

**PEMBUATAN MIKROKAPSUL KITOSAN GEL TERSAMBUNG SILANG
ETILEN GLIKOL DIGLISIDIL ETER (Psf-Egde-Cts) SEBAGAI ADSORBEN ZAT
WARNA *Procion Red Mx 8b***

**(PREPARATION OF MICROCAPSULE OF CHITOSAN GEL BEADS
CROSSLINKED WITH ETHYLENE GLYCOL DIGLYCIDYL ETHER (Psf-Egde-Cts)
AS ADSORBENT FOR *Procion Red Mx 8b* Dye)**

Triana Kusumaningsih^{1*}, Desi Suci Handayani¹, Yuni Lestari¹

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam UNS Jl. Ir.Sutami 36 A
Kentingan Surakarta 57126 Tlp/fax: 0271-663375

* e-mail: triana.kusumaningsih@yahoo.com

Received 25 December 2011, accepted 15 February 2012, Published 05 March 2012

ABSTRAK

Mikrokapsul kitosan gel tersambung silang etilen glikol diglisidil eter (PSF-EGDE-CTS) telah dibuat untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dan stabilitas kitosan dalam kondisi asam. Mikrokapsul PSF-EGDE-CTS dibuat melalui tiga tahap yaitu pembentukan gel (CTS), proses sambung silang dengan EGDE (EGDE-CTS) dan mikroenkapsulasi dengan PSF (PSF-EGDE-CTS). Karakterisasi hasil sintesis dilakukan dengan spektroskopi FTIR dan SEM. Selanjutnya PSF-EGDE-CTS digunakan untuk uji adsorpsi limbah zat warna *Procion Red MX 8B*. Adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B* oleh kitosan termodifikasi dilakukan dengan variasi pH dan waktu kontak untuk mencari kondisi optimum adsorpsi. Mikrokapsul PSF-EGDE-CTS yang diperoleh adalah 94,79% (b/b). Kondisi optimum adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B* oleh PSF-EGDE-CTS terjadi pada pH 5 dan waktu kontak 24 jam. Daya serap PSF-EGDE-CTS pada uji adsorpsi limbah zat warna *Procion Red MX 8B* adalah sebesar 40,69 mg/g.

Kata kunci : adsorpsi, kitosan, mikrokapsul, *Procion Red MX 8B*.

ABSTRACT

Microcapsules of chitosan gel beads crosslinked with *Ethylene Glycol Diglycidyl Ether* (PSF-EGDE-CTS) were prepared to improve adsorption capacity and mechanical stability of chitosan at acidic condition. These microcapsules were prepared through three step i.e. the formation of gel beads (CTS), crosslinked CTS with EGDE (EGDE-CTS) and microencapsulation of EGDE-CTS with Polysulfone (PSF-EGDE-CTS). Product characterizations were carried out using FTIR and SEM. The adsorptions were carried out by variation of pH and contact time in order to determine the optimum condition of adsorption. The yield of Microcapsules PSF-EGDE-CTS was 94,79 wt %. The optimum condition of *Procion Red MX 8B* dye adsorption by PSF-EGDE-CTS is at pH 5 and 24 hours of contact time. The adsorption capacity of PSF-EGDE-CTS is 40,69 mg/g.

Keywords : adsorption, chitosan, crosslink, microcapsules, *Procion Red MX 8B*.

PENDAHULUAN

Sekitar 10% dari 7×10^5 ton zat warna yang diproduksi secara komersial setiap tahun lepas dalam perairan sebagai kontribusi limbah dari industri tekstil (Allen *and* Koumanova, 2005). Proses pewarnaan tekstil mengakibatkan lebih kurang 24% dari zat warna dan 67% garam yang digunakan pada pewarnaan, lolos sebagai limbah dan masuk ke lingkungan perairan.

Zat warna *Procion red MX 8B* merupakan zat warna reaktif golongan diklorotriazina yang dapat mengalami reaksi substitusi dengan serat dan membentuk ikatan ester yang mempunyai reaktivitas paling tinggi dibanding zat warna golongan lain (Farrel, 2007). Limbah zat warna *Procion red MX 8B* yang lepas dapat bersifat toksik bagi makhluk hidup (Uygur *and* Kok, 2007).

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk penghilangan warna (*decoloring*) adalah adsorpsi dengan kitosan. Kitosan memiliki gugus amina bebas (NH_2) dan hidroksil (OH) yang dapat berikatan dengan gugus reaktif dari zat warna. Biopolimer yang alami dan tidak beracun ini sekarang secara luas diproduksi secara komersial dari limbah kulit udang dan kepiting (No *et al.*, 2000). Keunggulan adsorben kitosan yaitu jumlahnya melimpah, mudah diperoleh dan ramah lingkungan (Guibal *et al.*, 1999).

Pujiastuti (2007) telah melakukan sintesis kitosan dari cangkang bekicot yang kemudian diubah menjadi kitosan sulfat dan digunakan sebagai adsorben zat warna *Procion Red MX 8B* dengan kapasitas adsorpsi 9,71 mg/g. Pada penelitian tersebut diperoleh bahwa kondisi optimum untuk adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B* dengan kitosan dan kitosan sulfat terjadi pada pH 2 dan waktu kontak 15 menit, namun kemampuan adsorpsi kitosan masih relatif rendah. Di samping itu kitosan juga memiliki kelarutan yang tinggi pada kondisi asam.

Kitosan gel (CTS) merupakan salah satu bentuk modifikasi kitosan yang dilakukan dengan mengubah bentuk kitosan dari bentuk serbuk menjadi gel. Pembuatan CTS ini dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan. CTS memiliki kelarutan yang tinggi pada kondisi asam, maka perlu dilakukan suatu cara untuk meningkatkan stabilitasnya.

Peningkatan stabilitas material dapat dilakukan dengan cara sambung silang (Li *and* Bai, 2006) dan mikroenkapsulasi (Fei *et al.*, 2005). Schmuhl (2001) melakukan sambung silang kitosan dengan *epichlorohydrin* untuk mengadsorpsi ion Cu(II) dan Cr(VI) . Modrzejewska (2006) telah melakukan sambung silang kitosan dengan logam

Cu(II) dan Ag(I) sebagai adsorben logam Cr(VI). Fei *et al.* (2005) telah melakukan mikroenkapsulasi kitosan gel yang telah disambung silang sebagai adsorben logam Cu(II).

Mengacu penelitian yang telah dilakukan Fei *et al.* (2005) tersebut maka perlu dilakukan penelitian untuk memanfaatkan modifikasi kitosan sebagai adsorben zat warna. Modifikasi kitosan dilakukan dengan mengubah bentuk kitosan dari serbuk menjadi kitosan gel (CTS), dilakukan sambung silang dengan EGDE menghasilkan EGDE-CTS kemudian dilanjutkan dengan mikroenkapsulasi dengan *polysulfone* menghasilkan PSF-EGDE-CTS. Selanjutnya PSF-EGDE-CTS digunakan sebagai adsorben zat warna *Procion Red MX 8B*.

METODE PENELITIAN

Bahan

Chitosan dengan DD 85% (Aldrich), *polysulfone*(PSF) Aldrich., *ethylene glycol diglycidyl ether* (EGDE) (Aldrich), SPAN 80 (Merck), SPAN 20 (Merck), *n,n-dimethyl formamide* (DMF) (Merck), parafin (Merck), CH₃COOH (Merck), CH₃COONa (Merck), NH₃ 25 % (Merck), NH₄Cl (Merck), NaOH (Merck), *deionized Water* (PAU UGM), zat warna *Procion Red MX 8B*., limbah zat warna *Procion Red MX 8B*, Metanol (Merck), Etanol (Merck), Isopropanol (Merck).

Alat

pH meter Corning 430, Spektrofotometer FTIR Shimadzu 8201 PC pelet KBr, Spektroskopi UV-Vis Shimadzu UV-1601 PC, SEM (JSM-35 C).

Cara Penelitian

Preparasi Chitosan Gel (CTS)

Kitosan gel (CTS) dibuat dengan melarutkan 2 g kitosan di dalam 100 mL 2% (b/b) asam asetat. Larutan ini diteteskan melalui buret ke dalam suatu gelation medium terdiri dari 20% (b/b) NaOH, 30% (b/b) metanol dan 50% (b/b) akuades. Kitosan gel yang terbentuk dibiarkan di dalam medium ini selama 24 jam, selanjutnya dicuci dengan akuades.

Sambung silang CTS dengan EGDE

Kitosan gel (CTS) kemudian disambung silang secara kimia dengan 5% EGDE dalam suatu larutan campuran air-etanol selama 12 jam pada suhu kamar, kemudian dibilas dengan etanol, dilanjutkan dengan akuades sehingga menghasilkan EGDE- CTS.

Mikroenkapsulasi dengan PSF

Proses mikroenkapsulasi dilakukan dengan menggunakan metode inversi fasa emulsi yaitu dengan menambahkan EGDE-CTS ke dalam emulsi A. Emulsi A dibuat dengan mencampurkan fase air yang terdiri dari 10% (b/b) PSF dalam DMF dengan fase organik yang terdiri dari 5% (b/b) SPAN 80 dalam parafin. Pada emulsi A, parafin sebagai fase kontinu, SPAN 80 sebagai pengemulsi dan larutan PSF sebagai fase pendispersi. Setelah waktu yang diinginkan, emulsi air dalam minyak yang lain (Emulsi B) yang terdiri dari dari Aquades:paraffin:SPAN 80 dengan perbandingan 70:28:2. ditambahkan ke dalam campuran, sehingga menggumpalkan semua tetesan mikro PSF dalam emulsi A. Butiran mikrokapsul PSF-EGDE-CTS kemudian dipisahkan, disaring dan dicuci dengan larutan 20% berat Tween 20 dan kemudian dengan aquades.

Uji stabilitas adsorben

Sebanyak 0,1 g adsorben dimasukkan ke dalam larutan pH 1 kemudian distirer dengan kecepatan tinggi hingga adsorben tersebut larut.

Adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B*

Adsorpsi zat warna *Procion red MX 8B* dilakukan pada 3 jenis adsorben kitosan termodifikasi yaitu CTS, EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS dengan metode *batch*. Optimasi adsorpsi didasarkan pada orientasi pH larutan *Procion Red MX 8B* dan orientasi waktu kontak.

Pembuatan kurva standar larutan zat warna *Procion red MX 8B* dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan zat warna 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Larutan zat warna dengan variasi konsentrasi tersebut diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 540 nm.

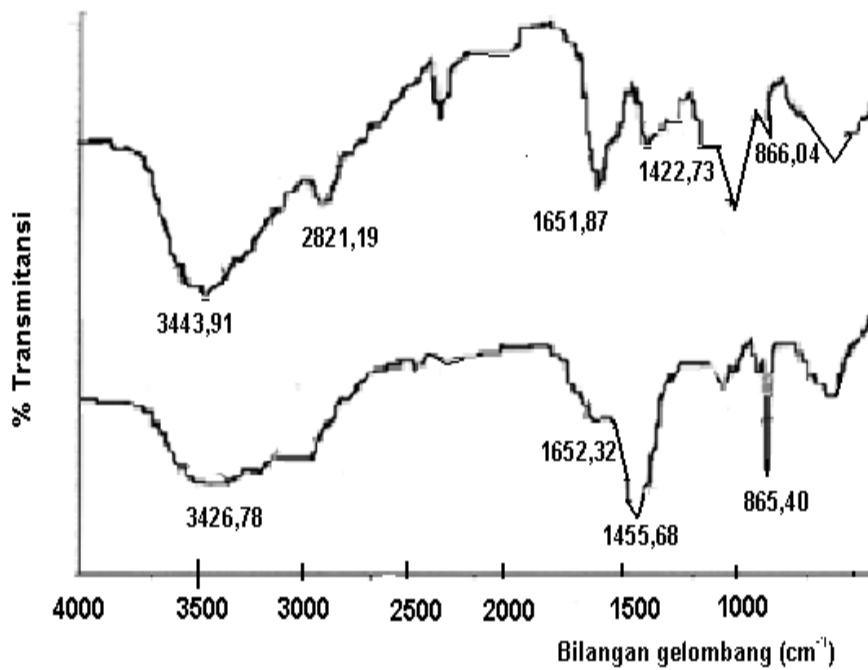
Optimasi kondisi keasaman dilakukan pada variasi pH 3, 5, 7, 9, dan 11. Sistem yang dipakai selama proses untuk mempertahankan pH adalah *buffer* di mana untuk pH 3, 5 dan 7 digunakan sistem *buffer* asetat sementara untuk pH 9 dan 11 digunakan sistem *buffer* amonia. Variasi waktu kontak dilakukan pada waktu 0, 6, 12, 18, 24, 30, 36, 42, dan 48 jam.

PEMBAHASAN

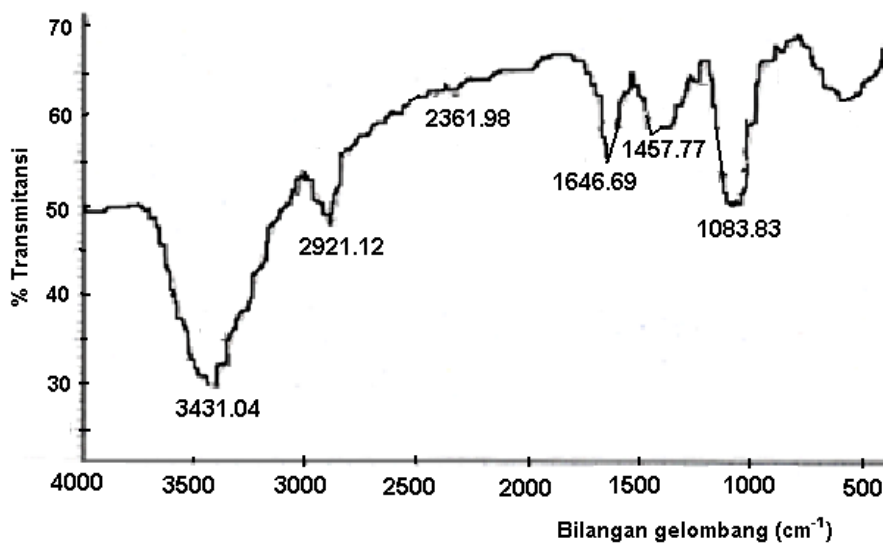
Preparasi kitosan termodifikasi

Proses pembuatan kitosan gel dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dari kitosan. CTS memiliki struktur yang sama dengan kitosan, berbentuk butiran dengan diameter 2 mm sampai dengan 5 mm. Hasil analisis dengan

FTIR dari kitosan dan CTS ditunjukkan pada Gambar 1. Pada intinya serapan baik pada kitosan maupun CTS adalah sama, hanya pada CTS serapan 3400 cm^{-1} mengalami pelebaran yang diduga karena adanya asam yang terjebak di dalam CTS, akan tetapi dapat hilang pada proses selanjutnya. Hal ini ditandai dengan spektra pada hasil crosslink berikutnya yang tidak melebar. Puncak pada daerah 1650 cm^{-1} yang menunjukkan N-H bending dalam $-\text{NH}_2$ dari CTS melemah karena pada CTS N-H berada dalam bentuk NH_3^+ yang didukung dengan meningkatnya serapan di daerah 1450 cm^{-1} .

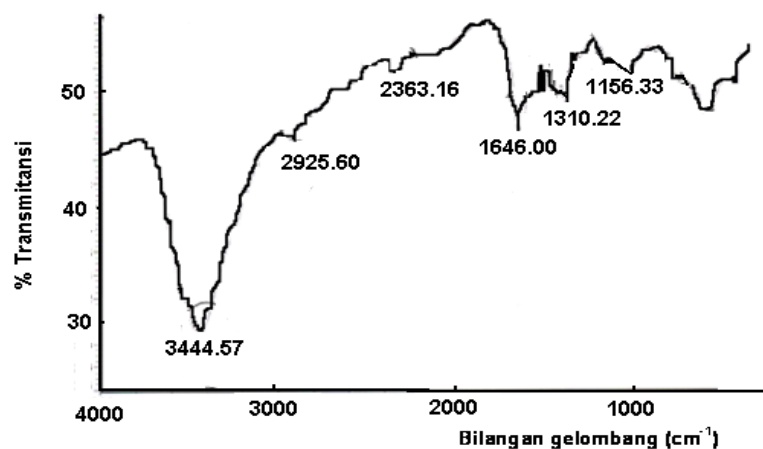


Gambar 1. Spektra IR kitosan dan CTS



Gambar 2. Spektra IR EGDE-CTS

Proses sambung silang merupakan penggabungan rantai polimer dengan suatu senyawa penyambung silang secara ionik maupun secara kovalen yang dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan stabilitas kitosan gel tersebut dalam suasana asam. CTS yang diperoleh selanjutnya disambung silang dengan EGDE sebanyak 5% dari berat CTS dalam pelarut air-etanol dengan komposisi 1:1. EGDE mempunyai dua gugus epoksida sehingga sangat reaktif. Proses sambung silang terjadi pada gugus amina (NH_2) dari CTS dengan gugus epoksida dari EGDE. Hal ini mengubah sifat CTS dari mudah larut dalam asam menjadi tidak larut dalam asam. Pada proses sambung silang tersebut EGDE akan berikatan dengan gugus amina primer (NH_2) dari CTS yang mana gugus tersebut merupakan situs aktif yang digunakan untuk berikatan dengan gugus reaktif pada zat warna. Hasil sambung silang ini akan mengurangi gugus amina primer dari CTS. Hal ini akan berakibat pada menurunnya kemampuan adsorpsi dari EGDE-CTS ini. Walaupun kemampuan adsorpsinya menurun akan tetapi kestabilan EGDE-CTS meningkat yaitu tidak mudah larut dalam asam. Hasil analisis dengan FTIR dari EGDE-CTS ditunjukkan pada Gambar 2. Puncak pada 3431 cm^{-1} adalah vibrasi ulur gugus $-\text{OH}$. Puncak pada daerah tersebut sudah tidak melebar seperti pada CTS, asam yang terjebak sudah hilang. Dengan terbentuknya EGDE-CTS juga memperpanjang rantai $-\text{C}-$ dari CTS yang dapat ditunjukkan dengan munculnya pita serapan pada posisi 2921 cm^{-1} . Serapan pada daerah 2361 cm^{-1} merupakan vibrasi N-H dalam NH_3^+ . Serapan pada 1646 cm^{-1} merupakan serapan N-H bending dalam $-\text{NH}_2$. Serapan pada 1457 cm^{-1} merupakan serapan N-H dalam NH_3^+ semakin melemah. Ini menunjukkan bahwa EGDE sudah tersambung silang pada CTS. Serapan pada bilangan gelombang 1083 cm^{-1} menunjukkan serapan C-O pada C-OH.

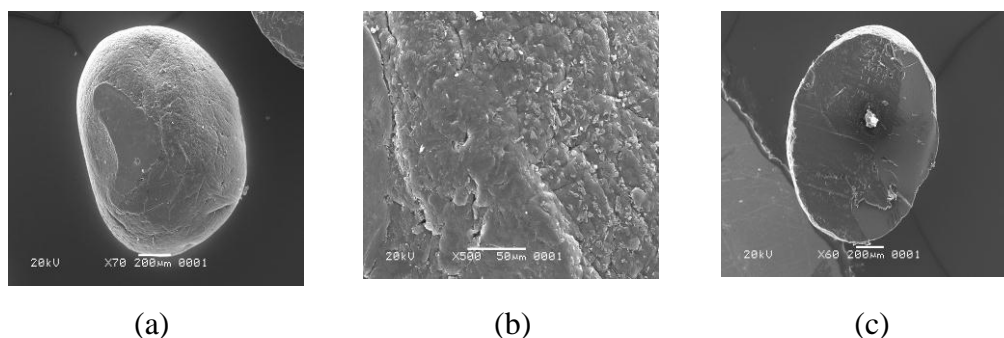


Gambar 3. Spektra IR PSF-EGDE-CTS

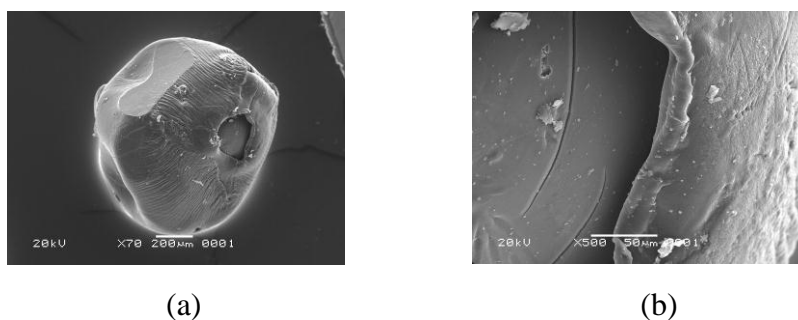
Proses mikroenkapsulasi dilakukan dengan metode emulsi fasa inverse. Mikroenkapsulasi ini dilakukan dengan tujuan agar material di dalam kapsul ini memiliki

ketahanan yang lebih baik terhadap lingkungan karena adanya dinding yang melapisi. Hasil analisis PSF-EGDE-CTS dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 3. Puncak baru terlihat juga pada daerah 1310 cm^{-1} dan 1156 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus sulfon.

Hasil karakterisasi morfologi permukaan EGDE-CTS dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 4, dimana (a) adalah EGDE-CTS secara utuh dengan perbesaran 70x, (b) merupakan morfologi permukaan dari EGDE-CTS dengan perbesaran 500x dan (c) merupakan penampang irisan dari EGDE-CTS. Hasil SEM PSF-EGDE-CTS ditampilkan pada Gambar 5. Pada Gambar 5 (a) memperlihatkan bahwa terdapat semacam dinding yang melapisi bahan inti. Hal ini tampak jelas dari Gambar 5 (b) setelah mengalami perbesaran 500x. Berdasarkan Gambar 5 (b), maka dapat dihitung besarnya ketebalan dinding yang melapisi, yaitu sekitar $25\text{ }\mu\text{m}$. Dengan adanya dinding lapisan tersebut maka mengindikasikan bahwa PSF-EGDE-CTS telah terbentuk.



Gambar 4. Gambar SEM dari EGDE-CTS pada (a) keseluruhan, (b) permukaan dan (c) pada irisan



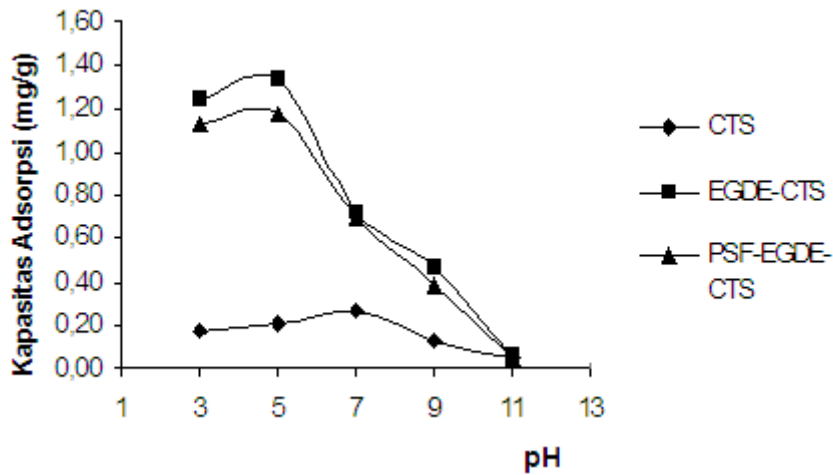
Gambar 5. Gambar SEM dari PSF-EGDE-CTS pada perbesaran yang berbeda

Proses adsorpsi

Penentuan kondisi optimum adsorpsi kitosan termodifikasi meliputi orientasi pH dan waktu kontak. Penentuan panjang gelombang maksimum zat warna *Procion red MX*

8B dilakukan dengan Spektrofotometri UV-Vis. Hasil nilai λ maks untuk zat warna *Procion red MX 8B* adalah 540 nm.

Grafik yang menunjukkan hubungan antara pH dengan kemampuan adsorpsi kitosan termodifikasi disajikan pada Gambar 6. pH optimum untuk adsorpsi dengan CTS terjadi pada pH 7. Pada pH dibawah 5 CTS tersebut larut karena pada dasarnya kitosan larut pada kondisi asam. Sedangkan untuk EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS pada kondisi asam tidak larut karena telah mengalami crosslink sehingga stabilitasnya pada kondisi asam meningkat. Kondisi pH optimum untuk kedua jenis adsorben ini terjadi pada pH 5. Pada kondisi basa menunjukkan penurunan kemampuan adsorpsi karena gugus amina dari kitosan yang terprotonasi tidak banyak bila dibandingkan pada kondisi asam.

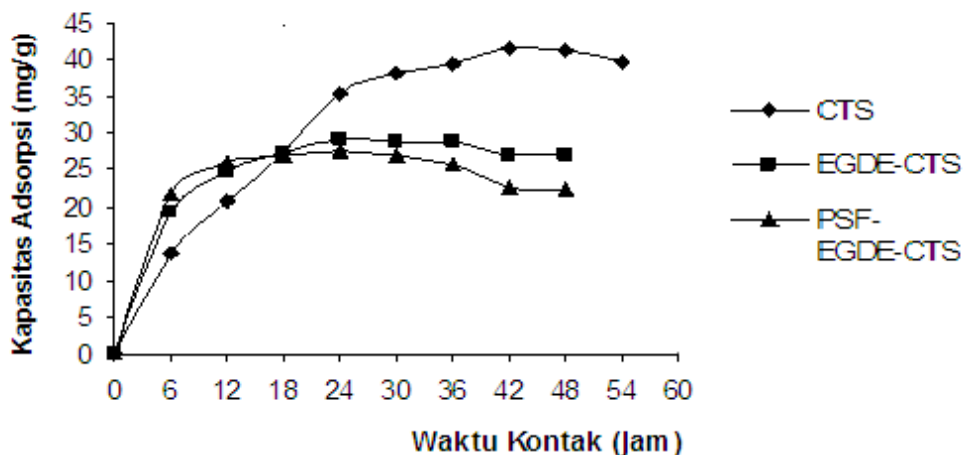


Gambar 6. Grafik hubungan antara pH dan kemampuan adsorpsi kitosan termodifikasi

Waktu kontak adalah waktu yang diperlukan adsorben untuk menyerap zat warna *Procion red MX 8B* hingga seluruh situs aktif terpakai. Pengaruh lamanya waktu kontak terhadap proses adsorpsi ditunjukkan oleh Gambar 7. CTS mempunyai waktu kontak optimum yang paling lama yaitu 42 jam., EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS mempunyai waktu kontak optimum yang lebih cepat yaitu 24 jam.

Uji proses adsorpsi pada limbah warna *Procion red MX 8B* dilakukan pada kondisi pH optimum dan waktu kontak optimum. pH optimum yaitu pada pH 7 untuk CTS dan pH 5 untuk EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS. Sedangkan waktu kontak optimum dilakukan selama 42 jam untuk CTS dan 24 jam untuk EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS. Pada penelitian ini sebanyak 10 ml zat warna (15 ppm) diadsorpsi dengan penambahan 100 mg adsorben. Adsorpsi limbah zat warna *Procion Red MX 8B* oleh PSF-EGDE-CTS menghasilkan kapasitas adsorpsi 40,69 mg/g. Hasil tersebut paling rendah bila dibandingkan dengan CTS dan EGDE-CTS. Meskipun kapasitas adsorpsinya paling rendah

bila dibandingkan ketiga bentuk modifikasi diatas, PSF-EGDE-CTS masih memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih bagus apabila dibandingkan dengan kitosan saja tanpa modifikasi (19,03 mg/g)



Gambar 7. Grafik hubungan antara kemampuan adsorpsi kitosan termodifikasi terhadap waktu kontak

Desorpsi menunjukkan seberapa besar kemampuan adsorben dalam melepaskan kembali ikatannya. Banyaknya % desorpsi rata-rata untuk CTS adalah 0,89%. Hal ini berarti bahwa interaksi fisika yang terjadi adalah 0,89% sedangkan interaksi kimia yang terjadi adalah 99,11%. Begitu pula untuk EGDE-CTS dan PSF-EGDE-CTS. Jadi untuk ketiga jenis adsorben di atas besarnya interaksi kimia lebih besar dari interaksi fisika.

KESIMPULAN

Sintesis mikrokapsul PSF-EGDE-CTS dapat dilakukan dengan pembentukan kitosan gel, sambung silang dengan EGDE dan mikroenkapsulasi dengan PSF. Kondisi optimum adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B* oleh PSF-EGDE-CTS terjadi pada kondisi pH 5 dan waktu kontak 24 jam. Kemampuan adsorpsi dan stabilitas kitosan pada adsorpsi zat warna *Procion Red MX 8B* dapat meningkat yaitu sebesar 40,69 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Allenn, S.J., and Koumanova, B., 2005, Decolourization of Water/Wastewater Using Adsorption (Review), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, pp. 175-192.
- Farrel, M.J., 2007, *Color Matching and Utilization of Teegafix High Efficiency Fiber Reactive Dyes in a Production Setting*, Thesis Textile Chemistry, North Carolina State University .

- Fei, C., Luo, G S., Wang W W., and Wang Y J, 2005, Preparation and Adsorption Ability of Polysulfone Microcapsules Containing Modified Chitosan Gel, *Tsinghua Science and Technology*, vol. 10(5), pp. 535-541.
- Guibal, E., A, Larkin, T, Vincent, J.M and Tobin, 1999, Chitosan Sorbents for Platinum Sorption from Dilute Solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 38(10), pp. 4011-4022.
- Modrzejewska, Z; Sujka,W, Dorabialska, M and Zarzycki, 2006, Adsorption of Cr(VI) on Cross-Linked Chitosan Beads, *Separation Science and Technology*, vol. 41, pp. 111-122.
- No. H., Lee and Mayers S.P., 2000, Corelation between physicochemical characteristic and binding capacities on chitosan product, *Journal of Food Science*, vol. 65(7), pp. 1134-1137.
- Pujiastuti, 2007, *Adsorpsi Limbah Zat Warna Tekstil Jenis Procion Red MX 8B oleh Kitosan dan Kitosan Sulfat Hasil Deasetilasi Kitin Cangkang Bekicot (Achatina fullica)*, Skripsi FMIPA UNS, Surakarta.
- Schmuhl, R , HM Krieg and Keizer K, 2001, *Adsorption of Cu(II) and Cr(IV) ions by chitosan: Kinetics and Equilibrium Studies*, diakses 24 Juli 2006, <http://www.wrc.org.za>
- Uygur, A., and K k, E.2007, *Decolorisation Treatments of Azo Dyes Waste Waters Including Dichlorotriazinyl Reactive Groups by Using Oxidation Method*, Textile Dept., Faculty of Fine Arts. University of Marmara. Istanbul, Turkey.