

PEMBUATAN KITOSAN MAKROPORI MENGGUNAKAN *ETHYLENE GLYCOL DIGLYCIDYL ETHER (EGDE)* SEBAGAI *CROSS-LINKER* DAN APLIKASINYA TERHADAP ADSORPSI *METHYL ORANGE*

Ika Siswati, Akhmad Sabarudin*, Darjito

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Jalan Veteran, Malang, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
email: sabarjpn@ub.ac.id

ABSTRAK

Kitosan makropori (CS-M) dipreparasi menggunakan EGDE sebagai *cross-linker* dan garam NaCl sebagai porogen. Kemampuan adsorpsi kitosan makropori terhadap zat warna *methyl orange* dipelajari melalui pengaruh pH dan variasi kitosan : EGDE (CS:EGE). Kemudian kitosan makropori dikarakterisasi menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*) dan Spektrofotometer FT-IR. Adsorpsi terbesar dihasilkan pada variasi CS:EGDE 4 g : 240 mg yang dicapai pada pH 7 dengan waktu kontak 180 menit. Hasil karakterisasi dengan SEM memperlihatkan struktur makropori pada CS-M dengan ukuran diameter pori berkisar antara 3-12 μm .

Kata kunci: adsorpsi, kitosan, makropori, *methyl orange*.

ABSTRACT

Macroporous chitosan (CS-M) were prepared by using EGDE as cross-linker and NaCl particles as the porogen. The effect of pH of dye solution and variation of composition chitosan : EGDE (CS:EGDE) on adsorption abilities of macroporous chitosan were investigated. Then macroporous chitosan characterized by using SEM and FT-IR spectrophotometer. At the ratio of CS:EGDE was 4 g : 240 mg, the highest adsorption of methyl orange was achieved at the pH 7, along with the contact time of 180 minutes. The result of characterization by SEM showed macropore structure on CS-M with diameter size of pore about 3-12 μm .

Key words: adsorption, chitosan, macroporous, methyl orange

PENDAHULUAN

Pada proses pewarnaan tekstil dihasilkan sekitar 24% zat warna dan 67% garam yang digunakan pada pewarnaan yang kemudian masuk ke lingkungan perairan sebagai limbah [1]. Dari sebagian besar zat warna sintetis yang diproduksi, senyawa azo adalah yang dominan. *Methyl orange* merupakan zat warna azo anionik yang paling banyak digunakan dalam industri percetakan, tekstil, fotografi, dan sebagai indikator warna. Zat-zat warna azo seperti *methyl orange* diketahui bersifat karsinogenik. Oleh karenanya, sebelum limbah dibuang ke lingkungan perlu dilakukan penanganan terlebih dahulu [2]. Adsorpsi merupakan metode yang paling efektif dan murah untuk menghilangkan limbah zat warna seperti *methyl orange*.

Adsorben yang banyak digunakan pada metode adsorpsi adalah kitosan. Kitosan merupakan senyawa biopolimer yang mengandung gugus amino dalam jumlah besar yang dapat terprotonasi yang memberikan kontribusi pada interaksi dengan zat warna organik seperti *methyl orange* [3]. Di sisi lain kitosan memiliki kekurangan yaitu mudah larut dalam suasana asam. Hal ini dapat diatasi dengan melakukan modifikasi kitosan melalui reaksi *cross-linking* menggunakan agent *cross-linker* seperti EGDE. Pada reaksi ini dua gugus epoksida dari EGDE akan mengikat gugus amino ($-NH_2$) dari kitosan sehingga kestabilan kitosan dalam asam akan meningkat, namun kapasitas adsorpsi kitosan justru akan mengalami penurunan. Oleh karenanya perlu dilakukan modifikasi lainnya untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan, yaitu melalui pembuatan kitosan makropori. Material makropori merupakan material dengan diameter pori rata-rata lebih besar dari 50 nm [4]. Pembuatan kitosan makropori menggunakan partikel NaCl dan silika sebagai porogen telah dikembangkan oleh *Chao (2006)* [5].

Pada penelitian ini telah dilakukan pengembangan pembuatan kitosan makropori menggunakan garam dapur NaCl sebagai porogen dan EGDE sebagai *cross-linker* untuk diaplikasikan pada adsorpsi *methyl orange*. Kondisi optimum adsorpsi kitosan makropori terhadap *methyl orange* dipelajari melalui pengaruh pH dan variasi komposisi CS:EGDE.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: kitosan (Sigma-Aldrich), asam asetat glasial 100% (Sigma-Aldrich), garam dapur Refina (NaCl >99,25%) , padatan *methyl orange*, EGDE 50% (Sigma-Aldrich) , padatan NaOH (Sigma-Aldrich), HCl 37% (Sigma-Aldrich), dan air suling.

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini, antara lain: motor rotari, pH meter (Schoot-Gerate tipe CG.820), neraca analitik (Ohaus tipe AR2130), oven, *shaker* (Edmund Buhler tipe SM 25), ayakan 60-100 mesh, stirer IKAMAG RH, SEM (Hitachi tipe TM 3000), Spektrofotometer FTIR-8400, Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu tipe UV 1601), cawan petri kaca, dan peralatan gelas.

Prosedur

Pembuatan Kitosan Makropori

Kitosan makropori dipreparasi dengan menimbang 4g kitosan kemudian dilarutkan dengan larutan asam asetat:air (5%v/v) dalam gelas kimia 250 mL untuk menghasillkan

larutan 4% (w/w). Larutan diaduk selama 1 jam dan dibiarkan selama 24 jam. Kitosan gel diambil sebanyak 25 mg kemudian ditambahkan dengan EGDE sebanyak x mg ($x = 80, 160, 240$) dan diaduk selama 1 jam. Campuran ditambahkan dengan 5g garam dapur NaCl (ukuran partikel 150-250 μm) sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan stirer selama 1 jam. Larutan selanjutnya dituangkan ke dalam cawan petri kaca dan dibiarkan selama 10 jam. Campuran dievaporasi dalam oven pada temperatur 70°C selama 5 jam. Selanjutnya kitosan makropori yang telah kering direndam dalam 10 mL larutan NaOH 1M selama 2 jam. Membran dicuci dengan air suling hingga bebas klorida. Kemudian dilakukan pengeringan kitosan makropori pada temperatur 110°C hingga diperoleh massa konstan.

Adsorpsi *Methyl Orange*

Larutan *methyl orange* 20 ppm diatur pada pH 3-8. Pengaruh pH pada adsorpsi *methyl orange* dapat diketahui dengan cara 0,2 g kitosan makropori ditambahkan ke dalam 100 mL larutan *methyl orange* dengan berbagai variasi pH, campuran dikocok dengan *shaker* selama 2 jam. Untuk menentukan konsentrasi zat warna, larutan diencerkan menjadi 4 ppm dan diukur serapannya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada λ_{max} 462 nm.

Penentuan waktu kontak pada adsorpsi *methyl orange* dilakukan dengan cara larutan *methyl orange* 20 ppm diatur pada pH 7 dan ditambahkan 0,2 g kitosan makropori. Campuran dikocok dengan *shaker* selama t menit ($t = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 150, 180$). Konsentrasi zat warna diukur dengan Spektrofotometer UV-Vis pada λ_{max} 462 nm.

Pengaruh variasi kitosan:EGDE ditentukan melalui adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori dengan variasi komposisi CS:EGDE 4g : 80mg, 4g : 160mg, 4g : 240mg, adsorpsi dilakukan pada kondisi optimum pH 7 dan waktu kontak 180 menit.

Karakterisasi dengan SEM dan FT-IR

Padatan kitosan makropori dengan variasi komposisi CS:EGDE (4g : 240mg) dikarakterisasi menggunakan SEM dan FT-IR

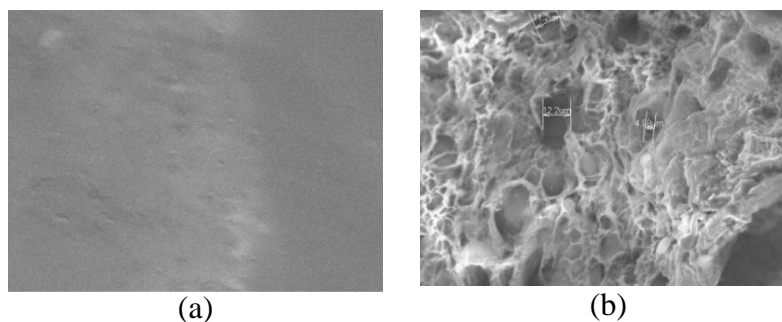
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Kitosan Makropori

Berdasarkan hasil karakterisasi CS-M dengan spektrofotometer FT-IR, diduga bahwa reaksi *cross-linking* kitosan dengan EGDE tidak hanya terjadi pada gugus amino ($-\text{NH}_2$) dari kitosan saja, melainkan juga pada gugus hidroksil ($-\text{OH}$). Hal ini ditunjukkan dengan adanya vibrasi *stretching* dari C-N pada daerah bilangan gelombang 1089,71 cm^{-1} yang menunjukkan

terjadinya reaksi *cross-linking* pada gugus -NH_2 kitosan dan vibrasi C-O dari gugus eter pada daerah $1155,28 \text{ cm}^{-1}$ yang menggambarkan adanya pembentukan eter (-C-O-C-) hasil dari reaksi *cross-linking* EGDE pada gugus hidroksil (-OH) dari kitosan.

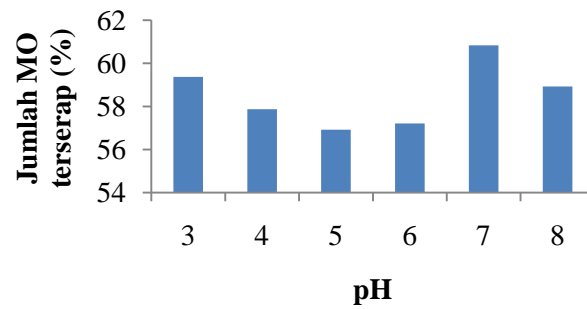
Hasil karakterisasi CS-M menggunakan SEM ditunjukkan pada **Gambar 1**. Morfologi permukaan CS-M memperlihatkan struktur makropori dengan pori yang saling terkoneksi satu dengan lainnya. Ukuran diameter pori yang dihasilkan pada CS-M bervariasi, yaitu 3 hingga $12 \mu\text{m}$.



Gambar 1. Morfologi permukaan CS-NM (a) dan CS-M (b) dengan perbesaran 1000x

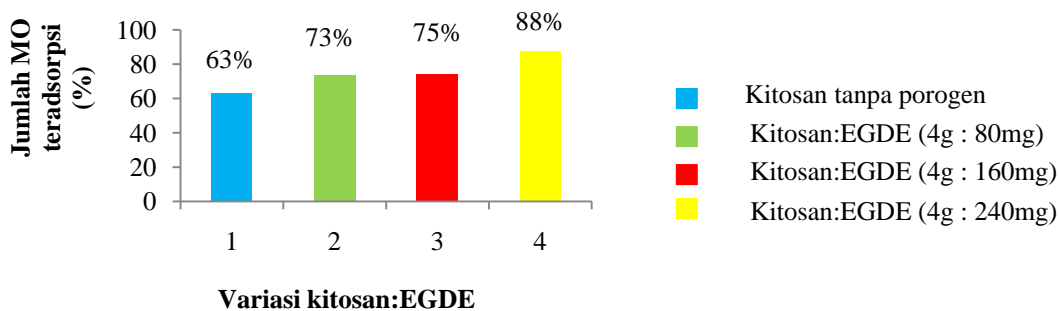
Adsorpsi *Methyl Orange* pada Kitosan Makropori

Adsorpsi kitosan makropori dilakukan pada berbagai parameter, diantaranya pH dan variasi CS:EGDE. Penentuan pH optimum adsorpsi *methyl orange* dilakukan pada variasi pH 3; 4; 5; 6; 7; dan 8 dengan waktu kontak selama 2 jam. Pengaruh pH terhadap jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi ditunjukkan pada **Gambar 2**. pH optimum adsorpsi *methyl orange* menggunakan CS-M tercapai pada pH 7 dengan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi sebesar 61% (6,1 mg/g). Pada $\text{pH} > \text{pKa}$ *methyl orange* (3,76), gugus sulfonat dari *methyl orange* yang terdisosiasi lebih banyak sehingga lebih banyak yang akan berinteraksi dengan situs aktif CS-M dan akan mengakibatkan meningkatnya persen adsorpsi, meskipun pada pH 4 dan 5 peningkatan adsorpsi tidak terjadi. Hal ini diakibatkan stabilitas CS-M pada kondisi netral pH 7 lebih besar jika dibandingkan dengan pH 4 dan 5 sehingga interaksi yang terjadi antara gugus sulfonat terdisosiasi dengan gugus amino terprotonasi dari CS-M akan lebih baik terjadi pada pH 7.



Gambar 2. Grafik hubungan pH terhadap jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi pada CS-M

Kemampuan adsorpsi kitosan makropori dipelajari juga melalui penentuan pengaruh variasi komposisi CS:EGDE. Hasil penentuan pengaruh variasi komposisi CS:EGDE terhadap adsorpsi zat warna *methyl orange*, ditunjukkan pada **Gambar 3**.



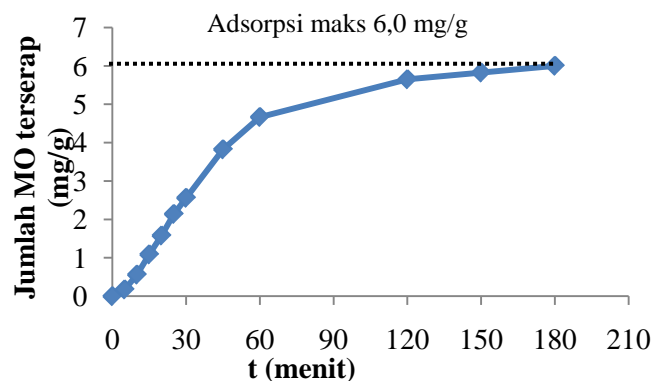
Gambar 3. Grafik hubungan variasi CS:EGDE terhadap jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi pada CS-M

Gambar 3. menunjukkan bahwa variasi CS:EGDE yang memberikan persen adsorpsi terbesar adalah variasi CS-EGDE (4g : 240mg) dengan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi sebesar 88% (8,8 mg/g). Seiring dengan semakin banyaknya EGDE yang digunakan untuk *cross-linking* kitosan maka semakin besar persentase adsorpsi. Pada kasus ini diduga bahwa proses adsorpsi kecil kemungkinan dipengaruhi oleh interaksi elektrostatis, melainkan dipengaruhi oleh kesesuaian ukuran pori adsorben terhadap ukuran molekul *methyl orange*. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan SEM, terlihat bahwa ukuran diameter pori CS-M yang dihasilkan jauh lebih besar jika dibandingkan dengan ukuran molekul *methyl orange* (1,58 x 0,65 x 0,26 nm). Ukuran diameter pori adsorben yang semakin mendekati ukuran molekul adsorbat akan menghasilkan adsorpsi yang lebih baik. Pada variasi kitosan:EGDE (4g : 240mg), kemungkinan pori yang dihasilkan lebih kecil jika dibandingkan dengan variasi lainnya, sehingga ukuran diameter pori kitosan makropori lebih mendekati dari ukuran molekul *methyl orange*, akibatnya adsorpsi lebih mudah terjadi pada variasi ini.

Pada **Gambar 3**. CS-NM memberikan persen adsorpsi yang lebih kecil jika dibandingkan dengan CS-M. Adsorpsi pada CS-NM diduga hanya terjadi secara kimiawi saja, sementara pada CS-M, adsorpsi terjadi baik secara kimiawi maupun fisik.

Kapasitas Adsorpsi dan Konstanta Laju Adsorpsi *Methyl Orange* pada Kitosan Makropori

Waktu kontak merupakan waktu yang dibutuhkan kitosan makropori untuk mengadsorpsi sejumlah tertentu zat warna *methyl orange*.

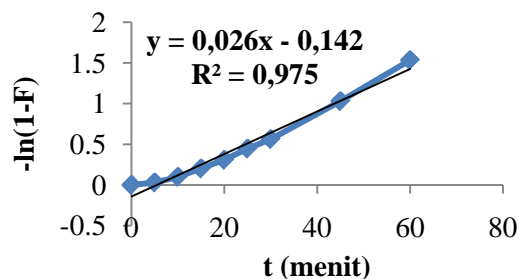


Gambar 4. Grafik hubungan waktu kontak terhadap jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi pada kitosan makropori

Gambar 4. menunjukkan bahwa adsorpsi terbesar terjadi pada menit ke 180 dengan konsentrasi *methyl orange* yang teradsorpsi sebanyak 6,0 mg/g, kesetimbangan adsorpsi telah tercapai. Melalui titik kesetimbangan, *loading half time* ($t_{1/2}$) dapat ditentukan. *Loading half time* ($t_{1/2}$) menunjukkan waktu yang dibutuhkan untuk adsorpsi dengan jumlah teradsorpsi setengah dari kapasitas adsorpsinya, yaitu sekitar 30 menit dengan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi sebesar 2,9 mg/g.

Hasil slope pada **Gambar 5**. menunjukkan konstanta laju dari model adsorpsi pseudo orde satu, yaitu $0,026 \text{ menit}^{-1}$ dengan koefisien relasi sebesar $r^2 = 0,975$.

$$-\ln(1 - F) = -\ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) = kt$$



Gambar 5. Grafik hubungan waktu kontak (t) terhadap $-\ln(1-F)$

KESIMPULAN

pH dan variasi komposisi CS:EGDE berpengaruh terhadap adsorpsi *methyl orange* pada kitosan makropori. Adsorpsi terbesar dihasilkan pada variasi kitosan:EGDE (4g:240mg) dengan jumlah teradsorpsi sebesar 88% (8,8 mg/g) di bawah kondisi optimum pH 7 dan waktu kontak 180 menit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kusumaningsih, T., Desi S.H., dan Yuni L., 2012, Pembuatan Mikrokapsul Kitosan Gel Tersambung Silang Etilen Glikol Diglisidil Eter (Psf-Egde-Cts) sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red Mx 8b. *ALCHEMY J. Penelitian Kimia*, 8(1), Hal: 47-56.
2. Kodom, T., Etsri A., Gbandi, dan Limam M.B., 2012, Photocatalytic Discoloration of Methyl Orange and Indigo Carmine on TiO_2 (P25) Deposited on Conducting Substrates: Effect of H_2O_2 and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, *J. Chemical Technology*, 4 (2), pp. 45-56.
3. Saha, T.K., Nikhil C.B., Subarna K., Mahmooda G.A., Hideki I., dan Yoshinobu F., 2010, Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution, *J. Water Resource and Protection*, 2, pp. 898-906.
4. Mallada, R. dan M. Menendez, 2008, *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier B.V. ,Oxford, pp. 256.
5. Chao, An-Chong, Shu-Huei Y., dan Guo-Syong C., 2006. Using NaCl Particles as Porogen to Prepare a Highly Adsorbent Chitosan Membranes. *J. of Membrane Sci.*, 280, pp. 163-174.
6. Rakhmawati, E., 2007, *Pemanfaatan Kitosan Hasil Deasetilasi Kitin Cangkang Bekicot sebagai Adsorben Zat Warna Remazol Yellow*, Skripsi, Kimia MIPA UNS, Surakarta.