

## Koagulasi-Flokulasi Zat Warna Congo Red Menggunakan Kitosan Cangkang Kepiting Bakau (*Scylla serrata*)

Roihana Fajrin<sup>1</sup>, Novi Eka Mayangsari<sup>1\*</sup>, dan Tarikh Azis Ramadani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Pengolahan Limbah, Jurusan Teknik Permesinan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Surabaya 60111

<sup>2</sup>Program Studi Teknik Bangunan Kapal, Jurusan Teknik Bangunan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Surabaya 60111

\*E-mail: [noviekam@ppns.ac.id](mailto:noviekam@ppns.ac.id)

### Abstrak

*Congo red* merupakan salah satu pewarna yang biasa digunakan dalam industri tekstil dan percetakan. Limbah zat warna ini memiliki tingkat toksisitas yang tinggi dan sukar terurai secara alami. Limbah tersebut perlu ditangani dengan penanganan yang sesuai sebelum dibuang ke lingkungan khususnya perairan agar tidak mencemari lingkungan. Salah satu metode alternatif untuk mengolah air limbah zat warna *congo red* yaitu menggunakan koagulasi-flokulasi. Metode ini memerlukan adanya koagulan sebagai pembentuk flok polutan. Koagulan yang umum digunakan yaitu koagulan berbahan sintetik seperti tawas dan poli aluminium klorida. Penggunaan koagulan sintetik dalam jangka panjang tentunya akan menimbulkan bahaya bagi lingkungan, karena bahan tersebut sulit didegradasi. Perlu adanya koagulan yang ramah lingkungan seperti memanfaatkan limbah cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) untuk dijadikan kitosan sebagai koagulan dalam proses koagulasi-flokulasi. Pada penelitian ini, variasi dosis kitosan yang digunakan yaitu 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, dan 150 mg/L serta menggunakan variasi konsentrasi zat warna *congo red* sebesar 400 ppm dan 550 ppm. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini yaitu penggunaan dosis koagulan kitosan sebesar 100 mg/L mampu menurunkan konsentrasi zat warna *congo red* hingga 99,9% pada kondisi pH 3.

**Keywords:** Congo Red, Koagulasi-Flokulasi, Kitosan Cangkang Kepiting

### 1. PENDAHULUAN

Perkembangan industri tekstil yang semakin pesat menghasilkan limbah zat pewarna yang semakin meningkat pula. Menurut (Yaseen & Scholz, 2019), industri tekstil menghasilkan limbah warna dengan konsentrasi zat pewarna 50-2500 mg/L. Salah satu zat pewarna yang umum digunakan pada industri tekstil adalah *congo red*. Zat warna ini merupakan salah satu pewarna azo anionik yang dapat larut di dalam air. Limbah zat warna tersebut memiliki tingkat toksisitas yang tinggi dan sukar terurai secara alami. Limbah zat warna *congo red* harus ditangani dengan penanganan yang tepat agar tidak mencemari badan air dan lingkungan. Air yang terkontaminasi oleh zat warna *congo red* mengakibatkan gangguan kesehatan seperti diare, muntah, sesak napas pada manusia dan hewan (Januariawan et al., 2019). Sementara itu, baku mutu zat warna *congo red* di perairan menurut Regulation (EC) No.1907/2006 of the European Parliament and of the Council of December 18th, 2006 tentang Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals (REACH) menjelaskan bahwa batas konsentrasi zat warna azo adalah sebesar 30 ppm.

Penanganan limbah zat warna *congo red* dapat diolah menggunakan metode koagulasi-flokulasi. Menurut (Sharma & Ahammed, 2023), metode tersebut merupakan salah satu metode alternatif pengolahan untuk menghilangkan polutan seperti zat warna, bahan organik, logam berat, dan lainnya dalam air limbah. Pada proses koagulasi-flokulasi diperlukan adanya koagulan. Koagulan yang sering digunakan adalah koagulan berbahan kimia seperti tawas ( $Al_2(SO_4)_3$ ) dan poli aluminium klorida (PAC). Penggunaan koagulan kimia secara terus-menerus tentunya akan berdampak negatif bagi lingkungan, karena zat tersebut sulit terbiodegradasi. Maka dari itu, diperlukan adanya koagulan yang ramah lingkungan seperti memanfaatkan limbah cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) yang diekstrak untuk dijadikan kitosan.

Data Kementerian Kelautan, dan Perikanan, menyebutkan bahwa jumlah produksi kepiting bakau di Jawa Timur pada tahun 2021 adalah sebesar 449,78 Ton. Banyaknya peminat kepiting bakau dapat menyebabkan permasalahan seperti menumpuknya limbah cangkang kepiting bakau yang dapat mencemari lingkungan. Limbah cangkang kepiting tersebut biasanya hanya dibuang dan belum dimanfaatkan sepenuhnya. Cangkang kepiting memiliki persentase kandungan kitin sebesar 50-70%, protein sebesar 30-40%, mineral karbonat sebesar 30-50%, tempurung cangkang sebesar 57%, serta *body reject* sebesar 3% (Melani & Pratama, 2023). Kitosan diproses menggunakan tiga tahap, yaitu tahap demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi. Tahap

demineralisasi merupakan proses penghilangan mineral dengan, tahap deproteinasi merupakan proses penghilangan kandungan protein, dan tahap deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil kitin hingga terbentuk serbuk kitosan (B.A Hana & Rosariawari, 2021).

Penggunaan kitosan dalam proses koagulasi-flokulasi dapat menyisihkan zat warna *disperse blue 56* (DB<sub>56</sub>) sebesar 97% pada dosis koagulan 150 mg/L dan pH 6 dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Kitosan yang digunakan pada penelitian tersebut didapatkan secara online dengan tingkat derajat deasetilasi  $\geq 95\%$  (Sun et al., 2022). Maka dari itu, perlu dilakukan penelitian mengenai pemanfaatan kitosan yang diekstrak langsung dari limbah cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) untuk dijadikan koagulan. Pada penelitian ini, kitosan akan digunakan sebagai koagulan dalam proses koagulasi-flokulasi menggunakan metode *jar test* dalam menurunkan konsentrasi zat warna *congo red*.

## 2. METODOLOGI

### 2.1 Persiapan Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu penumbuk, *chopper*, blender, seperangkat alat *jar test*, *glassware*, oven, *hot plate*, *magnetic stirrer*, ayakan ukuran 60 *mesh*, spektrofotometer UV-Vis, saringan 400 *mesh*, pH indikator, kertas saring dan neraca analitik. Adapun bahan yang digunakan yaitu akuades, *congo red* (Merck), HCl (*Smart Lab*), NaOH (Merck), aseton (SAP Chemicals), etanol, CH<sub>3</sub>COOH (SAP Chemicals), I<sub>2</sub>-KI (SAP Chemicals), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SAP Chemicals), dan AgNO<sub>3</sub> (Merck).

### 2.2 Pembuatan Koagulan Kitosan Cangkang Kepiting Bakau (*Scylla serrata*)

Limbah cangkang kepiting dicuci terlebih dahulu untuk menghilangkan sisa bumbu, daging, dan kotoran yang menempel menggunakan air. Selanjutnya, cangkang kepiting dikeringkan di dalam oven pada suhu 120°C selama 60 menit. Cangkang yang telah kering ditumbuk dan dihaluskan menggunakan *chopper* atau blender kemudian serbuk diayak menggunakan ayakan ukuran 60 *mesh*. Setelah itu, serbuk cangkang kepiting diproses melalui tiga tahap, yaitu demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.

#### a. Tahap Demineralisasi

Pembuatan kitosan dari cangkang kepiting diawali dengan tahap demineralisasi. Pada tahap ini, serbuk cangkang kepiting dilarutkan menggunakan HCl. Rasio perbandingan serbuk cangkang kepiting dan pelarut yaitu 1:15 (b/v) kemudian diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 60 menit pada suhu 30°C. Selanjutnya, filtrat dicuci menggunakan akuades dan disaring hingga pH netral. Filtrat dikeringkan di dalam oven selama 240 menit pada suhu 100°C. Setelah itu diuji menggunakan larutan AgNO<sub>3</sub> untuk memastikan ion Cl telah hilang dengan tidak terbentuknya endapan putih dan dikeringkan kembali di dalam oven selama 240 menit pada suhu 100°C (N.M. Puspawati & I.N. Simpen, 2010).

#### b. Tahap Deproteinasi

Pada tahap ini, kitin hasil demineralisasi dilarutkan ke dalam larutan NaOH 3,5%. Perbandingan serbuk kitin dan pelarut yaitu 1:10 (b/v) kemudian diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 120 menit pada suhu 65°C (Yanti et al., 2018). Hasil filtrat (kitin) dicuci menggunakan akuades dan disaring hingga pH netral kemudian dilakukan uji biuret untuk memastikan kandungan protein telah hilang yang ditandai dengan perubahan larutan berwarna biru. Serbuk kitin ditambahkan etanol 70% sebanyak 100 mL kemudian dicuci kembali menggunakan aseton dan akuades panas masing-masing 100 mL. Hasil filtrat dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama 240 menit. Setelah kering, sedikit serbuk diuji menggunakan I<sub>2</sub>-KI 1% ditandai dengan perubahan warna menjadi coklat, kemudian jika ditambahkan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M berubah warna menjadi violet. Adanya perubahan warna tersebut menandakan reaksi positif bahwa terdapat kandungan kitin (Marganof, 2003).

#### c. Tahap Deasetilasi

Kitin hasil dari tahap deproteinasi dilarutkan ke dalam NaOH 50% dengan perbandingan kitin dan larutan NaOH yaitu 1:20 (b/v), kemudian diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 120 menit pada suhu 110°C (Yanti et al., 2018). Hasil filtrat dicuci menggunakan akuades dan disaring hingga pH netral. Filtrat dikeringkan di dalam oven selama 360 menit pada suhu 80°C.

### 2.3 Pembuatan Air Limbah Artifisial Congo Red

Pembuatan larutan *congo red* menurut (Rohmatul Ulya, 2021), yaitu sebanyak 1 gram *congo red* dilarutkan ke dalam akuades 1000 mL ke dalam labu ukur dan dihomogenkan. Selanjutnya mengencerkan larutan *congo red* dari konsentrasi 1000 ppm menjadi konsentrasi 400 ppm dan 550 ppm sebanyak 250 mL pada gelas beaker 500 mL. Setelah itu ditambahkan HCl satu tetes demi satu tetes hingga pH 3 untuk dilakukan pengujian *jar test*. Panjang gelombang yang digunakan adalah sebesar 501 nm.

### 2.4 Pelaksanaan Jar Test

Pada percobaan koagulasi-flokulasi ini, diperlukan seperangkat alat *jar test*. Percobaan dilakukan dengan dosis koagulan kitosan yang berbeda-beda, yaitu 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, dan 150 mg/L. Hal

ini dilakukan untuk membandingkan beberapa dosis yang dapat menunjukkan hasil pengolahan yang berbeda. Sampel air limbah artifisial dimasukkan ke dalam gelas *beaker* hanya 250 mL dan diatur pH awalnya yaitu pH 3. Kemudian dilakukan pengadukan cepat dengan kecepatan 150 rpm selama 2 menit dilanjutkan dengan pengadukan lambat pada kecepatan 30 rpm selama 15 menit serta waktu pengendapan selama 30 menit (Sibiya et al., 2022).

## 2.5 Perhitungan Efisiensi Penyisihan

Efisiensi penyisihan konsentrasi zat warna *congo red* dinyatakan dalam bentuk persen menggunakan persamaan berikut.

$$\text{Efisiensi Penyisihan (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Keterangan:

$C_i$  : Konsentrasi awal *congo red*

$C_e$  : Konsentrasi akhir *congo red*

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

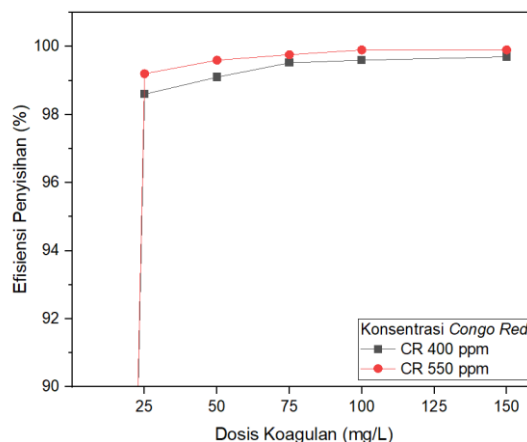
*Congo red* adalah senyawa azo yang memiliki sifat reaktif, sukar terdegradasi, dan toksik bagi suatu perairan dan makhluk hidup. Senyawa ini mudah larut di dalam air. Rumus molekul senyawa ini yaitu  $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ , memiliki nama IUPAC natrium *benzidindiazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonate*, dan memiliki berat molekul sebesar 696.67 g/mol. Pada proses koagulasi-flokulasi, variasi dosis yang digunakan yaitu 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, dan 150 mg/L. Variasi dosis tersebut diaplikasikan ke dalam larutan limbah artifisial *congo red* dengan pH 3 pada variasi konsentrasi *congo red* yaitu 400 ppm dan 550 ppm. Pada kondisi pH di bawah 5, larutan *congo red* berubah warna menjadi biru tua seperti pada Gambar 1.



**Gambar 14.** Larutan Sebelum Penambahan HCl (A) dan Setelah Penambahan HCl (B)

Perubahan warna *congo red* pada kondisi  $pH \leq 5$  karena terjadi transisi pasangan elektron bebas saat proses pengasaman yang menyebabkan perubahan panjang gelombang pada zat warna dan mengubah warna *congo red* menjadi biru tua (Popoola et al., 2021).

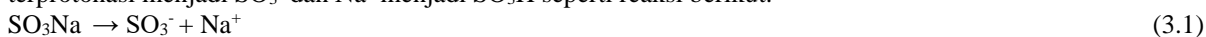
Pada penelitian ini, kitosan yang telah terbentuk akan digunakan dalam proses koagulasi-flokulasi sebagai koagulan dalam menyisihkan konsentrasi zat warna *congo red*. Zat warna ini diatur dalam kondisi asam dengan pH 3. Penentuan pH tersebut didasarkan pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh (You et al., 2018), karena pada pH 3 menghasilkan efisiensi penyisihan yang optimum. Larutan air limbah artifisial yang telah disiapkan ditambahkan dengan koagulan untuk menetralkan muatan elektrik pada saat proses koagulasi. Penetralkan muatan yang terjadi akan membentuk partikel-partikel yang saling bergabung membentuk flok-flok kecil dengan mengurangi gaya tolak menolak antar partikel. Penetralkan muatan elektrik dilakukan dengan penambahan bahan yang disebut koagulan, yaitu suatu zat yang prinsip kerjanya mendestabilisasi partikel tersuspensi (koloid) dan memperbesar laju pembentukan flok sehingga terjadi koagulasi. Flok-flok kecil yang telah terbentuk pada proses koagulasi, kemudian diproses secara flokulasi agar partikel dan koloid mudah untuk diendapkan karena membentuk flok yang lebih besar (Anggorowati, 2021). Berikut ini merupakan hasil koagulasi-flokulasi pada penelitian ini.



**Gambar 15.** Pengaruh Dosis Koagulan dan Konsentrasi Congo Red Terhadap Penyisihan Konsentrasi Congo Red

Berdasarkan Gambar 2, seiring meningkatnya pemberian dosis koagulan kitosan dan semakin besarnya konsentrasi zat warna congo red, maka efisiensi penyisihan konsentrasi congo red juga semakin meningkat hingga titik seimbang. Hal tersebut sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh (You et al., 2018), bahwa efisiensi penyisihan *congo red* yang meningkat seiring peningkatan dosis koagulan dikarenakan luas permukaan yang lebih besar dan jumlah koagulan yang lebih banyak sehingga penyisihan terus meningkat hingga mencapai titik setimbang. Dapat dilihat pada Gambar 2, dosis optimum koagulan kitosan dalam menurunkan konsentrasi zat warna *congo red* adalah sebesar 100 mg/L pada masing-masing konsentrasi *congo red*. Persentase penyisihan konsentrasi *congo red* pada dosis 400 ppm adalah 99,9% dan konsentrasi *congo red* setelah pengolahan tersisa 0,9 ppm. Penurunan konsentrasi tersebut telah memenuhi standar baku mutu yang ditetapkan oleh *Regulation (EC) No.1907/2006 of the European Parliament and of the Council of December 18th, 2006* tentang *Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals (REACH)* menjelaskan bahwa batas konsentrasi zat warna azo adalah sebesar 30 ppm.

Efisiensi penyisihan yang tergolong sangat tinggi juga didukung oleh adanya muatan yang berlawanan antara koagulan kitosan dan zat warna congo red. Koagulan kitosan memiliki muatan positif karena mengandung gugus fungsi berupa amina ( $\text{NH}_2$ ) dan congo red memiliki muatan negatif karena mengandung gugus sulfonat ( $\text{SO}_3$ ) sehingga keduanya akan tarik-menarik (You et al., 2018). Selanjutnya juga didukung oleh keadaan larutan congo red dalam pH 3 yang menyebabkan gugus fungsi  $\text{NH}_2$  pada di dalam larutan akan terprotonasi menjadi ( $\text{NH}_3^+$ ) (Setyaningtyas & Sulaeman, 2007). Proton yang berlebih dalam  $\text{NH}_3^+$  tersebut akan distabilkan oleh struktur aromatik pada *congo red*. Proses tersebut menyebabkan timbulnya interaksi antara molekul *congo red* dan cincin aromatik yang membentuk agregasi atau berkumpulnya partikel menjadi satu gabungan molekul yang lebih besar. Terdapat gugus ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) dalam larutan *congo red* yang akan terprotonasi menjadi  $\text{SO}_3^-$  dan  $\text{Na}^+$  menjadi  $\text{SO}_3\text{H}$  seperti reaksi berikut.



Keadaan tersebut menyebabkan penurunan zat terlarut dan menjadikan peningkatan efisiensi penyisihan *congo red* (Setyaningtyas & Sulaeman, 2007).

#### 4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang didapat pada penelitian ini yaitu penggunaan koagulan kitosan yang diekstrak langsung dari limbah cangkang kepiting bakau (*Scylla serrata*) sangat efektif untuk menurunkan konsentrasi zat warna congo red. Dosis optimum koagulan kitosan dalam menurunkan konsentrasi zat warna congo red yaitu 100 mg/L pada konsentrasi congo red sebesar 400 ppm. Efisiensi penyisihan pada dosis tersebut sebesar 99,9% yang hanya menyisakan 0,9 ppm konsentrasi congo red. Konsentrasi tersebut telah sesuai dengan standar baku mutu *Regulation (EC) No.1907/2006 of the European Parliament and of the Council of December 18th, 2006* tentang *Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals (REACH)*.

## 5. DAFTAR PUSTAKA

- Anggorowati, A. A. (2021). Serbuk Biji Buah Semangka Dan Pepaya Sebagai Koagulan Alami Dalam Penjernihan Air. In *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal Of Applied Chemistry)* (Vol. 9, Issue 1).
- B.A Hana, G. A., & Rosariawari, F. (2021). Pengaruh Temperatur Dan Waktu Pada Proses Pemanfaatan Cangkang Kepiting Menjadi Kitosan Dalam Menyisihkan Logam Berat Terlarut (Cu 2+ ). 2(1).
- Januariawan, W., Wayan, I., Suyasa, B., & Gunawan, G. (2019). Biodegradasi Congo Red Menggunakan Biofilm Yang Ditumbuhkan Dengan Inokulum Suspensi Aktif Pada Permukaan Batu Vulkanik. In *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal Of Applied Chemistry)* (Vol. 7, Issue 1).
- Marganof. (2003). Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, Dan Tembaga) Di Perairan.
- Melani, A., & Pratama, P. (2023). Limbah Cangkang Kepiting Sebagai Biokoagulan Pada Sistem Water Treatment (Kajian Pengaruh Variasi Jenis Dan Konsentrasi Koagulan, Kecepatan Pengadukan). In *Jurnal Inovator* (Vol. 6, Issue 2).
- N.M. Puspawati, & I.N. Simpen. (2010). Optimasi Deasetilasi Khitin Dari Kulit Udang Dan Cangkang Kepiting Limbah Restoran Seafood Menjadi Khitosan Melalui Variasi Konsentrasi Naoh. *Jurnal Kimia*, 4(1), 79–90.
- Popoola, T. J., Okoronkwo, A. E., Oluwasina, O. O., & Adebayo, M. A. (2021). Preparation, Characterization, And Application Of A Homemade Graphene For The Removal Of Congo Red From Aqueous Solutions. *Environmental Science And Pollution Research*, 28(37), 52174–52187.
- Rohmatul Ulya, A. (2021). Pemanfaatan Adsorben Dari Limbah Koran Bekas Dan Bentonit Untuk Mengurangi Kadar Zat Warna Congo Red.
- Setyaningtyas, T., & Sulaeman, U. (2007). Pengaruh Ph Larutan Dan Ukuran Partikel Abu Sekam Padi Terhadap Penurunan Kadar Congo Red. *Molekul*, 2(1), 7–12.
- Sharma, S., & Ahammed, M. M. (2023). Application Of Modified Water Treatment Residuals In Water And Wastewater Treatment: A Review. *Heliyon*, 9(5).
- Sibiya, N. P., Amo-Duodu, G., Tetteh, E. K., & Rathilal, S. (2022). Effect Of Magnetized Coagulants On Wastewater Treatment: Rice Starch And Chitosan Ratios Evaluation. *Polymers*, 14(20).
- Sun, Y., Yu, Y., Zhou, S., Shah, K. J., Sun, W., Zhai, J., & Zheng, H. (2022). Functionalized Chitosan-Magnetic Flocculants For Heavy Metal And Dye Removal Modeled By An Artificial Neural Network. *Separation And Purification Technology*, 282, 120002.
- Yanti, R., Drastinawati, & Yusnimar. (2018). Sintesis Kitosan Dari Limbah Cangkang Kepiting Dengan Variasi Suhu Dan Waktu Pada Proses Deasetilasi. *Jom Fteknik*, 5(2), 1–7.
- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile Dye Wastewater Characteristics And Constituents Of Synthetic Effluents: A Critical Review. In *International Journal Of Environmental Science And Technology* (Vol. 16, Issue 2, Pp. 1193–1226). Center For Environmental And Energy Research And Studies.
- You, L., Huang, C., Lu, F., Wang, A., Liu, X., & Zhang, Q. (2018). Facile Synthesis Of High Performance Porous Magnetic Chitosan - Polyethylenimine Polymer Composite For Congo Red Removal. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 107, 1620–1628.