

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

Preliminary Study on Chitosan-Silica Based Membrane Production from Several Waste

Felix Arie Setiawan^{1*)}, I Made Arimbawa¹⁾, Navisa Ayudia Putri¹⁾, Boy Arief Fachri¹⁾

¹⁾ Universitas Jember, Teknik Kimia, Indonesia

*email: felix.arie@unej.ac.id

Received: 25/12/19; Revised: 09/06/20; Accepted: 09/06/20

Abstrak

Jember memiliki potensi perikanan terutama udang sebagai sumber kitin yang merupakan dasar pembuatan kitosan. Kitosan berasal dari limbah kulit udang yang dicampur dengan limbah lain yaitu padatan silika dari Pembangkit Listrik Panas Bumi dan *fly ash* dari Pembangkit Listrik Tenaga Uap untuk menghasilkan membran yang dapat digunakan dalam filtrasi logam berat dalam air. Membran tanpa silika dibuat sebagai *negative control* dan dengan silika murni sebagai *positive control*. Membran kitosan dibuat dengan cara mencampurkan 1,0 gram kitosan dalam 100 mL larutan asam asetat 2% v/v dan 0,8 gram senyawa silika serta 0,5 gram *polyethylene glycol*. Membran yang telah dibuat diuji untuk menyaring larutan yang mengandung logam berat Cu dan Pb. Konsentrasi optimum dari Cu dan Pb dalam badan cairan dapat dikurangi sebesar 87% dan 80% menggunakan membran kitosan-silika.

Kata kunci: kitosan, logam berat, membran, *power plant waste*, silika

Abstract

Jember has fishery potential, especially shrimp as a source of chitin which is the basis for making chitosan. Chitosan from waste is mixed with other wastes, namely silica solids from the Geothermal Power Plant and fly ash from the Power Plant to produce membranes that can be used in heavy metal filtration. In addition, membranes without silica are made as negative control and with pure silica as positive control. Chitosan membrane was made by mixing 1.0 gram of chitosan in 100 mL of 2% v / v acetic acid solution, 0.8 gram of silica compound, and 0.5 gram of polyethylene glycol. Membranes were tested to filter out solutions containing heavy metals of Cu and Pb. The optimum concentrations of Cu and Pb in solution can be reduced by 87% and 80% using chitosan-silica membranes, respectively.

Keywords: *chitosan, heavy metals, membrane, power plant waste, silica*

PENDAHULUAN

Jember yang terletak di wilayah pesisir selatan Pulau Jawa memiliki potensi perikanan yang sangat besar. Potensi tangkapan udang di wilayah Jember tidak dapat dipandang sebelah mata dan cukup tinggi seperti terlihat pada Tabel 1, rerata tangkapan nelayan sebesar 25,5 Ton per

tahun. Udang merupakan hewan laut yang memiliki kandungan zat kitin 15 – 20% pada kulitnya (Focher *dkk.*, 1992). Menurut data BPS tahun 2002 (BPS, 2002), jumlah total limbah udang sebesar 29,7% dari berat aslinya. Sehingga potensi limbah udang di wilayah Jember per tahun adalah sekitar 7,6 ton.

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

Meninjau potensi pemanfaatan limbah kulit udang setiap tahun, perlu upaya studi untuk membuat suatu produk turunannya. Zat kitin yang terkandung dalam limbah udang sebenarnya dapat diolah menjadi kitosan yang memiliki nilai jual tinggi. Kitosan memiliki beragam aplikasi di berbagai bidang seperti kesehatan, pemurnian air (koagulan untuk pengolahan limbah), aplikasi biomedis, pertanian, bioteknologi, nutrisi, dan pengisi serat tekstil (Fernandez-Kim, 2004). Penelitian mengenai pemanfaatan kitosan sebagai membran sudah banyak dilakukan (Cui *dkk.*, 2018; Li *dkk.*, 2018; Visa, 2016; Yang *dkk.*, 2019). Aplikasi membran kitosan sangat beragam baik pada ranah medis dan kecantikan maupun skala industri seperti pengolahan air dan adsorben.

Penelitian ini berfokus pada pemanfaatan kitosan untuk digunakan sebagai membran pengolahan air dalam mengurangi logam berat. Keberadaan logam berat di dalam air mempunyai nilai ambang batas yang harus disesuaikan dengan baku mutu air. Kitosan memiliki beberapa kelemahan sebagai membran sehingga banyak penelitian yang mencoba menggabungkan kitosan dengan material pengisi (porogen) untuk menunjang kemampuan dan sifatnya. Secara umum, porogen untuk membran berbasis kitosan adalah polietilen glikol, polivinil pirolidin, silika, dan garam (He *dkk.*, 2009, Kalapathy *dkk.*, 2000, Mahatmanti *dkk.*, 2016, Zeng & Fang, 2004, Zhang *dkk.*, 2002, Zulti *dkk.*, 2013). Penambahan silika dalam biomaterial kitosan dapat meningkatkan permeabilitas terhadap oksigen, serta ketahanan fisik terhadap suhu tinggi (Muljani *dkk.*, 2018).

Tabel 1. Hasil Perikanan Kabupaten Jember dalam ton (Pembkab-Jember, 2016)

Jenis ikan	Tahun		
	2009	2010	2011
Tuna	415,0	401,5	946,4
Cakalang	1839,9	1979,0	1965,0
Tongkol	1628,9	1624,9	1991,1
Tengiri	117,2	116,6	415,7
Udang	24,5	16,0	36,1

Penelitian ini telah menggabungkan kitosan yang diperoleh dari limbah udang dengan limbah silika dari Pembangkit Listrik Tenaga Panas Bumi (PLTPB) berupa padatan silika dan limbah silika dari Pembangkit Listrik Tenaga Uap berupa *fly ash*. Limbah silika dari PLTPB pada penelitian ini diperoleh dari PLTPB Dieng dan *fly ash* diperoleh dari Pembangkit Listrik Arutmin. Beberapa penelitian menggabungkan silika ke dalam membran kitosan yang diambil dari ampas tebu (Sjamsiah *dkk.*, 2017), sekam padi (Bokau, 2013), dan limbah silika PLTPB (Muljani *dkk.*, 2018). Penelitian ini mengkaji aplikasi dan pengaruh penambahan padatan silika dari limbah PLTPB dan *fly ash* terhadap filtrasi logam berat.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan, limbah silika padatan dari PLTPB Dieng, *fly ash* dari PTLU Arutmin, asam asetat, NaOH, HCl, *Polyethylene glycol* (PEG), Pb(NO₃)₂, dan CuSO₄. Semua bahan yang digunakan merupakan *grade pro analisis*.

Membran kitosan dibuat dengan cara mencampurkan 1,0 gram kitosan dalam 100 mL larutan asam asetat 2% v/v dan 0,8 gram senyawa silika dan 0,5 gram PEG. Silika yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari dua yaitu silika dari sumber *fly ash* dan limbah PLTPB, masing-masing

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

sebanyak 0,8 gram. Campuran diaduk hingga homogen dan tidak terdapat gelembung udara di dalam larutan. Senyawa silika terlebih dahulu dicampur dengan NaOH 0,1 M selama 15 menit untuk mencuci limbah *fly ash* dan limbah PLTPB kemudian dilanjutkan proses pengovenan. Setelah itu, pada membran kitosan dilakukan penambahan PEG sebagai *Negative Control* (NC) dan penambahan silika gel 70 – 230 mesh sebagai *Positive Control* (PC). Membran diperoleh dengan menuangkan larutan di atas cawan petri dan dibiarkan selama 3 hari untuk menguapkan pelarut yang ada selama 3 hari. Membran dinetralkan dengan larutan NaOH 5% (b/v) setelah proses penguapan pelarut. Membran kemudian dicuci menggunakan HCl 0,1 M untuk menghilangkan NaOH tersisa yang dilanjutkan dengan pencucian menggunakan akuades sebanyak 5 kali. Membran yang sudah dicuci akan disimpan dalam desikator selama 3 hari.

Logam berat dibuat dengan mencampurkan 2,512 gram kristal CuSO dalam 1 L akuades untuk membuat larutan induk CuSO₄ sebesar 1000 ppm. Sedangkan larutan PbCl₂ dibuat dengan 0,15999 gram dalam 1 L akuades untuk membuat larutan induk PbCl₂ sebesar 1000 ppm. Larutan induk CuSO₄ dan PbCl₂ sebesar 10 mL dan 35 mL dimasukkan ke dalam 100 mL labu ukur dengan ditambah larutan HCl 1 M sebanyak 1 mL dan ditambahkan akuades sampai penuh sehingga diperoleh larutan logam berat yang akan diuji.

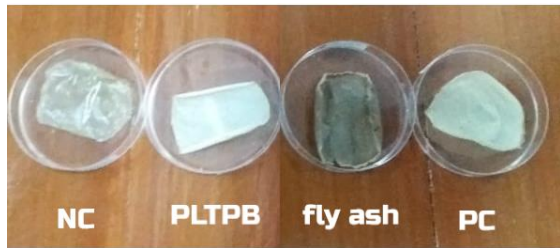
Membran diuji kemampuan dalam filtrasi logam berat yang terkandung pada larutan logam berat yang telah dibuat. Membran dicelupkan ke dalam larutan logam berat dan setelah 24 jam diambil sampel untuk diukur kandungan logam

beratnya. Percobaan dilakukan secara duplo. Filtrat yang diambil dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui kandungan logam berat yang tersisa di dalam larutan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Membran dari kitosan dan silika telah berhasil dibuat seperti tersaji dalam Gambar 1. Gambar tersebut menunjukkan beberapa konsentrasi silika dan jenis silika yang dimasukkan ke dalam larutan kitosan. Membran murni mengandung kitosan berwarna transparan yang disebut dengan *Negative Control* (NC) sedangkan pada berbagai variasi silika campuran baik dari limbah PLTPB dan *fly ash* menunjukkan warna yang semakin hitam (campuran *fly ash* lebih banyak) dan terakhir merupakan silika yang terbuat dari kitosan dicampur dengan silika murni atau yang disebut *Positive Control* (PC).

Proses pencelupan dilakukan dalam penelitian ini dan bukan proses filtrasi dikarenakan membran kitosan yang mudah robek apabila dilakukan perlakuan aliran. Oleh karena itu, proses pencelupan diharapkan mampu digunakan untuk menggantikan proses filtrasi. Sifat fisis dari membran kitosan-silika ini perlu juga diperbaiki agar dapat digunakan pada skala industri. Hal ini lebih dikarenakan sifat dari kitosan yang kurang terhadap pelarut polar. Penambahan bahan aktif lain untuk meningkatkan sifat fisis dari kitosan selain dari sifat penyaringan logam berat dibutuhkan untuk meningkatkan penggunaan kitosan dalam dunia industri.

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

Gambar 1. Membran yang dibuat dari kitosan dan silika

Pengujian komposisi kimia limbah *fly ash* dan limbah PLTPB dilakukan untuk mengetahui kandungan penyusunnya. Spektrum dapat dilihat Pada Gambar 2 dan komponen kimia pada Tabel 2. Gambar 2 memperlihatkan spektrum komposisi kimia yang terkandung dalam *fly ash* dan limbah PLTPB. Limbah PLTPB masih terdapat banyak *noise* dikarenakan banyaknya *interference* dalam limbah tersebut, sehingga persiapan limbah PLTPB harus diperhatikan dengan lebih seksama dalam hal pencucian dibanding dengan limbah *fly ash*. Namun, limbah PLTPB mempunyai kandungan silika yang lebih banyak daripada limbah *fly ash* seperti terlihat pada Tabel 2. Hal ini akan mempengaruhi kualitas membran yang akan dibuat.

Tabel 2. Hasil Analisis Bahan Baku Menggunakan XRF

Komposisi	<i>Fly ash</i> , %	Limbah PLTPB, %
Si	44,6	89,058
Fe	33,847	8,933
Al	10,778	< LOD
Ti	1,073	< LOD
Mn	0,429	< LOD
Cr	0,057	1,501
V	0,132	0,506

Hasil aplikasi membran kitosan-silika dapat dilihat pada Tabel 3 dalam filtrasi logam berat. Membran kitosan-silika terlihat lebih efektif untuk filtrasi logam Cu dibandingkan dengan logam Pb.

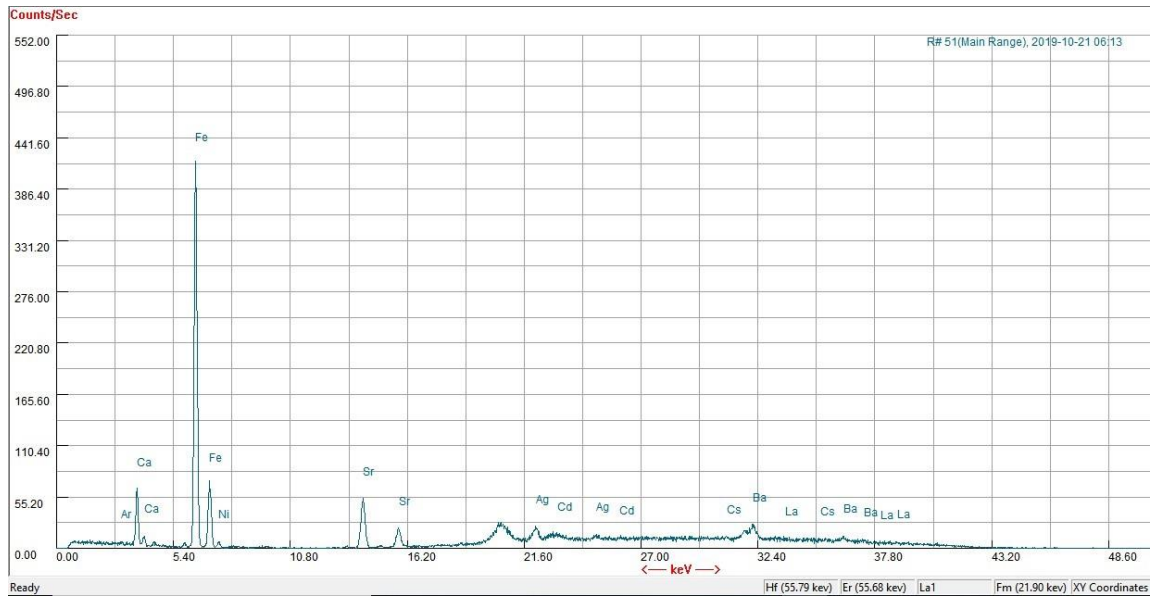
Hal ini dikarenakan ukuran atom Cu yang lebih besar daripada Pb dalam pelarutnya yang berupa HCl yang merupakan alasan utama dalam filtrasi logam berat ini. Diameter senyawa CuCl_2 dan PbCl_2 mempunyai ukuran sebesar $31 \mu\text{m}$ dan $3,36 \mu\text{m}$ (Putnis *dkk.*, 2019). Oleh karena itu, senyawa PbCl_2 akan lebih mudah lolos dan terikat ke dalam filtrat.

Tabel 3. Konsentrasi Logam Berat dalam Aplikasi Membran

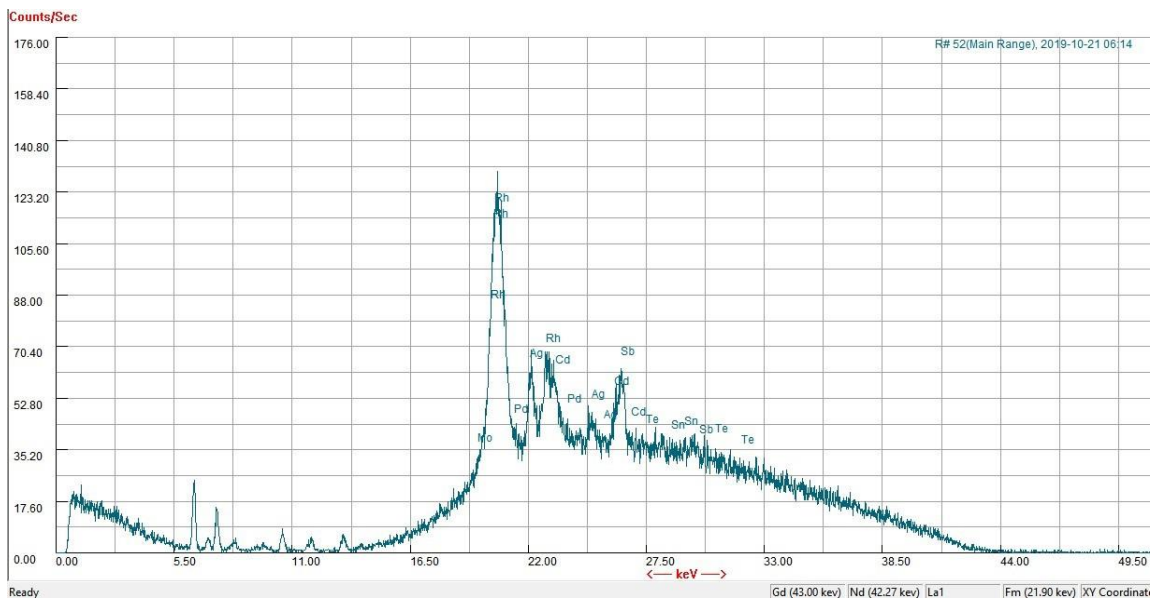
Sample	Cu, ppm		Pb, ppm	
	Awal	Akhir	Awal	Akhir
PC	11,19	1,10	36,77	4,80
PLTPB	11,19	1,41	36,77	7,43
Fly ash	11,19	1,90	36,77	7,98
NC	11,19	1,89	36,77	13,88

Untuk melihat keefektifan dari membran yang telah dibuat, maka persen penyaringan dapat dilihat pada Gambar 3, proses penyaringan (a) logam Cu sedangkan (b) untuk logam Pb. Berdasarkan hasil tersebut, diketahui bahwa PC sangat baik dalam menyaring logam berat dibandingkan dengan membran lain. Hal ini karena PC mengandung senyawa silika murni yang dapat membantu dalam proses penyaringan logam berat dalam larutan. Selain itu, campuran membran yang mengandung limbah PLTPB lebih efektif dalam proses filtrasi logam berat. Hal ini disebabkan oleh tingginya kandungan silika yang terdapat dalam limbah PLTPB yang membantu proses filtrasi logam berat.

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

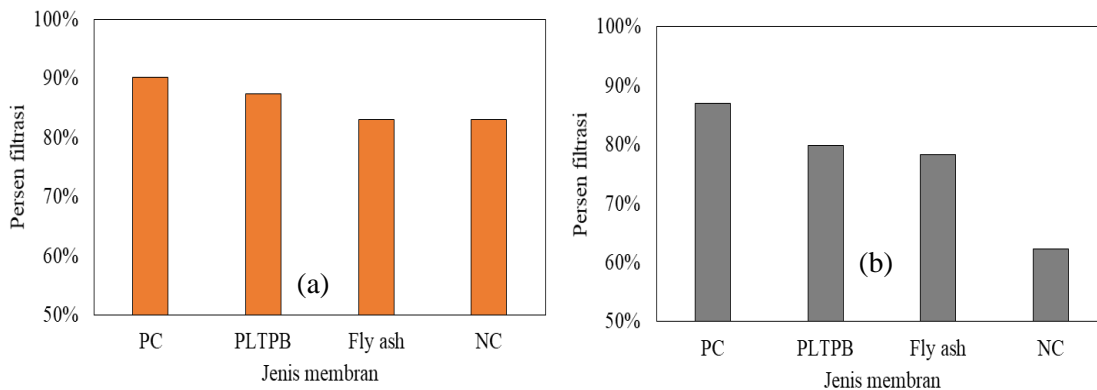


(a)



(b)

Gambar 2. XRF Spectrum untuk Sampel (a) fly ash dan (b) limbah PLTPB



Gambar 3. Besarnya logam berat yang tersaring (a) Cu dan (b) Pb

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

Pada proses penyaringan yang terjadi masih terdapat kelemahan dalam membran yang digunakan. Hal ini dikarenakan membran yang telah digunakan untuk menyaring tidak dapat digunakan lagi karena sifat dari membran kitosan yang *hidrophilic* dan menyerap air terlalu banyak. Pada kondisi tersebut, membran dapat mudah robek dan tidak dapat digunakan kembali.

KESIMPULAN

Penelitian ini dapat menyimpulkan bahwa limbah PLTPB sangat efektif dalam proses penyaringan logam berat di dalam larutan. Akan tetapi, Penelitian lebih lanjut perlu dilakukan untuk meninjau proses penyaringan sebagai fungsi waktu dalam melihat keefektifan dari membran yang dibuat. Selain itu, bahan lain perlu ditambahkan dalam pembuatan membran ini untuk mencegah proses *swelling* dalam penggunaan membran kitosan silika agar dapat digunakan kembali.

Membran berbasis kitosan dan silika yang dihasilkan dari limbah PLTPB dan PLTU telah berhasil dibuat. Membran ini juga sangat efektif dalam proses penyaringan logam berat dalam air. Proses filtrasi Cu lebih efektif dibandingkan dengan Pb dengan persen filtrasi optimum adalah 87% menggunakan membran dari limbah PLTPB. Sedangkan Pb yang dapat diambil dari larutan sebesar 80%.

DAFTAR RUJUKAN

- Bokau, N. S. (2013). *Sintesis Membran Kitosan Termodifikasi Silika Abu Sekam Padi untuk Proses Dekolorisasi*. Universitas Negeri Semarang.
- BPS. (2002). *Jurnal Ekspor Perdagangan Luar Negeri Indonesia*. Jakarta
- Cui, L., Gao, S., Song, X., Huang, L., Dong, H., Liu, J., Chen, F., & Yu, S.

- (2018). Preparation and characterization of chitosan membranes. *RSC Adv.*, 8(50), 28433-28439, <https://doi.org/10.1039/C8RA05526B>
- Fernandez-Kim, Sun-Ok. (2004). *Physicochemical and functional properties of crawfish chitosan as affected by different processing protocols*. Thesis: Louisiana State University, https://digitalcommons.lsu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2337&context=gradschool_theses
- Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., & Terbojevich, M. (1992). Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions-evidence from CP-MAS 13C-NMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 17(2), 97-102, [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(92\)90101-U](https://doi.org/10.1016/0144-8617(92)90101-U)
- He, L.-h., Xue, R., Yang, D.-b., Liu, Y., & Song, R. (2009). Effects of blending chitosan with PEG on surface morphology, crystallization and thermal properties. *Chinese Journal of Polymer Science*, 27(04), 501-510, <https://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/S0256767909004175>
- Kalpathy, U., Proctor, A., & Shultz, J. (2000). Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica. *Bioresource technology*, 72(2), 99-106, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00112-1)
- Li, C., Lou, T., Yan, X., Long, Y.-z., Cui, G., & Wang, X. (2018). Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal. *International journal of biological macromolecules*, 106, 768-774, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.072>

Studi Awal Pembuatan Membran *Chitosan-Silica Based* dari Berbagai Limbah

- Mahatmanti, F. W., Nuryono, N., & Narsito, N. (2016). Adsorption of Ca (II), Mg (II), Zn (II), and Cd (II) on Chitosan Membrane Blended with Rice Hull Ash Silica and Polyethylene Glycol. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(1), 45-52, <https://jurnal.ugm.ac.id/ijc/article/view/21176>
- Muljani, S., Kusuma, K. A., Nofitasari, L., Amalia, A. R., & Hapsari, N. (2018). Sintesis Membran Kitosan Silika Dari Geothermal Sludge. *Jurnal Teknik Kimia*, 13(1), <https://doi.org/10.33005/tekkim.v13i1.1150>
- Pemkab-Jember. (2016). *Kelautan dan perikanan*. Retrieved from <http://www.jemberkab.go.id/kelautan-dan-perikanan/>
- Putnis, C. V. (2019). Editorial for Special Issue "Mineral Surface Reactions at the Nanoscale". *Minerals*, 9(3), 185, <https://doi.org/10.3390/min9030185>
- Sjamsiah, S., Ramadani, K., & Hermawan, H. (2017). Sintesis Membran Silika Kitosan Dari Abu Ampas Tebu (Bagasse). *Al-Kimia*, 5(1), 81-88, <http://journal.uin-alauddin.ac.id/index.php/al-kimia/article/view/2857>
- Visa, M. (2016). Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*, 294, 338-347, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>
- Yang, D., Li, L., Chen, B., Shi, S., Nie, J., & Ma, G. (2019). Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*, 163, 74-85, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.046>
- Zeng, M., & Fang, Z. (2004). Preparation of sub-micrometer porous membrane from chitosan/polyethylene glycol semi-IPN. *Journal of Membrane Science*, 245(12), 95-102, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.004>
- Zhang, M., Li, X., Gong, Y., Zhao, N., & Zhang, X. (2002). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials*, 23(13), 2641-2648, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00403-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00403-3)
- Zulti, F., Dahlan, K., & Sugita, P. (2013). Adsorption of Waste Metal Cr (VI) with Composite Membranes (Chitosan-Silica Rice Husks). *Makara Journal of Science*, 163-168, <http://journal.ui.ac.id/index.php/science/article/view/1477>