



Pembuatan Membran Komposit Khitosan-Selulosa dari Limbah Kulit Kepala Udang

SRI APRILIA

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jln. Tgk. Syech Abdul Rauf No. 7, Darussalam, Banda Aceh, 23111, Indonesia
E-mail: sriaprilia@yahoo.com

Abstrak. Khitosan adalah produk yang dapat diasetilasi dari khitin, dan banyak terdapat di alam. Khitin diisolasi dari limbah kulit udang yang merupakan polimer alam yang mempunyai struktur mirip dengan selulosa. Khitosan ini bersifat hidrofilik dan merupakan material biodegradable. Dengan pesatnya teknologi pemisahan, maka khitosan telah digunakan sebagai bahan pembuat membran. Membran khitosan bersifat hidrofilik yang memiliki kemampuan yang tinggi dalam melewatkan permeat berupa air. Pada penelitian ini khitosan diisolasi dari khitin pada temperatur 120°C dan waktu deasetilasi 120 menit. Kandungan air yang diperoleh adalah 7% dan kandungan abu adalah 1,28%. Membran komposit khitosan dan selulosa dibuat dengan metode inversi fasa dan teknik polimerisasi antar muka. Hasil penelitian dilakukan karakterisasi membran dengan permeasi pelarut. Fluks besar diperoleh pada membran dengan konsentrasi khitosan terkecil yaitu 0,25%. Koefisien permeabilitas (L_p) terbesar diperoleh pada membran dengan konsentrasi khitosan 0,25%, yaitu sebesar 1,522 l/m²jam bar. Copyright © 2006 Teknik Kimia Unsyiah

Kata kunci: Kulit udang, khitosan, komposit khitosan-selulosa, fluks, koefisien permeabilitas.

PENDAHULUAN

Komoditi non migas khususnya udang memiliki keunggulan dan peluang besar dari segi pemasaran dan produksinya di Nanggroe Aceh Darussalam. Mengingat dukungan potensi dan sumber daya yang tersedia terutama lahan, kesesuaian iklim, tenaga kerja dan kemudahan unsur pendukung lainnya dan sejalan dengan naiknya komoditi ekspor tersebut banyak investor yang tertarik dalam budidaya dan pengolahan udang, sehingga bermunculan industri *cold storage* di bidang udang beku. Dampak tumbuhnya industri ini adalah munculnya limbah udang yaitu berupa limbah sisa hasil produksi berupa kulit, kepala, ekor dan kaki yang dapat menimbulkan pencemaran lingkungan (Sugiarto, 1979).

Limbah udang ini mengandung 15 – 20% protein, 25 – 30% kalsium karbonat, dan 40 – 50% khitin yang belum dimanfaatkan secara optimal (Putroe, 1989). Untuk mengantisipasi hal ini, khitin yang begitu banyak dapat di deasetilasi menjadi khitosan yang mempunyai manfaat dan nilai yang lebih tinggi.

Khitosan bersifat *biodegradable*, tidak beracun dan merupakan kation polielektrolit. Khitosan dapat terdegradasi apabila disimpan pada suhu tinggi (Bastamam, 1989).

Dengan pesatnya teknologi pemisahan, maka khitosan telah digunakan sebagai bahan pembuat membran. Membran khitosan bersifat hidrofilik yang memiliki kemampuan yang tinggi dalam melewatkan permeat berupa air.

Sekarang ini, membran khitosan dan membran khitin mempunyai ikatan yang sangat baik pada pemurnian protein. Bahan ini mempunyai kapasitas ikatan yang sangat baik karena molekul-molekul kitosan mempunyai group amino dan hidroksil yang dapat digunakan untuk memasang ligand pada kondisi lembab. Tapi sifat-sifat mekanikalnya sangat jelek untuk digunakan secara luas. Dengan membuat membran komposit khitosan-selulosa diharapkan sifat-sifat mekanikalnya akan dapat digunakan secara luas.

Untuk meningkatkan afinitas membran supaya diperoleh sifat-sifat mekanik dan kimia yang baik untuk skala afinitas pemisahan yang besar maka perlu dikembangkan membran komposit khitosan-selulosa, dengan mengkombinasikan keuntungan antara khitosan dan selulosa. Penelitian ini adalah mengisolasi khitin yang terdapat dalam kulit udang untuk di buat membran komposit khitosan-selulosa yang dipersiapkan dengan proses inversi phasa. Pada proses inversi phasa akan ditinjau faktor-faktor seperti; komposisi larutan untuk bahan membran, waktu evaporasi. Diharapkan dapat membentuk mikroporous sebagai membran ultrafiltrasi.

Tujuan dari penelitian ini adalah memanfaatkan kulit udang sebagai bahan alam yang dibuang sebagai limbah untuk dibuat membran komposit khitosan-selulosa serta menguji karakterisasi membran dengan metode ultrafiltrasi.

Khitin dan Khitosan

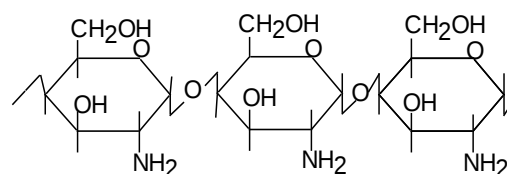
Khitin dengan rumus molekul $(C_6H_{12}NO_5)_n$ merupakan padatan putih yang tidak larut dalam pelarut-pelarut berupa air, asam, basa, dan hampir semua pelarut-pelarut organik lainnya. Suatu sistem pelarut yang bagi khitin adalah N,N-dimetil asetamida yang mengandung 5% larutan litium klorida (Bastamam, 1989). Khitin adalah suatu polimer (karbohidrat yang mengandung senyawa nitrogen) rantai panjang yang tidak bercabang dan

mempunyai berat molekul yang tinggi yaitu $1,2 \times 10^6$ dan khitin tidak bersifat racun. Nama lain untuk khitin adalah poli $[\beta-(1-4)-2\text{-asetamido-2-dioksi-D-Glukopiranos}]$ (Robert, 1992). Senyawa khitin ini sama seperti selulosa yang dibentuk oleh unit-unit penyusunannya yang bergabung satu sama lain melalui ikatan $\beta(1-4)$ (Bastamam, 1991).

Salah satu cara mengidentifikasi adanya khitin adalah melalui tes warna Van Wesseligh. Pada tes ini kalium iodida akan dapat merubah warna khitin menjadi coklat dan dalam suasana asam (dengan menggunakan asam sulfat) warnanya berubah menjadi violet (Muzarelli, 1973). Senyawa khitin pada umumnya tidak dipakai secara murni tetapi diturunkan menjadi senyawa lain, yang salah satunya adalah khitosan (Bastamam, 1991).

Apabila khitin diasetilasikan, yaitu ditiadakan gugus asetilnya dengan menambahkan natrium hidroksida pekat, maka senyawa yang dihasilkan adalah khitosan. Khitosan dengan derajat deasetilasi 70% (minimum) dapat diterima dipasaran (Budiyanto, 1993).

Khitosan adalah salah satu polimer kationik (berion positif) sifat kationik ini diperoleh akibat terlepasnya gugus asetil (CH_3CO) pada khitin, bila polimer ini direaksikan dengan NaOH 40 – 50% pada suhu 110 – 150°C. Sifat lain dari khitosan adalah larut dalam asam tetapi tidak larut dalam asam sulfat pada suhu kamar. Khitosan dapat larut dalam asam formiat dan asam asetat (Budiyanto, 1993).



Gambar 1. Rumus struktur khitosan

Khitosan bersifat mudah mengalami degradasi secara biologi, tidak beracun, mempunyai berat molekul rata-rata di atas

$$R = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (1)$$

Di mana: C_m = konsentrasi zat terlarut di permukaan membran, C_p = konsentrasi zat terlarut di permeat

Bila diasumsikan tidak terjadi polarisasi konsentrasi maka konsentrasi zat terlarut di permukaan membran sama dengan konsentrasi zat terlarut di permukaan membran sama dengan konsentrasi zat terlarut di dalam umpan, sehingga persamaan di atas dijabarkan sebagai berikut ini:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2)$$

Di mana: C_f = konsentrasi zat terlarut di dalam umpan, C_p = konsentrasi zat terlarut di permeat

Fluks permeat yang melewati membran ultrafiltrasi dapat dijabarkan:

$$J = K (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3)$$

Di mana : J ; perpindahan massa per satuan luas per satuan waktu ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hari}$), K ; konstanta permeabilitas ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hari} \cdot \text{bar}$), ΔP ; perbedaan tekanan (bar); $\Delta \pi$; perbedaan tekanan osmosis (bar)

Tekanan osmosis larutan didefinisikan sebagai selisih tekanan pada saat terjadi kesetimbangan antara larutan dan pelarut murninya, yang dipisahkan oleh membran semipermeabel. Besarnya tekanan osmosis dipengaruhi oleh konsentrasi zat terlarut. Konsentrasi zat terlarut pada umpan ultrafiltrasi biasanya kecil sehingga dapat diasumsikan bahwa $\Delta \pi = 0$. Berdasarkan asumsi tersebut maka fluks permeat dapat dijabarkan:

$$J = K \cdot \Delta P \quad (4)$$

Bila umpan air maka fluks permeat dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$J = L_p \cdot \Delta P \quad (5)$$

Di mana: L_p = konstanta permeabilitas air ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hari} \cdot \text{bar}$)

Faktor-faktor yang mempengaruhi perpindahan air melalui membran ultrafiltrasi adalah; Struktur membran, Perpindahan air karena peresapan yang dipengaruhi oleh material membran.

Konstanta permeabilitas air dapat diperoleh dengan mengalirkan data perbedaan tekanan (ΔP) terhadap fluks permeat (J). pengaliran data akan menghasilkan sebuah garis lurus, di mana kemiringan garis lurus adalah konstanta permeabilitas air.

METODE PENELITIAN

Penelitian dilakukan pada skala laboratorium, dimana khitin diisolasi dari limbah kepala udang senyak 400 gram. Selanjutnya khitin diisolasi menjadi khitosan. Khitosan dipersiapkan menjadi bahan pembuat membran dengan melarutkan ke dalam asam asetat encer dan ditambahkan formamida sebagai agent pembentuk pori. Selulosa dimasukkan ke dalam larutan khitosan untuk mendapatkan membran komposit. Air murni digunakan untuk menentukan koefisien permeabilitas membran.

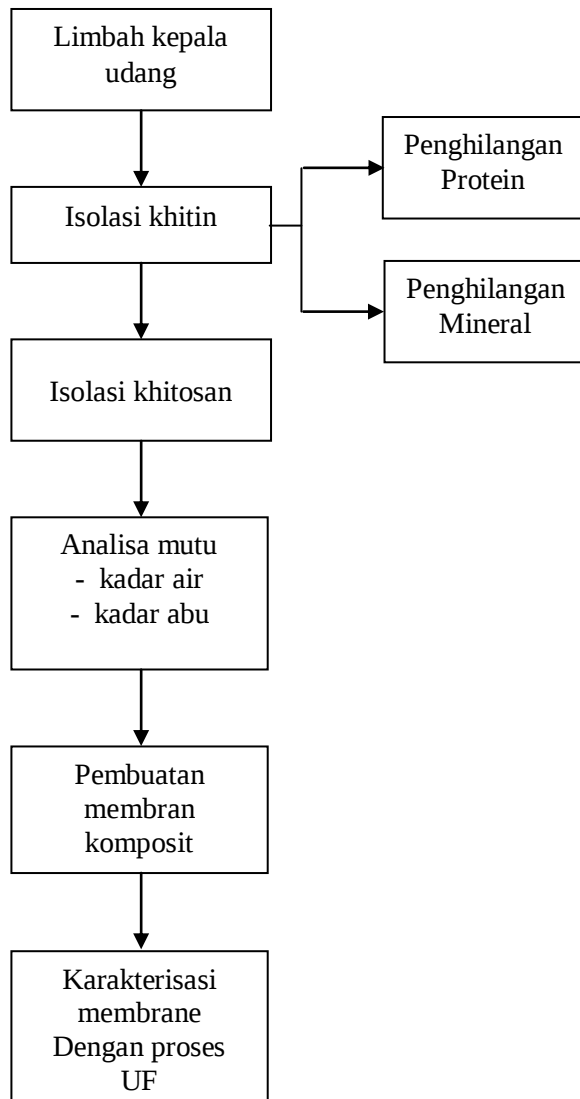
Variabel penelitian

Variabel proses: konsentrasi khitosan (0,25%, 0,5%, 0,75%, 1,0%), tekanan operasi: 0,25 bar, 0,5 bar, 0,75 bar, dan 1 bar.

Prosedur penelitian

Proses penelitian dilakukan dalam 3 tahap yaitu: tahap pertama adalah isolasi khitosan dari khitin yang diambil dari kulit udang. Tahap kedua adalah pembuatan membran komposit khitosan-selulosa dengan penambahan formamida 15%. Tahap

ketiga adalah pengujian karakteristik membran dengan melewati air murni. Skema prosedur penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Langkah prosedur penelitian

1. Isolasi khitin

Kepala udang dicuci bersih dengan air, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C, selama 24 jam. Kepala udang digiling sampai ukuran 120 mesh. Kemudian dilakukan: penghilangan protein, penghilangan mineral.

2. Isolasi khitosan

Khitin yang diperoleh ditambahkan NaOH 50% dengan perbandingan 1+20 lalu

dipanaskan pada suhu 120°C selama 120 menit. Padatan yang diperoleh di cuci dengan air sampai suhu netral, lalu dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam

3. Analisa mutu khitosan

Analisa mutu dilakukan dengan penentuan kadar air, dan penentuan kadar abu khitosan.

4. Pembuatan membran komposit khitosan-selulosa

Membran komposit khitosan-selulosa ini dipersiapkan dengan metode inversi fasa dan teknik polimerisasi antarmuka. Larutan khitosan sebanyak 20 ml dimasukkan ke dalam cawan petri selanjutnya dimasukkan kertas saring (selulosa) (Whatman) dan dibiarkan selama 24 jam. Membran komposit yang telah terbentuk dievaporasi selama 3 jam pada suhu kamar. Membran dibilas dengan NaOH 1M untuk mengekstraksi porogen agent dan membentuk pori-pori membran. Membran dicuci dengan gliserol 10% untuk meningkatkan daya tahan robek. Membran lalu dikeringkan dan disimpan pada suhu kamar.

5. Karakteristik membran

Karakteristik membran dilakukan dengan melihat koefisien permeabilitas pelarut murni dalam hal ini air destilat. Air dilewatkan melalui membran untuk menentukan fluks dengan menggunakan perbedaan tekanan. Permeat yang melewati membran ditampung dan diukur volumenya dan dicatat waktu permeasi. Koefisien permeabilitas diukur dengan Persamaan 5. Fluks yang diperoleh dari masing-masing percobaan diplotkan dengan tekanan yang diberikan. Nilai L_p diperoleh dari slop grafik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi khitin dari kulit kepala udang

Proses isolasi khitin menjadi khitosan terdiri dari 3 tahap, yaitu; pemisahan

protein, pemisahan mineral dan transpormasi khitin menjadi khitosan. Tahap pemisahan protein bertujuan untuk menghilangkan protein yang ada pada limbah kulit udang. Khitin umumnya tidak bebas, melainkan terdapat dalam suatu ikatan bersama dengan substansi lain seperti protein, kalsium karbonat dan pigmen. Keefektifan proses ini tergantung pada kekuatan larutan basa dan tingginya suhu yang diberikan (Austin, 1982). Kondisi optimum proses ini adalah dengan menggunakan NaOH 3% pada suhu 80 – 85°C selama 30 menit dan perbandingan antara bobot serbuk (kulit kepala udang) dan volume NaOH sebesar 1 : 6.

Pemisahan mineral dilakukan untuk menghilangkan senyawa-senyawa anorganik (mineral) pada limbah udang. Mineral yang ada pada kulit udang adalah CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$. Untuk menghilangkan kadar mineral dapat digunakan HCl 1,25 N, dengan perbandingan bobot residu dengan HCl adalah 1 : 10 (b/v) pada suhu 70 – 75°C selama 1 jam. Terjadinya proses penghilangan mineral ditunjukkan dengan terbentuknya gas CO_2 yang berupa gelembung-gelembung udara pada saat larutan HCl ditambahkan ke dalam sampel (Austin, 1986). Proses pencucian ini dilakukan sampai pH netral di mana proses ini sangat penting untuk mencegah degradasi produk selama proses pengeringan. Hal ini dimungkinkan karena khitin mengandung beberapa gugus amino bebas baik disebabkan oleh adanya sedikit deasetilasi selama proses atau akibat dari pembentukan asetilasi yang tidak sempurna.

Sintesis khitosan

Senyawa khitosan dapat dihasilkan apabila khitin mengalami proses deasetilasi, yaitu penghilangan gugus asetilnya dengan penambahan natrium hidroksida pekat 50% yang bertujuan untuk memutuskan ikatan antara gugus asetil dengan gugus amida (NH). Kondisi optimum pada proses deasetilasi ini menggunakan larutan basa

NaOH 50%, dengan perbandingan 1:20 (b/v) pada suhu 120°C selama 120 menit. Penggunaan basa dengan konsentrasi tinggi ini digunakan karena khitin tahan terhadap proses deasetilasi. Hal ini disebabkan karena unit gel khitin berstruktur kristalin dan juga adanya ikatan hidrogen yang meluas antara atom nitrogen dengan gugus karboksil tetangganya (Austin, 1986). Penggunaan basa dengan konsentrasi tinggi juga dapat membuat khitin semakin banyak mengalami deasetilasi sehingga khitosan yang dihasilkan semakin baik (derajat deasetilasi khitosan besar).

Selanjutnya dilakukan pencucian dengan air suling sampai pH netral untuk menghilangkan NaOH yang masih tertinggal. Pencucian ini penting untuk mencegah timbulnya degradasi produk selama pengeringan. Pengeringan yang dilakukan pada suhu 80°C selama 24 jam yang bertujuan untuk menghindari pertumbuhan mikroorganisme dan reaksi kimia yang bersifat merusak seperti penclokatan (*browning*), hidrolisis atau mengurangi terjadinya oksidasi lemak pada khitosan sehingga khitosan mempunyai kestabilan yang optimum.

Kadar air khitosan

Jumlah kandungan air dalam kitosan sangat mempengaruhi kualitas khitosan karena berhubungan dengan daya tahan terhadap serangan mikroba. Rendahnya kadar air cukup baik bagi khitosan karena kandungan air pada bahan mempengaruhi daya tahan terhadap serangan mikroba, yang dinyatakan dengan a_w yaitu jumlah air bebas yang dapat digunakan oleh mikroorganisme untuk pertumbuhannya (Winarno, 1992).

Penghilangan jumlah air bebas mengakibatkan nilai a_w menurun sehingga pertumbuhan mikroba dan reaksi-reaksi kimia yang bersifat merusak bahan makanan seperti *browning*, hidrolisis, atau oksidasi lemak dapat dikurangi (Winarno, 1992).

Kadar air khitosan dalam penelitian ini sekitar 7%. Ini menunjukkan kualitas yang

baik sesuai dengan standar yang dikeluarkan oleh Protan lab. Inc yaitu dibawah 10%.

Kadar abu khitosan

Kadar abu dalam khitosan dipengaruhi oleh waktu deasetilasi. Waktu deasetilasi dan suhu deasetilasi berpengaruh terhadap kadar abu yang dikandung khitosan. Selama terjadi degradasi dan deasetilasi, khitin menjadi lebih pendek di mana gugus NHCOCH_3 diganti oleh gugus amino (Bastaman, 1989).

Sebenarnya sisa yang tertinggal ini merupakan unsur-unsur mineral yang terdapat dalam suatu bahan, di mana pada proses pengabuan, unsur-unsur itu membentuk oksida-oksida atau bergabung dengan radikal negatif seperti posfat, sulfat, nitrat, atau klorida. Sedangkan bahan-bahan organik yang lain dalam proses ini, akan habis terbakar (Bastaman, 1989).

Proses yang berperan penting dalam menentukan kadar abu khitosan adalah demineralisasi dan pencuciannya. Proses demineralisasi yang dilakukan tiga kali menghasilkan kadar abu yang lebih kecil jika dibandingkan dengan kadar abu dari khitosan hasil demineralisasi yang hanyadilakukan satu kali (Bastaman, 1989).

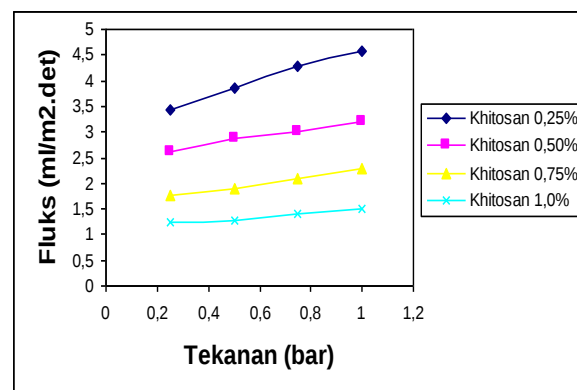
Dengan waktu deasetilasi 120 menit diperoleh kadar abu sebesar 1,78%. Ini menunjukkan kualitas yang cukup baik karena sesuai dengan standat Protan Lab. Inc, yaitu lebih kecil dari 2% sehingga dapat dikatakan bahwa proses pemisahan mineral dan pencucian yang dilakukan cukup efektif sehingga diperoleh khitosan yang murni.

Koefisien permeabilitas membran komposit khitosan-selulosa

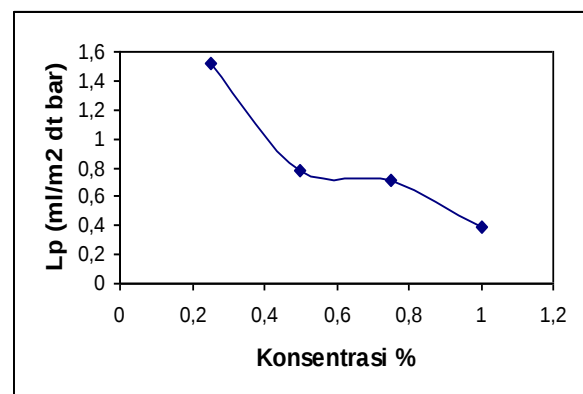
Koefisien permeabilitas (L_p) membran adalah kemampuan membran untuk melewati pelarut berdasarkan kenaikan tekanan operasi pada membran. L_p menjadi salah satu faktor penentu karakteristik membran dan dapat diperoleh dari slop grafik fluks terhadap tekanan operasi.

Tabel 1. Harga L_p untuk berbagai komposisi khitosan

Komposisi khitosan (%)	Harga L_p ($\text{l/m}^2\text{jam bar}$)
0,25	1,522
0,5	0,780
0,75	0,717
1,0	0,390



Gambar 4. Fluks persus tekanan pada membran untuk masing-masing komposisi khitosan



Gambar 5. Perbandingan L_p terhadap membran dengan berbagai konsentrasi khitosan

Pada penelitian ini sebagai *top layer* adalah khitosan dan selulosa sebagai *support layer*. Dari hasil penelitian yang ditunjukkan pada Gambar 5, menunjukkan bahwa fluks tertinggi dari keempat komposisi khitosan diperoleh dari komposisi chitosan yang rendah. Hal ini menunjukkan pori-pori membran yang besar dihasilkan oleh komposisi khitosan yang kecil. Sesuai dengan teori yang mengatakan komposisi polimer sangat mempengaruhi porositas

yang terbentuk. Begitu juga dengan kemampuan pelarut melewati membran (permeasi). Hasil penelitian terhadap nilai Lp dapat dilihat pada Tabel 1.

Gambar 5 menunjukkan bahwa Lp pada membran dengan konsentrasi khitosan 0,25% lebih besar dari pada membran dengan konsentrasi 0,5, 0,75, dan 1,0%. Hal ini dikarenakan pada membran dengan konsentrasi 0,75% dan 1,0% fluks menurun akibat dari banyaknya khitosan sehingga pori-pori yang terbentuk lebih rapat pada proses ikat silang dengan selulosa (membran penyangga). Penurunan fluks permeasi dengan meningkatnya konsentrasi khitosan dapat dilihat pada Gambar 5. Dari gambar terlihat dengan semakin tingginya konsentrasi khitosan maka kemampuan permeasi untuk melewati membran akan semakin rendah.

KESIMPULAN

Dari hasil analisis diperoleh khitosan dari isolasi khitin dari limbah kulit udang dengan menggunakan NaOH pekat, dengan kandungan air dalam khitosan 7% dan kadar abu khitosan sebesar 1,78%. Koefisien permeabilitas pelarut murni (Lp) yang tinggi diperoleh pada membran dengan konsentrasi khitosan terendah adalah 0,25%. Semakin tinggi konsentrasi khitosan maka semakin kecil koefisien permeabilitas pelarut murninya.

DAFTAR PUSTAKA

Austin, G.T., 1986, *Share's Chemical Process Industries*, 5th edition, Mc. Graw Hill Book Company, New York.

- Atkins, P.W., 1997, *Kimia Fisika*, Edisi keempat, Erlangga, Jakarta.
- Aspiyanto, Syahrul Aiman, Sri Moerniyati., 1996, Seleksi aditif pada pembuatan membrane osmosa balik dengan menggunakan proses pembalikan fasa, Prosiding Seminar Soehadi Reksowardoyo, ITB Pres, Bandung.
- Bastaman, S., 1989, Khitin menantang pakar peneliti, *Wahana Komunikasi Publikasi dan informasi Warta AKAB*, Bogor.
- Budiyanto, D., 1993, *Teknologi khitin dan khitosan*, Direktorat Jenderal Perikanan, Balai Bimbingan dan Pengujian Mutu Perikanan, Jakarta.
- Cotton, F.A., dan Wilkinson, G., 1989, *Kimia Organik Dasar*, UI-Press, Jakarta.
- Fessenden and Fessenden., 1989, *Kimia Oragnik*, Jilid 1, Edisi ketiga, Erlangga, Jakarta.
- Mulder, M., 1991, *Basic Principle of Membranes Technology*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
- Muslimah., 1995, Isolasi khitosan dari kulit udang windu (*Paneus monodon*), Skripsi, F-MIPA, Unsyiah, Banda Aceh.
- Muzzarelli, R., A.A., 1979, *Natural chelating polymer*, Oxford Pergamon Press.
- Robert, George., 1992, *Chitin Chemistry*, The Mac Milan Press Ltd, Houndmille, Basingstore, Hampshire R621 London.
- Tharmizi Gislr., 1989, *BAhan plastic dan sifatnya*, Warta Insinyur Kimia, Vol. 3, No. 3, PT. Pupuk Kaltim, Jakarta.