

PENGARUH PENAMBAHAN NANO-TiO₂ SEBAGAI AGEN ANTI-BAKTERRIAL DALAM PEMBUATAN MEMBRAN SELULOSA ASETAT – KITOSAN TERHADAP BIOFOULING YANG DISEBABKAN OLEH BAKTERI GRAM NEGATIF DAN POSITIF

Esnahati ^{*) 1)}, Heru Susanto ^{**) 2)}, Syafrudin ^{**) 1)}

¹⁾ Departemen Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²⁾ Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jl. Prof.H.Sudarto, SH Tembalang, Semarang, Indonesia 50275

email: esnahati@gmail.com

Abstrak

Teknologi membran merupakan teknologi yang belum banyak dimanfaatkan dalam pengolahan air bersih maupun air minum, namun seiring berkembangnya zaman teknologi ini sangat diperlukan dalam pengolahan air. Salah satu kelemahan pengolahan air berbasis membran adalah terjadinya biofouling. Apalagi apabila bahan dasar membran tersebut adalah selulosa asetat yang mempunyai sifat biodegradable. Salah satu penyebab biofouling ini adalah adanya bakteri yang masih lolos dari unit sebelumnya sehingga menyumbat pori membran. Untuk mencegah terjadinya biofouling, membran selulosa asetat dikombinasikan dengan kitosan dan nano-partikel TiO₂. Membran TiO₂ menghasilkan nilai fluks optimum pada membran dengan konsentrasi TiO₂ 1 % yaitu sebesar 574,26 L/m²jam. Setelah diketahui fluksnya, membran kemudian diuji SEM dan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dalam membran tersebut. Uji yang paling penting disini adalah uji antibakteri menggunakan bakteri S.Aureus (Gram positif) dan E.Coli (Gram negatif) dengan metode zona hambat. Zona hambat ini kurang efektif sebagai metode uji antibakteri karena lapisan bening sekitar membran sangat kecil dan tidak terlihat jelas pada bakteri E.Coli.

Kata kunci : Nano-partikel TiO₂, Biofouling, E.Coli, S.Aureus

Abstract

[Effect of Nano-TiO₂ Addition Agent in Making Anti-Bacterial Cellulose Acetate Membranes - Chitosan on Biofouling caused by Bacteria Gram Negative and Positive]. Membrane technology is a technology that has not been widely used in water treatment and drinking water, but as the development of this technological era it is indispensable in water treatment. One of membrane-based water treatment disadvantages is the occurrence of biofouling. Moreover, when the basic material is a cellulose acetate membrane having a biodegradable nature. One of its causes is the presence of bacteria that still escapes from the previous unit which clogs the membrane pores. Preventing the occurrence of biofouling, cellulose acetate membrane is combined with chitosan and nano-TiO₂ particles. TiO₂ membrane produces optimum flux membranes with TiO₂ concentration of 1% in the amount of 574.26 L / m²hour. After known the flux, then membrane undergoes SEM and FTIR test to determine the functional groups in it. The most important test is the antibacterial test using S. aureus (Positive Gram) and E. coli (Negative Gram) bacteria by the method of inhibition zone. This inhibitory zone is less effective as an antibacterial test method because the transparent layer around the membrane is very small and invisible to the E. coli bacteria.

Keywords: TiO₂ Nano-particle, Biofouling, E.Coli, S.Aureus

1. Pendahuluan

Fouling merupakan masalah utama yang sering ditemui dalam pengolahan air bersih menggunakan teknologi membran. Fouling yang umum terjadi dalam pengolahan air disebabkan oleh mikroba yang berasal dari sumber air atau dikenal dengan biofouling. Mikroba tersebut yang akan menyumbat pori membran dan menghalangi celah masuknya umpan. Fouling pada membran juga dipengaruhi oleh sifat kimia membran, interaksi membran-solut (sebagai *foulant*), interaksi solut-solut dan kondisi operasi filtrasi (Cheryan, 1998 dalam Susanto, 2011).

Pada pengolahan air bersih maupun air minum terdapat unit – unit yang mampu mendegradasi cemaran organik (bakteri) hingga 99%. Indonesia merupakan negara tropis dengan temperatur yang tinggi yang membantu bakteri untuk tumbuh, membelah diri, dan berkembang biak dengan cepat sehingga mudah terjadi penggumpalan pada pori membran.

Selulosa asetat merupakan bahan dasar yang sering digunakan dalam membran ultrafiltrasi, dikarenakan sumbernya yang melimpah di alam, mudah dibuat, dan bersifat hidrofilik (Cheryan, 1990). Sebagai bahan dasar pembuat membran, selulosa asetat bersifat biodegradable sehingga rentan terhadap mikroba (Bhongsuwan dkk, 2008 dalam Indarti dkk, 2013). Penambahan zat aditif seperti kitosan kedalam membran selulosa asetat dapat membentuk ikatan kuat sebagai larutan polimer. Kitosan juga mempunyai sifat antibakterial yang dapat mencegah terjadinya biofouling pada permukaan membran (Zheng dan Zhu, 2003).

Kitosan dalam larutan polimer dapat mencegah masuknya nutrisi ke dalam sel bakteri dan mengganggu metabolisme sel bakteri dikarenakan berat molekulnya yang rendah. Menurut Zheng dan Zhu (2003), larutan kitosan pada konsentrasi 0,25% dapat

menghalangi pertumbuhan bakteri gram negatif (*Escherichia coli*). Sifat antibakterial kitosan dalam membran dapat menurun dikarenakan berkurangnya muatan positif pada saat perendaman, sehingga dalam penelitiannya, Liu dkk (2009) menambahkan zat aditif Ag untuk meningkatkan performa antibakterial pada membran selulosa asetat kitosan. Dalam penelitian Arifianingsih (2014) membran selulosa asetat – kitosan tidak berpengaruh besar terhadap pencegahan biofouling oleh bakteri gram negatif, sehingga perlu ditambahkan zat aditif.

Penelitian sebelumnya sudah pernah digunakan nano partikel TiO_2 , ZnO , dan SnO_2 sebagai fotokatalis pada pencemaran air. Diantara katalis tersebut, TiO_2 merupakan katalis yang paling efektif untuk mendegradasi cemaran organik (Li dkk, 2007). Sebagai bahan tambahan larutan polimer membran, TiO_2 mudah mengalami penggumpalan dan juga kelarutannya rendah didalam asam asetat. Kitosan yang ditambahkan dapat menghasilkan ikatan yang kuat dengan partikel membran sehingga dapat membantu pelarutan TiO_2 (Qian, 2011).

Berdasarkan latar belakang diatas, dalam penelitian ini akan dibuat membran selulosa asetat dengan tambahan kitosan dan nano-partikel TiO_2 konsentrasi 1 – 3 %. Membran tersebut akan diuji antibakteri terhadap bakteri gram positif (*S.Aureus*) dan bakteri gram negatif (*E.Coli*).

2. Metode Penelitian Pembuatan membran

Membran dibuat dengan metode blending yaitu mencampurkan selulosa asetat 12 % dengan kitosan 0,1 % dan nano partikel TiO_2 dengan konsentrasi 1 – 3 % kedalam pelarut asam asetat. Setiap bahan dilarutkan secara bertahap sambil dilakukan pemanasan dan diaduk menggunakan magnetic stirer. Setelah terbentuk larutan dope, membran di cetak menggunakan mesin casting dengan ketebalan

membran 300. Membran kemudian direndam kedalam bak koagulasi (aquades) selama 60 menit dan kemudian dilakukan perendaman kedua selama 24 jam untuk menghilangkan pelarut yang ada pada membran dan juga untuk pembentukan pori membran. Setelah 24 jam, membran diangin-anginkan selama 5 menit baru kemudian di oven dalam suhu 40°C selama 24 jam.

Uji Fluks Air Murni

Pengukuran fluks air murni dilakukan untuk mengetahui permeabilitas membran. Uji fluks air murni menggunakan metode filtrasi dead end stirer cell (dengan sel amicon model 8010). Persiapan uji dilakukan dengan mengisi aquades sebanyak 10 mL kedalam amicon dan diputar dengan kecepatan putaran 300 rpm. Pada 30 menit pertama dilakukan kompaksi dengan tekanan 3,5 bar. Kemudian tekanan diturunkan menjadi 3 bar untuk pengujian fluks selama 15 menit. Setelah didapatkan permeat setiap 5 menit sekali, dilakukan pengukuran volume permeat dan kemudian nilai fluks air murni dihitung menggunakan persamaan dibawah ini :

$$j = \frac{Q}{t \cdot A}$$

dimana, Q = volume permeat (L)

t = waktu (jam)

A = luas permukaan membran (m²)

j = fluks air murni (L/m². Jam)

Uji Morfologi Permukaan Membran

Uji morfologi permukaan membran dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui struktur pori membran. Uji morfologi permukaan membran dilakukan dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Bagian atas permukaan membran diamati dengan menggunakan Quanta 400 FEG (FEI) *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM) pada kondisi vakum tinggi standar.

Uji Kimia Permukaan Membran

Pengujian kimia permukaan membran ditujukan untuk mengetahui gugus fungsional pada permukaan membran. Pengujiannya dilakukan dengan menggunakan alat *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Membran kimia permukaan dianalisis dengan menggunakan varian 3100 FTIR seri Excalibur. Untuk menganalisis, dilakukan 64 scan pada resolusi 4 cm⁻¹.

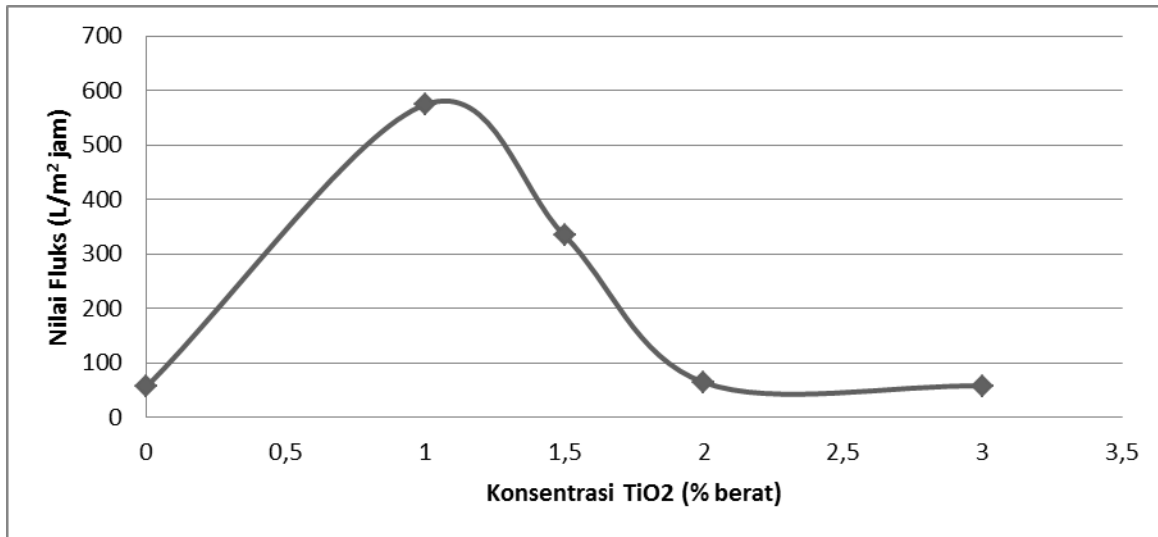
Uji Antibakteri

Uji antibakteri pada membran CA/CS-TiO₂ dilakukan dengan metode zona hambat terhadap bakteri E.Coli dan S.Aureus. Media tanam yang digunakan adalah Nutrient Agar (NA), sedangkan untuk pertumbuhan bakteri digunakan larutan Nutrient Broth (NB). Sebanyak 1 ose bakteri ditambahkan kedalam 10 mL NB dan didiamkan selama 24 jam. Setelah 24 jam, sebanyak 1 mL bakteri ditanam didalam media NA selama 24 jam baru kemudian ditambahkan membran yang telah dipotong dengan diameter 8 mm. Zona bening disekitar membran dapat diamati setelah 2 hari penanaman membran.

3. Hasil dan Pembahasan

Fluks Air Murni

Penambahan TiO₂ sebesar 1 % pada membran selulosa asetat – kitosan (CA/CS) dapat menaikkan nilai fluks air murni. Fluks optimal terdapat pada membran TiO₂ dengan konsentrasi 1 % yaitu 574,26 L/m².jam. Ketika nanopartikel ditambahkan, lebih banyak pori membran yang terbentuk dan lapisan permukaan membran tertutupi oleh nanopartikel. Hal tersebut menyebabkan daya tahan membran menjadi berkurang dan kemudian menaikkan nilai fluks air murni (Ivars,2015). Kenaikan fluks air murni selain karena faktor penambahan TiO₂, juga dikarenakan penambahan konsentrasi selulosa asetat. Menurut Worthley, dkk (2011) membran selulosa asetat mempunyai



karakteristik menghasilkan fluks air murni yang tinggi.

Gambar 1. Uji Fluks Air Murni Membran CA/CS-TiO₂

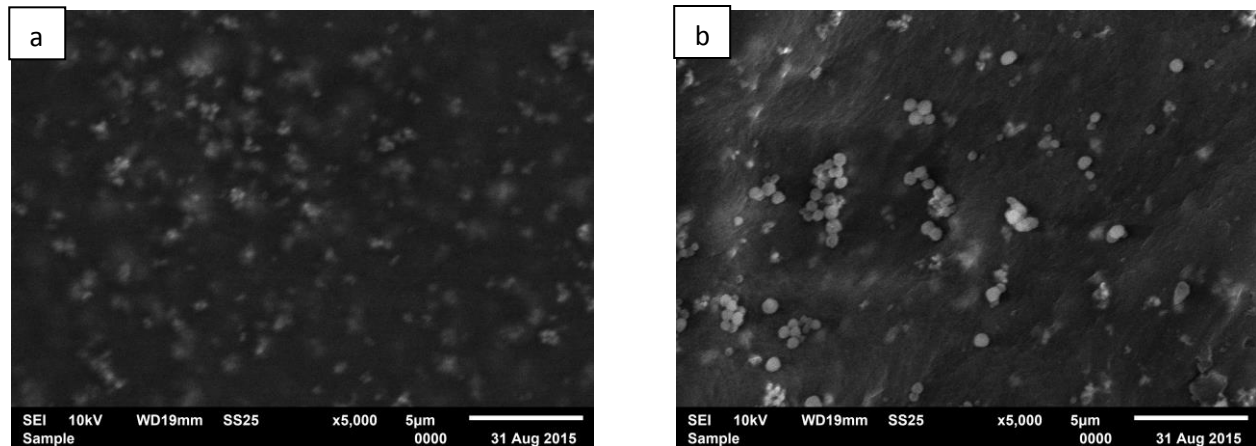
Pada saat konsentrasi TiO₂ sebesar 1 % terjadi penggumpalan membran dan distribusi di permukaan membran lebih renggang daripada konsentrasi 2 %, sehingga gaya dorong yang diperlukan untuk melewati partikel menembus membran menjadi lebih kecil dan kecepatan larutan umpan melewati membran semakin tinggi (Galih, 2015). Sedangkan pada konsentrasi 2 %, penggumpalan nano partikel lebih rapat dan kecepatan larutan umpan melewati membran semakin kecil. Penambahan aditif (dalam hal ini kitosan dan nano-TiO₂) akan menyebabkan terperangkapnya zat aditif di pori – pori bagian dalam membran yang kemudian akan menghalangi laju filtrat pada saat proses pemisahan (Ahmad, 2009). Pembentukan pori atau struktur membran disebabkan oleh sifat hidrofilik atau hidrofobik dari komposisi membran itu sendiri (Ivars, 2015). Sebenarnya aditif tersebut dapat dikeluarkan pada saat di dalam larutan koagulasi (Ahmad, 2009).

Scanning Electron Microscope (SEM)

Dari gambar 2 terlihat penumpukan atau penggumpalan nano TiO₂ di suatu titik. Semakin besar konsentrasi kitosan yang

ditambahkan mengakibatkan ukuran TiO₂ menjadi semakin kecil (Pebriany,2012). Pada gambar (a) ditunjukkan bahwa terdapat butiran yang menggumpal dan membentuk struktur, butiran tersebut bisa dikarenakan adanya Titanium (Zubieta, 2008). Sedangkan pada gambar (b), seiring dengan meningkatnya konsentrasi TiO₂ yang ditambahkan, jumlah butiran titanium semakin banyak dan merata di semua lapisan. Dari segi struktur, butiran terlihat semakin kecil (Yang, 2009).

Penggumpalan nanopartikel juga berperan penting dalam peningkatan efektifitas membran. Adanya penggumpalan prinsipnya dapat disebabkan oleh energi permukaan yang tinggi dari suatu nanopartikel, dimana penggumpalan bertujuan untuk mengurangi energi permukaan untuk mencapai kondisi stabil (Ivars, 2015). Menurut Li (2008), perpaduan antara kitosan dan TiO₂ yang menyebabkan butiran – butiran tersebut terbentuk. Karena TiO₂ menempel pada gugus kitosan dan sulit bagi TiO₂ untuk bersinggungan dengan pelarutnya.



Gambar 2. Hasil SEM membran (a) CA/CS-TiO₂ 1 %, (b) CA/CS-TiO₂ 2 %

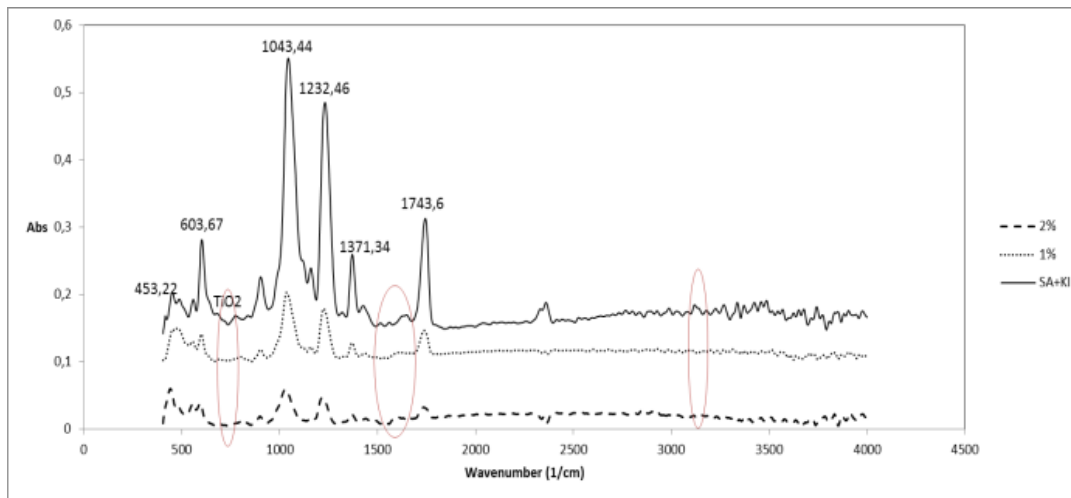
Fourier Transform Infrared (FTIR)

Uji FTIR terhadap membran CA/CS-TiO₂ menunjukkan terjadi penyerapan gugus amina primer (NH₂) dan gugus hidroksil (O-H) pada panjang gelombang 3286 – 3305 cm⁻¹. Gugus NH₂ dan -OH merupakan gugus aktif yang terdapat pada kitosan. Terlihat pada panjang gelombang 3200 – 3600 cm⁻¹ pergerakan penyerapan berubah – ubah dan tidak stabil. Pada range tersebut menandakan adanya gugus O-H yang merupakan penyerapan air oleh nanopartikel (dalam hal ini TiO₂) yang mempunyai sifat hidrofilik (Ivars, 2015). Namun karena gelombang yang dihasilkan tidak terlalu besar, artinya penyerapan air oleh TiO₂ juga tidak terlalu banyak.

Pada panjang gelombang 1737 – 1743 cm⁻¹ muncul peregangan getaran C=O (ester) yang menandakan gugus fungsi pada selulosa asetat. Selain C=O, gugus fungsi selulosa asetat ditunjukkan oleh serapan metil simetrik -CH₃ pada panjang gelombang 1371,34 cm⁻¹ yang terlihat hanya pada membran CA/CS. Intensitas penyerapan terbesar terjadi pada rentang panjang gelombang 1029 – 1232 cm⁻¹ yang mengindikasikan ikatan C-O dan merupakan ikatan gabungan antara selulosa asetat dan kitosan. Gugus fungsi dimana terdapat keterikatan nano partikel TiO₂ dan kitosan

ditunjukkan oleh ikatan hidrogen diantara Ti-O-Ti dan C-H pada panjang gelombang 594 – 603 cm⁻¹ (Li, 2008).

Dapat disimpulkan bahwa terdapat 3 bagian gelombang yang menunjukkan adanya peak diantara 3 komponen membran tersebut. Puncak pertama terdapat pada panjang gelombang 3082 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H yang terdapat dalam selulosa asetat dan kitosan. Sedangkan pada membran CA/CS-TiO₂ tidak terdapat puncak, hal itu bisa disebabkan oleh ikatan TiO₂ yang lebih kuat apabila berikatan dengan kitosan. Puncak kedua terdapat pada panjang gelombang 1631 cm⁻¹. Terlihat pada membran CA/CS terdapat puncak sedangkan membran CA/CS-TiO₂ tidak terdapat puncak. Puncak pada membran CA/CS tersebut menunjukkan adanya ikatan N-H primer yang terkandung di dalam kitosan. Hal tersebut dikarenakan pada membran CA/CS-TiO₂, kitosan tertutupi oleh TiO₂ (Zubieta, 2007). Puncak ketiga ditunjukkan oleh range panjang gelombang 600 – 800 cm⁻¹. Pada membran CA/CS tidak terlihat adanya puncak. Sedangkan pada membran CA/CS-TiO₂ terlihat adanya puncak. Range tersebut menunjukkan adanya ikatan Ti-O-Ti (Li, 2008).



Gambar 3. Hasil uji spektra infrared

Uji Antibakteri

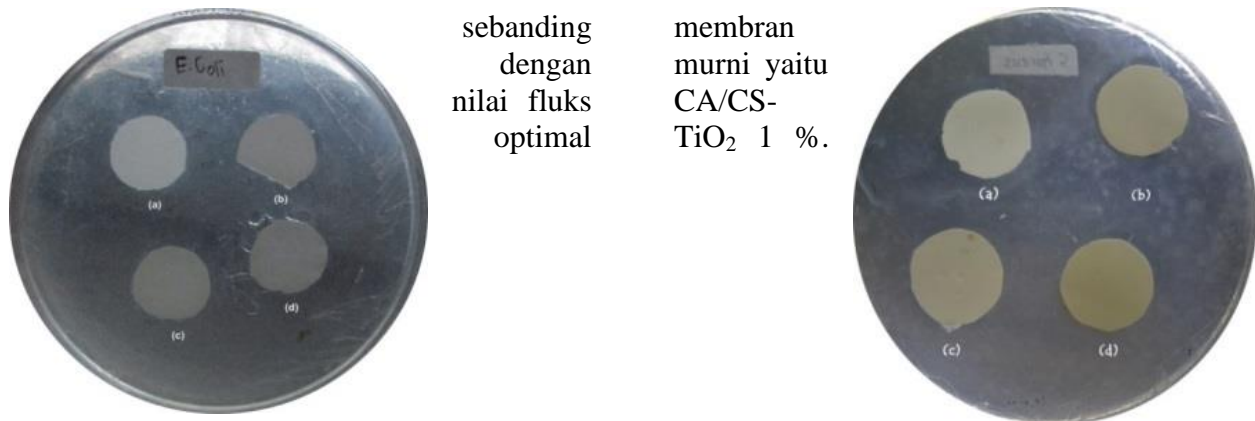
Membran yang dikontaminasikan dengan bakteri *S.Aureus* (gambar 4a) muncul zona bening pada membran CA/TiO₂ 1 % dengan lebar zona bening sebesar 1 mm dan terlihat bahwa pada membran lainnya tidak terdapat zona bening. Sedangkan pada membran yang dikontaminasikan dengan bakteri *E.Coli* (gambar 4b) tidak terlihat adanya zona bening di semua membran.

Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Dodane (1999) dalam Qian (2011) menunjukkan bahwa didalam larutan encer, gugus NH⁺ yang terdapat didalam struktur kitosan dapat mempengaruhi kestabilan elektrik struktur sel bakteri seperti dinding sel dan sel membran yang terdapat didalam permukaan sel bakteri. Hal tersebut dapat mengubah permeabilitas sel dan menghasilkan kerusakan pada jaringan pengangkut pada sel bagian dalam atau dengan kata lain dapat mengakibatkan terjadinya kebocoran pada biomaterial didalam sel (Chung, 2008 dalam Qian, 2011). Kebocoran pada jaringan pengangkut sel itulah yang menyebabkan bakteri dapat terhalangi atau mati. Maka dari itu apabila gugus NH⁺ pada kitosan berkurang, hal tersebut dapat menyebabkan penurunan kemampuan antibakterial.

Menurut Liu dkk (2009), secara umum gugus OH⁻ dan O₂⁻ pada TiO₂ dapat menyerang ikatan tidak jenuh yang ada pada organisme. Kitosan merusak lapisan terluar membran pada bakteri, kemudian bersamaan dengan TiO₂ yang mempunyai kemampuan fotokatalisis menyebabkan lapisan penghalang terluar sel terhalang atau terganggu disebabkan oleh senyawa Reactive Oxygen Species (ROS) dari CS/TiO₂.

Menurut Qian (2011), kinerja membran terhadap bakteri *E.Coli* lebih baik dibandingkan dengan *S.Aureus*. Sehingga adanya bakteri *S.Aureus* ini menyebabkan penyumbatan membran dan mengurangi air hasil olahan. Namun, pada penelitian ini menunjukkan bahwa membran yang dipaparkan dengan bakteri *S.Aureus* menunjukkan zona bening sedangkan hal tersebut tidak tampak pada bakteri *E.Coli*. Artinya membran dapat berfungsi dengan baik sebagai penghambat biofouling yang disebabkan oleh penyumbatan bakteri *S.Aureus*. Maka dari itu, permeat yang dihasilkan lebih banyak daripada membran yang tersumbat bakteri *E.Coli*,

Pada membran yang dikontakkan dengan *S.Aureus*, zona bening terlihat pada membran CA-TiO₂ 1 %. Hal tersebut tidak



Gambar 4. Uji Antibakteri *E.Coli* dan *S.Aureus*

4. Kesimpulan

Setelah dilakukan uji karakterisasi terhadap membran CA/CS-TiO₂, didapatkan hasil sebagai berikut :

1. Fluks optimal yang dihasilkan oleh membran TiO₂ terjadi pada membran CA/CS-TiO₂ 1 % yaitu 574,26 L/m²jam. Dari segi komposisi larutan dope yang dihasilkan menunjukkan bahwa terjadi penggumpalan TiO₂ pada membran yang dapat menghalangi laju alir fluks;
2. Uji antibakteri membran TiO₂ terhadap bakteri *E.Coli* (gram negatif) dan *S.Aureus* (gram positif), menunjukkan bahwa membran TiO₂ lebih efektif digunakan untuk mencegah biofouling yang disebabkan oleh bakteri *S.Aureus*.

Acknowledgments

Dalam penelitian ini penulis mengucapkan terimakasih kepada Laboratorium *Membrane Research Center* UPT LAB TERPADU UNDIP yang telah mendanai penelitian ini.

Referensi

- Ahmad, S. (2009). Peningkatan Fluks Membran dengan Cara Perendaman dalam Larutan Natrium Hipoklorit. *Jurnal Teknologi Indonesia* 32, 31-36.
- Cheryan, M., Veeranajaneyulu, B., Schlicher, L.R. (1990). Reverse Osmosis of Milk with Thin-film Composite Membranes. *Journal of Membrane Science*, 48, 103-114.
- Garcia-Ivars, J., Iborra-Clar, M.-I., & Alcaina-Miranda, M.-I. (2015). Comparison between Hydrophilic and Hydrophobic Metal Nanoparticles on the Phase Separation Phenomenon during Formation of Asymmetric Polyethersulphone Membrane. *Journal of Membrane Science*, 493, 709-722.
- Indarti, D., Winata, I. N., & Novianti, H. Y. (2013). Karakter Membran Selulosa Asetat akibat Penambahan Zat Aditif Monosodium Glutamate (MSG). *Jurnal Ilmu Dasar*, 14, 33-37.



- Li, Q., Su, H., & Tan, T. (2008). Synthesis of Ion-Imprinted Chitosan-TiO₂ Adsorbent and its Multi-functional Performances. *Biochemical Engineering Journal*, 38, 212-218.
- Arifianingsih, N. N. (2014). *Pengaruh Penambahan Kitosan sebagai Agen Antimikroba pada Pembuatan Membran Selulosa Asetat terhadap Biofouling yang disebabkan oleh Bakteri Gram Positif*. Semarang : Universitas Diponegoro
- Liu, F., Qin, B., He, L., & Song, R. (2009). Novel Starch / Chitosan Blending Membrane : Antibacterial, Permeable and Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers Journal*, 78, 146-150.
- Pebriani, R. H., Rilda, Y., & Zulhadjri. (2012). Modifikasi Komposisi Kitosan pada Proses Sintesis Komposit TiO₂-Kitosan. *Jurnal Kimia Unand*, 1.
- Qian, T., Su, H., & Tan, T. (2011). The Bactericidal and Mildew-proof Activity of A TiO₂-Chitosan Composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 218, 130-136.
- Susanto, H. (2011). *Teknologi Membran*. Semarang: Universitas Diponegoro.
- Worthley, C. H., Constantopoulos, K. T., Ginic-Markovic, M., J.Pillar, R., G.Matisons, J., & Clarke, S. (2011). Surface Modification of Commercial Cellulose Acetate Membranes using Surface-initiated Polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate to Improve Membrane Surface Biofouling Resistance. *Journal of Membrane Science*, 30-39.
- Yang, D., Li, J., Jiang, Z., Lu, L., & Chen, X. (2009). Chitosan / TiO₂ Nanocomposite Pervaporation Membranes for Ethanol Dehydration. *Journal of Chemical Engineering Science*, 64, 3130-3137.
- Zheng, L.-Y., & Zhu, J.-F. (2003). Study on Antimicrobial Activity of Chitosan with Different Molecular Weights. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 54, 527-530.
- Zubieta, C. E., Messina, P. V., Luengo, C., Dennehy, M., Pieroni, O., & Schulz, P. C. (2008). Reactive Dyes Remotion by Porous TiO₂ – Chitosan Materials. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 765-777.