 cm^{-1} . Gambar 1(b) menunjukkan spektrum kitosan yang telah dimodifikasi dengan *crosslinker* kalium persulfat yang memiliki puncak yang lebih sedikit akibat reaksi polimerisasi. Ditemukan pergeseran gugus alkohol dari bilangan gelombang 3350 cm^{-1} menjadi 3331 cm^{-1} dan gugus amida (RCONH_2) dari bilangan gelombang 1647 cm^{-1} menjadi 1635 cm^{-1} . Selain itu tidak ditemukan gugus amina pada bilangan gelombang 1590 cm^{-1} melainkan menunjukkan gugus nitro sulfat pada bilangan gelombang 1416 cm^{-1} . Hal ini membuktikan adanya ikatan ionik antara kation amina dari kitosan dengan anion sulfat dari *crosslinker*.

Pengaruh Massa KPS terhadap Sifat Mekanik Membran Kitosan Termodifikasi KPS

Sifat mekanik membran yang berupa ketebalan, tegangan, dan regangan dapat diketahui dengan melakukan uji *Screw Test Stand*. Dengan demikian dapat diketahui kekuatan membran terhadap gaya dari luar yang dapat merusak membran, ditinjau dari nilai tegangan dan regangan pada saat putus.



Gambar 2. Pengaruh massa KPS terhadap sifat mekanik membran kitosan termodifikasi (a) Ketebalan (b) Tegangan (c) Regangan

Penambahan massa kalium persulfat akan berpengaruh terhadap sifat mekanik membran salah satunya adalah ketebalan membran. Perbandingan massa KPS dengan ketebalan membran disajikan dalam gambar 2(a). Dari hasil di atas terlihat bahwa ketebalan membran kitosan-KPS yang dihasilkan tidak seragam. Hal ini diakibatkan karena larutan kitosan-KPS yang cukup kental sehingga sulit untuk dituang ke dalam cawan petri. Oleh karena itu larutan kitosan-KPS masih ada yang tertinggal di gelas ukur sehingga menyebabkan volume pada saat dikeringkan tidak sama. Selain itu proses pengeringan yang kurang merata akan menyebabkan ketebalan membran yang berbeda di permukaannya sehingga pemotongan pada saat pengujian dapat menghasilkan nilai yang kurang akurat.

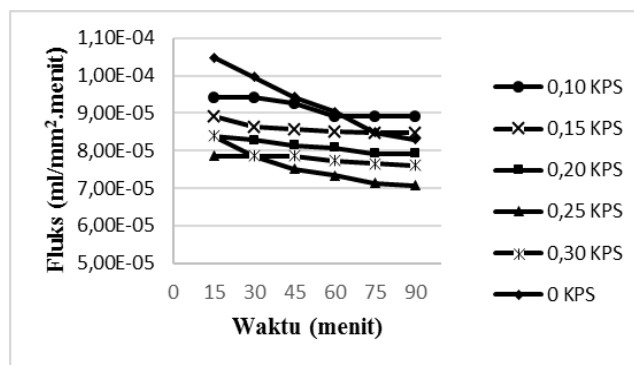
Tegangan merupakan perbandingan antara gaya yang bekerja pada suatu benda terhadap luas penampang benda, atau bisa juga didefinisikan sebagai kekuatan tarik pada saat putus (Nita Kusumawati, 2005). Gambar 2(b) menunjukkan hubungan massa kalium persulfat dengan tegangan adalah berbanding lurus, semakin bertambahnya massa KPS maka tegangan yang dihasilkan juga semakin besar. Hal ini disebabkan karena jarak antar molekul pada membran semakin rapat sehingga membran memiliki kuat tarik yang besar. Dengan semakin besarnya nilai tegangan, berarti membran memiliki kemampuan yang baik untuk mencegah terjadinya kerusakan akibat gaya dari luar sehingga menghasilkan membran yang kuat.

Regangan didefinisikan sebagai perbandingan antara perubahan panjang suatu benda terhadap panjang awalnya. Hubungan antara massa KPS dengan regangan menunjukkan hasil yang tidak stabil (gambar 2c). Seharusnya dengan bertambahnya massa KPS maka regangan yang dihasilkan akan semakin kecil karena semakin menurunnya jarak ikatan antar molekulnya. Data yang tidak stabil disebabkan karena masih terdapat gelembung-gelembung O_2 pada permukaan membran sehingga mempengaruhi hasil dari regangan. Selain itu, pada saat perlakuan membran untuk memperoleh hasil regangan tidak dilakukan secara kontinu, sehingga mendapatkan hasil yang tidak stabil. Gelembung-gelembung O_2 tersebut dihasilkan karena dalam waktu 24 jam belum mampu menghilangkan seluruh gelembung.

Berdasarkan hasil di atas maka membran yang memiliki sifat mekanik relatif baik adalah membran dengan penambahan 0.25 gram KPS karena memiliki nilai tegangan relatif besar yaitu 1,9726 MPa dan nilai regangan 2,78% relatif rendah sesuai dengan teori.

Kinerja Membran Kitosan

Fluks merupakan standar dalam mengevaluasi kinerja membran sebelum dan sesudah digunakan. Pengukuran nilai fluks dilakukan untuk mengetahui kemampuan membran dalam melewatkan sejumlah volume umpan (Kusumawati, 2005). Pengukuran dilakukan dengan mengalirkan larutan Rhodamin B ke dalam membran yang berada dalam corong buchner yang kemudian larutan hasil saringan ditampung pada erlenmeyer yang terhubung dengan pompa vakum dengan rentang waktu 15 menit dan tekanan vakumnya sekitar 350 mbar.

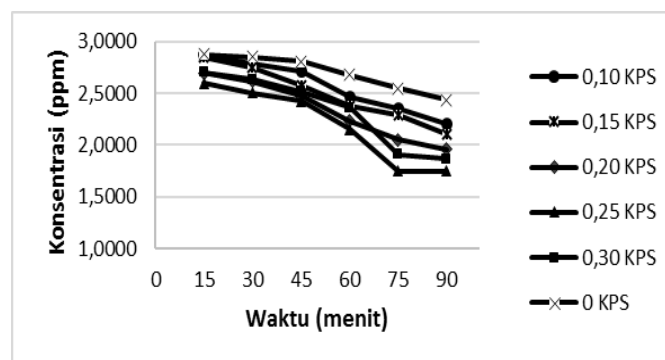


Gambar 3. Hubungan Waktu Kontak terhadap Fluks pada Berbagai Variasi Massa KPS

Semakin besar konsentrasi kalium persulfat maka fluks semakin menurun. Hal ini disebabkan karena konsentrasi polimer pembentuk membran mempengaruhi karakter membran yang terbentuk. Semakin tinggi konsentrasi polimer pembentuknya maka membran yang dihasilkan akan semakin padat sehingga fluks membran akan semakin kecil. Dari hasil percobaan didapatkan hasil bahwa membran dengan penambahan 0.25 KPS merupakan membran dengan kinerja relatif baik karena memiliki nilai fluks yang terkecil yaitu $7,0771 \times 10^{-5} \text{ ml/mm}^2 \cdot \text{menit}$.

Kemampuan Adsorpsi dan Filtrasi Membran Kitosan Termodifikasi

Penambahan massa kalium persulfat akan berpengaruh terhadap karakteristik membran sehingga mempengaruhi kinerja membran dalam adsorpsi dan filtrasi Rhodamin B. Hasil yang diperoleh setiap membran dapat dilihat pada gambar 4.

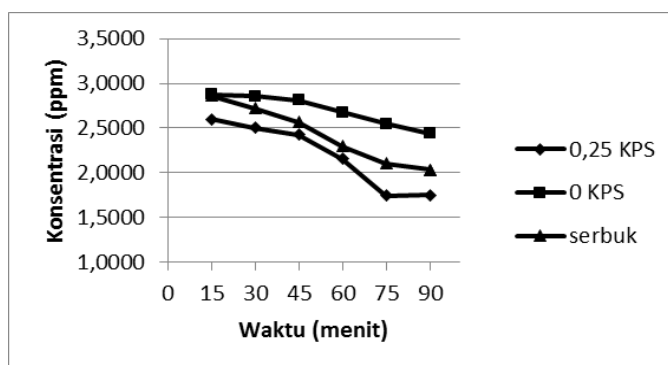


Gambar 4. Pengaruh Waktu Kontak terhadap Konsentrasi Rhodamin B pada berbagai Variasi Massa KPS

Kemampuan membran dalam mengadsorpsi dapat diketahui dengan cara mengukur konsentrasi Rhodamin B menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 554 nm (Mardiyah, 2014). Semakin lama waktu kontak maka semakin banyak Rhodamin B yang tertahan sekaligus terjepit oleh membran kitosan. Pada

konsentrasi di atas 0.25 telah terjadi fouling atau penumpukan partikel-partikel yang menyebabkan membran mencapai batas maksimumnya untuk menjerap ion Rhodamin B, sehingga terjadi kerusakan pada membran dan membuat sebagian umpan lolos. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran dengan konsentrasi kalium persulfat 0.25 gram dengan waktu adsorpsi 75 menit adalah membran yang relatif baik karena menghasilkan konsentrasi akhir Rhodamin B yang paling rendah yaitu 1,7477 ppm. Koefisien rejeksi yang didapatkan sebesar 40%, hasil ini relatif lebih baik dibandingkan penelitian sebelumnya menggunakan kitosan-pektin dengan nilai koefisien rejeksi sebar 7.37%.

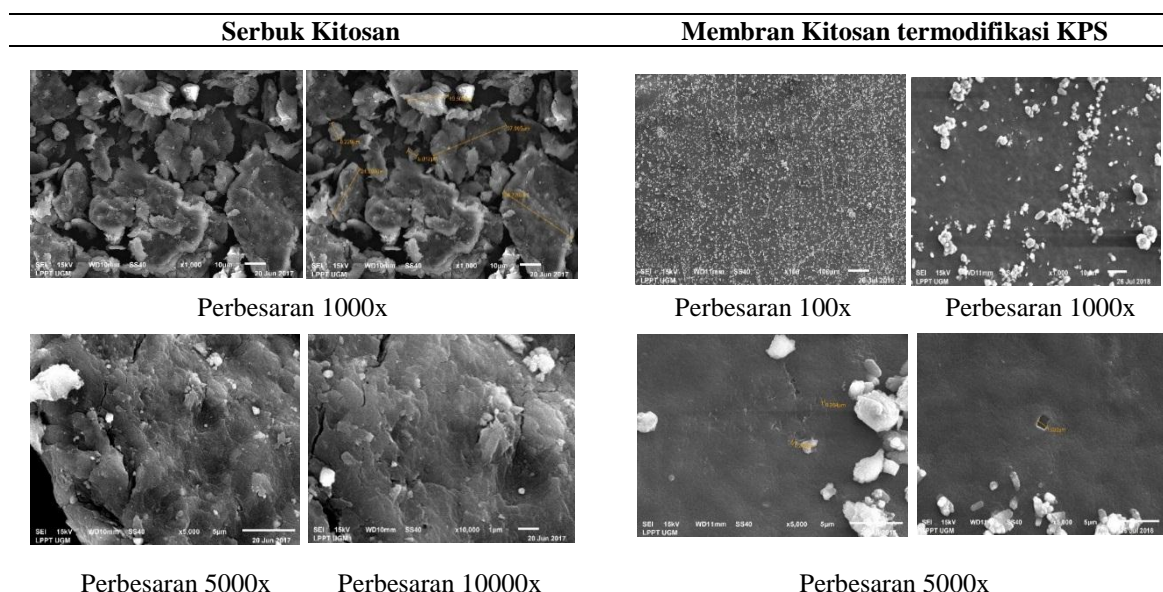
Kemampuan Adsorpsi Membran Kitosan Termodifikasi dibandingkan dengan Serbuk Kitosan



Gambar 5. Grafik hubungan konsenstrasi terhadap waktu pada membran kitosan tanpa KPS, membran dengan 0.25 KPS dan serbuk kitosan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran kitosan termodifikasi relatif baik jika dibandingkan dengan serbuk kitosan karena pada membran kitosan termodifikasi dapat terjadi filtrasi dan peningkatan adsorpsi. Rhodamin B memiliki diameter 10 µm dan lebih besar daripada ukuran pori membran yaitu 0.200 µm- 1,00 µm sehingga membran kitosan mampu menahan partikel Rhodamin B. Kitosan memiliki gugus amino (NH₂) yang dalam suasana asam terprotonasi menjadi NH₃⁺, sehingga dapat menjerap ion (Cl⁻) pada Rhodamin B. Membran kitosan termodifikasi relatif baik jika dibandingkan dengan membran kitosan tanpa *crosslinker*. Hal ini disebabkan karena *crosslinker* dapat membuat ikatan antar molekulnya lebih rapat sehingga mampu meningkatkan kapasitas jerapnya.

Sifat Morfologi Serbuk Kitosan dan Membran Kitosan Termodifikasi dari Hasil Analisis SEM



Gambar 6. Morfologi Serbuk Kitosan

Gambar 7. Morfologi membran kitosan-KPS

Gambar 6 menunjukkan sifat morfologi serbuk kitosan bahan baku. Pada perbesaran 1000x terlihat bahwa kitosan memiliki ukuran serbuk 5-38 μm dan tidak memiliki pori-pori seperti membran kitosan sehingga relatif baik jika digunakan sebagai adsorben nanopartikel. Gambar 7 merupakan hasil analisis SEM membran kitosan-KPS. Pada perbesaran 1000x dapat terlihat perbedaan yang jelas yaitu permukaan membran memiliki pori – pori sehingga dapat digunakan sebagai membran filtrasi. Pada perbesaran 5000x didapatkan ukuran pori beragam yaitu 0.200 μm hingga 1,00 μm yang tersebar secara tidak merata pada permukaan membran. Berdasarkan hasil ukuran pori yang didapatkan maka membran ini dapat digolongkan sebagai membran ultrafiltrasi yang memiliki range ukuran pori antara 0,01 μm sampai 0,1 μm . Pada membran berpori ukuran yang didapatkan akan asimetrik. Ukuran pori pada keliling membran akan lebih besar dibanding ukuran pori pada bagian tengah membran (US Patent 2018/0290109 A1). Untuk menambah jumlah pori maka dapat dilakukan penambahan massa kitosan. Homogenitas larutan dan reaksi yang sempurna akan menghasilkan ukuran pori yang lebih seragam.

Kesimpulan

Membran kitosan dibuat dengan penambahan *crosslinker* kalium persulfate untuk meningkatkan daya adsorpsi. Sifat mekanik membran termodifikasi KPS yang relatif baik ditunjukkan oleh nilai tegangan 1,9726 MPa dan regangan 2,78%. Kinerja adsorpsi dan filtrasi Rhodamin B yang relatif baik adalah pada waktu adsorpsi 75 menit dengan nilai fluks sebesar $7,0771 \times 10^{-5}$ ml/(mm².menit) dan menurunkan konsentrasi Rhodamin B menjadi 1,7477 ppm. Sifat morfologi menunjukkan bahwa membran tersebut memiliki ukuran pori 0.2 μm – 1.00 μm sehingga digolongkan sebagai membran ultrafiltrasi.

Daftar Pustaka

- Asip, Faisol. *Uji Efektifitas cangkang Telur dalam Mengadsorpsi Ion Fe dengan Proses Batch*. Palembang: Universitas Sriwijaya. 2008.
- Ath Thoriq, Reizal. *Pengembangan Kitosan Terkini pada Berbagai Aplikasi Kehidupan*. Riau : Fakultas Teknik Universitas Riau. 2008.
- Brown, G.G. *Unit Operation*. New York : John Wiley & Sons, Inc. 1950.
- Eckenfelder. *Industrial Water Pollution Control*. Mc Graw Hill Book Company:Singapore, 2000.
- Galih, Trias. *Pengaruh Komposisi Blending dan Pelarut Terhadap Kinerja Membran PVDF - Kitosan dalam Pemisahan Pewarna Rhodamin B*. Surabaya: FMIPA Universitas Negeri Surabaya. 2015.
- Harahap, Yosmarina. *Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel Kitosan dengan Variasi Asam*. Depok: Fakultas Teknik Universitas Indonesia. 2012.
- Hu ZG, Zhang J, Chan WL, Szteto YS. *The Sorption of Acid Dye onto Chitosan Nanoparticles*. Polym 47. 2006: 5838-5842
- Ishihara. *Polymer and Crosslinked Body Thereof*. US Patent 0051140, 2018
- Jaber. *Grafted Ultra High Molecular Weight Polyethylene Microporous Membrane*. US Patent 0290109, 2018
- Kurniasih, Mardiyah. *Adsorpsi Rhodamin B dengan Adsorben Kitosan Serbuk dan Beads Kitosan*. Purwokerto: FMIPA Universitas Jenderal Soedirman. 2014.
- Kusumawati, Nita. *Pembuatan dan Uji Kemampuan Membran Kitosan sebagai Membran Ultrafiltrasi untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B*. Surabaya: FMIPA Universitas Negeri Surabaya. 2005.
- Mahreni. *Batik Warna Alami*. Yogyakarta: Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta. 2016.
- Maryani, Deni, Ali Masduqi, dan Atik Moesriati. *Pengaruh Ketebalan Media dan Rate Filtrasi pada Sand Filter dalam Menurunkan Kekeruhan dan Total Coliform*. Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Institut Teknologi Sepuluh November. 2014.
- Mukherjee, Bharath S. *Journal of Lab Model Mechanical Strength Test Instrument for Tensile Strength Determination of Film Formulation*. Bangalore: University of Applied Science. 2018.
- Mulder, M. *Basic Principle of Membran Technology*. Kluwer Akademik Publisher: Nedherland, 1996.
- Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No.239/Men.Kes/Per/V/85 Tentang Zat Warna Tertentu yang Dinyatakan sebagai Bahan Berbahaya. 2014. www.depkes.go.id. (Diakses tanggal 13 September 2018)
- Pitriani, Pipit. *Sintesis dan Aplikasi Kitosan dari Cangkang Rajungan sebagai Penyerap Ion Besi dan Mangan untuk Pemurnian Natrium Silikat*. Jakarta: UIN Syarif Hidayatullah Jakarta. 2010.
- Purnawati. *Optimalisasi Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B Oleh Biomassa Chlorella Sp dalam Silika Gel*. Semarang: Universitas Negeri Semarang. 2011.
- Purwantiningsih, Sugita. *Kitosan sebagai Sumber Biomaterial Masa Depan*. Bogor: FMIPA Institut Pertanian Bogor. 2009.



- Setiyanto. *Adsorpsi Pewarna Tekstil Rhodamin B Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi*. Semarang: Universitas Wahid Hasyim Semarang. 2015
- Singh, V., Sharma AK, Tripathi DN, Sanghi R. 2008. *Poly (methylethacrylate) Grafted Chitosan an Efficient Adsorbent for Anionic Azo Dyes*. Hazard Matter.2008; 96 (04)
- Wahyuni, Sri. *Pengaruh Konsentrasi dan Kecepatan Pengadukan Terhadap Karakteristik Membran Komposit Kitosan*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya. 2016





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Hesty Rimadianny (Badan Pengawas Tenaga Nuklir)
Notulen : Wibiana Wulan Nandari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Faris Tegar Wicaksono (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Mengapa variasi KPS yang digunakan sebesar 0,1 – 0,3 gram ?

Jawaban : Pada penelitian sebelumnya digunakan kroslingker sebagai adsorben. Semakin banyak massa kroslingker, membran sangat rapuh, maka dari itu dipilih variasi 0,1 – 0,3 gram.
2. Penanya : Hesty Rimadianny

Pertanyaan : Penelitian yang Anda lakukan berapa lama? Dan Apa tantangan yang Anda hadapi?

Jawaban : Penelitian ini dilakukan kurang lebih 3 bulan. Adapun tantangan yang dihadapi adalah dalam segi massa kitosan. Dan penentuan komposisi kroslingker karena jika diatas 0,3 maka membran akan rapuh.

