

## PEMBUATAN KITOSAN MAKROPORI MENGGUNAKAN GARAM DAPUR DAN APLIKASINYA TERHADAP ADSORPSI *METHYL ORANGE*

Baiq Octaviana Dwi Anggraeny, Akhmad Sabarudin\*, Barlah Rumhayati

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

\*Alamat korespondensi, Email: sabarjpn@ub.ac.id  
Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

### ABSTRAK

Telah dilakukan kajian mengenai adsorpsi kitosan makropori terhadap *methyl orange* dengan tujuan untuk menentukan pH optimum, waktu kontak optimum, dan pengaruh jumlah porogen terhadap kemampuan adsorpsi kitosan makropori terhadap *methyl orange* pada kondisi optimum. Pembuatan kitosan makropori dilakukan dengan penambahan agen ikat silang *epichlorohydrin* 80 mg dan porogen dari NaCl (garam dapur) dengan komposisi 5, 10, dan 15 g. Adsorpsi oleh kitosan makropori sebanyak 0,2 g dalam 100 ml larutan *methyl orange* 20 ppm pada kondisi pH 3-8, dan lama pengocokan 1-180 menit dengan kecepatan pengocokan 100 rpm. Karakterisasi untuk mengetahui perbedaan karakter fisik dari kitosan makropori dan kitosan tanpa porogen sebagai kontrol dilakukan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dan FTIR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persentase terserap sebesar 91,5%, kondisi optimum terjadi pada pH 3 dengan waktu kontak 180 menit dan konstanta laju adsorpsi 0,0531 menit<sup>-1</sup>. Kitosan makropori dengan komposisi porogen 15 g memiliki persentase terserap yang lebih besar yaitu 94,0% berbeda jauh dengan kitosan tanpa porogen yang menghasilkan persentase terserap sebesar 39,2%.

**Kata kunci** : Kitosan makropori, Porogen, *Methyl Orange*

### ABSTRACT

The study of methyl orange adsorption onto chitosan macroporous was performed in order to determine the optimum pH, optimum contact time, and the effect of porogen amount of adsorbent to absorb methyl orange in optimum condition. Chitosan macroporous was prepared by adding epichlorohydrin 80 mg as crosslinker and NaCl 5, 10, and 15 g as porogen. Chitosan macroporous adsorption was carried by 0.2 g of chitosan into 100 ml of 20 ppm methyl orange solution at pH about 3 - 8, and contact time 1-180 minutes with agitation speed was 100 rpm. Characterization process used SEM (*Scanning Electron Microscopy*) and FTIR, to determine the physical character difference of chitosan as a control and chitosan macroporous. The results showed that the highest percentage was 91.5%, optimum condition occurred at pH 3 with optimum contact time at 180 minutes and adsorption rate constant (k) 0.0531 minutes<sup>-1</sup>. The chitosan macroporous contain 15 g of porogen has greater adsorption than others, with adsorption percentage was 94.0%. It was very different than chitosan without porogen which has adsorption percentage 39.2 % .

**Keywords** : Chitosan macroporous, Porogen, Methyl Orange

### PENDAHULUAN

Zat warna merupakan bahan kimia yang umumnya digunakan pada industri percetakan, tekstil, dan pewarna sintetis. Pencemaran lingkungan akibat pembuangan limbah berwarna dapat terjadi karena zat warna dapat menghambat aktivitas fotosintesis[1]. Diantara berbagai jenis zat warna, *methyl orange* merupakan salah satu zat warna anionik berbentuk serbuk berwarna jingga tua yang memiliki ukuran molekul 1,58 x 0,65 x 0,26 nm

[2]. Teknologi pengolahan limbah yang umum digunakan dan sedang dikembangkan adalah filtrasi, pengendapan, dan adsorpsi. Dibandingkan dengan metode lain adsorpsi merupakan salah satu metode pengolahan limbah yang tidak memerlukan biaya tinggi [3]. Makropori merupakan salah satu jenis padatan berpori yang pada umumnya berukuran lebih besar dari 50 nm. Aplikasi dari makropori antara lain sebagai katalis, katalis pendukung, serta adsorben [4]. Bahan-bahan yang dapat digunakan sebagai material berpori pada umumnya memiliki massa molekul yang relatif besar seperti *poly(vinyl alcohol)*, zeolit, karbon aktif, dan kitosan [5]. Kitosan merupakan biopolimer yang bersifat kationik, dapat dijadikan makropori karena memiliki sifat fisika-kimia yaitu tidak beracun, antibakteri, dan biodegradabel [6]. Sebagai polikationik alam, kitosan memiliki jumlah gugus hidroksil dan amina yang banyak sehingga kitosan memiliki kemampuan adsorpsi yang cukup besar terhadap suatu makromolekul [7].

Kitosan makropori dibuat dengan penambahan porogen yang berfungsi mengontrol ukuran pori membran [8]. Kelemahan dari penggunaan porogen adalah selektivitas dan resistensi yang cukup rendah sehingga perlu adanya penambahan agen ikat-silang (*cross-linking agent*) yang mampu menstabilkan kitosan pada kondisi asam sehingga kitosan tidak mudah rusak. Agen ikat-silang yang umum digunakan terutama pada kitosan adalah senyawa epoksi, genipin, dan *epichlorohydrin* [6]. Pada penelitian Xiaoli Li *et al* (2011) [5], pembuatan polivinyl alkohol-kitosan makropori berbentuk manik diaplikasikan pada kemampuan adsorben dalam menyerap logam berat yaitu  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , dan  $\text{Zn}^{2+}$ . Pada penelitian ini akan dikembangkan pembuatan kitosan makropori menggunakan NaCl yang berasal dari garam dapur sebagai porogen. Kitosan makropori dimodifikasi dengan reaksi ikatan silang dengan *epichlorohydrin*. Sebagai pembanding dilakukan juga pembuatan kitosan tanpa porogen. Penelitian ini menggunakan variasi komposisi NaCl untuk mengetahui efisiensi adsorpsi kitosan makropori dari perbedaan ukuran pori yang terbentuk terhadap jumlah partikel NaCl yang ditambahkan. Selanjutnya di aplikasikan terhadap penyerapan *methyl orange* oleh kitosan makropori pada pH dan waktu kontak optimum.

## **METODA PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Kitosan Aldrich, NaCl > 99.25% (garam dapur) refina, *epichlorohydrin* 99% Aldrich, *methyl orange*, SEM (*Scanning Electron Microscopy*) merk Hitachi tipe TM 3000, *shaker* merk Edmund Buhler tipe SM 25, spektrofotometer UV-Vis merk Shimadzu tipe UV 1601.

## **Prosedur**

### **Pembuatan Kitosan Makropori**

Kitosan ditimbang sebanyak 4 g, dilarutkan dengan asam asetat 5% v/v. Kemudian diaduk dan didiamkan selama 24 jam. Larutan diambil sebanyak 25 g dan ditambahkan 80 mg *epichlorohydrin* sambil diaduk. Selanjutnya, larutan tersebut ditambahkan x g NaCl (garam dapur) dengan massa (x = 5; 10; dan 15 gram) yang telah diayak dengan ukuran partikel 150-250  $\mu\text{m}$ . Larutan diaduk kembali hingga terdispersi dan dituangkan ke dalam cawan petri diameter 9 cm, didiamkan selama 20 jam. Larutan campuran di oven pada temperatur 70°C. Setelah kering ditambahkan 10 mL larutan NaOH 1M hingga terendam dan didiamkan selama 2 jam, kemudian dicuci berulang kali dengan akuades. Kitosan makropori dikeringkan kembali dalam oven pada temperatur 110°C hingga kering.

### **Karakterisasi dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*)**

Karakterisasi SEM dilakukan pada kitosan makropori dengan komposisi porogen 15 gram sebagai pembandingan dilakukan karakterisasi terhadap kitosan tanpa porogen.

### **Karakterisasi dengan FTIR**

Karakterisasi FTIR dilakukan pada kitosan makropori dengan komposisi porogen 15 gram sebagai pembandingan dilakukan karakterisasi terhadap kitosan murni.

### **Penentuan pH optimum**

Kitosan makropori sebanyak 0,2 gram dishaker dalam 100 ml larutan *methyl orange* dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 selama 2 jam. Kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 462 nm, dibuat kurva hubungan % terserap dengan pH.

### **Penentuan Waktu Kontak Optimum**

Kitosan makropori sebanyak 0,2 gram dishaker dalam 100 ml larutan *methyl orange* pada pH optimum dengan variasi waktu kontak 1-180 menit. Setelah selesai pengocokan filtrat diukur absorbansinya pada panjang gelombang 462 nm, dibuat kurva hubungan jumlah adsorpsi dengan waktu kontak.

### **Penentuan Pengaruh Jumlah Porogen Terhadap Adsorpsi Kitosan Makropori pada *Methyl Orange***

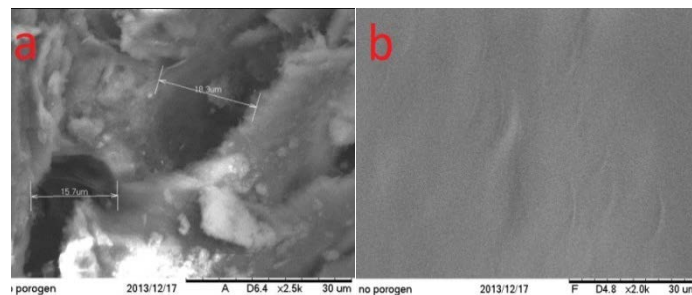
Kitosan makropori dengan komposisi porogen 5, 10, 15 gram dan kitosan tanpa porogen sebagai kontrol sebanyak 0,2 gram dishaker dalam 100 ml larutan *methyl orange* pada pH dan waktu kontak optimum. Setelah selesai pengocokan filtrat diukur absorbansinya

pada panjang gelombang 462 nm, dibuat kurva hubungan jumlah adsorpsi dengan waktu kontak.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Kitosan Makropori

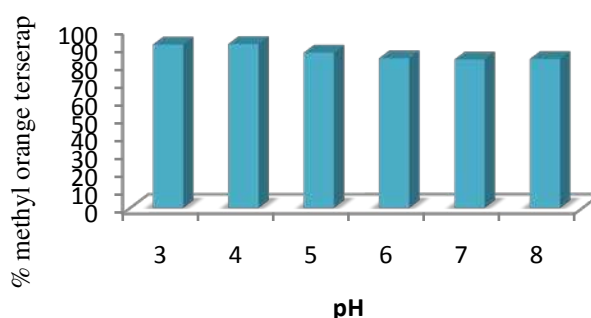
Karakterisasi kitosan makropori dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk mengetahui adanya perbedaan karakter fisik antara kitosan makropori dengan kitosan tanpa porogen sebagai kontrol serta menggunakan FTIR untuk mengetahui perubahan gugus fungsi dari kitosan makropori. Berdasarkan hasil pengukuran dengan menggunakan FTIR diperoleh puncak serapan kitosan dengan bilangan gelombang  $3413,77\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan vibrasi ulur  $\text{-OH}$  bertumpang tindih dengan vibrasi ulur  $\text{-NH}$ . Sedangkan pada kitosan makropori puncak serapan terjadi pada bilangan gelombang  $3450,41\text{ cm}^{-1}$  terjadi pergeseran bilangan gelombang dari kitosan makropori dikarenakan adanya reaksi ikat silang antara kitosan dengan *epichlorohydrin*. Karakterisasi dengan SEM pada perbesaran 2000x memperlihatkan permukaan yang tidak rata membentuk pori, sedangkan kitosan tanpa porogen struktur permukaannya rata dan tidak terlihat adanya pori yang terbentuk (**Gambar 1**)



**Gambar 1** (a) kitosan makropori komposisi porogen 15 gram; (b) kitosan tanpa porogen  
**Adsorpsi Methyl Orange pada Kitosan Makropori**

Adsorpsi *methyl orange* pada kitosan makropori dilakukan dengan menentukan pengaruh pH dan jumlah porogen pada kondisi optimum dalam pembuatan kitosan makropori yang dilakukan dengan menambahkan NaCl (garam dapur) komposisi 5, 10, dan 15 gram. Pada penelitian ini, diperoleh daya adsorpsi pada pH 3 dan 4 tidak berbeda secara signifikan, serta pada pH tersebut memiliki daya adsorpsi paling tinggi dibandingkan dengan pH 5-8 (**Gambar 2**). pH optimum yang digunakan pada penelitian ini adalah pH 3 karena distribusi ion  $\text{H}^+$  dalam larutan akan cenderung lebih banyak pada pH tersebut. Ketika *methyl orange*

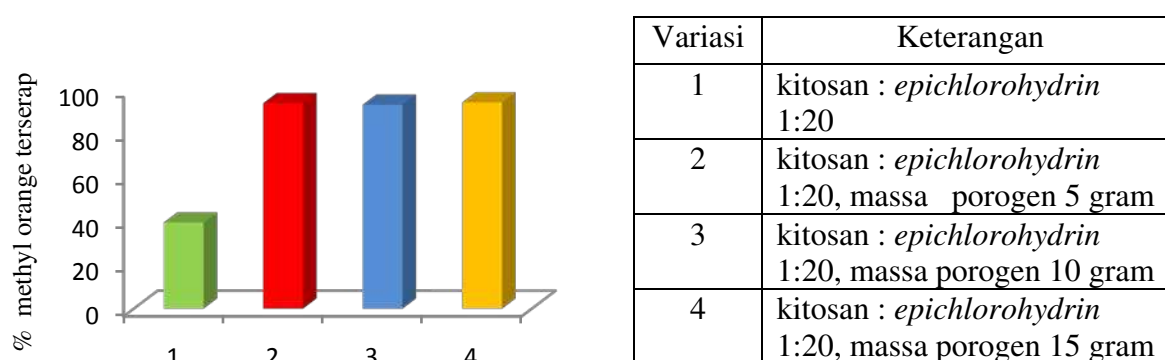
dilarutkan, gugus sulfonat dari *methyl orange* ( $R - SO_3Na$ ) akan terdisosiasi menjadi zat warna anionik.



**Gambar 2** Kurva pH optimum *methyl orange* terhadap adsorpsi kitosan makropori; kitosan makropori (0,2 g) 1:20; porogen 5 g; *methyl orange* 20 ppm; temperatur 30°C; lama pengocokan 2 jam 100 rpm

Protonasi gugus-NH<sub>2</sub> pada kitosan makropori membentuk -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> akan berinteraksi secara elektrostatis dengan muatan negatif pada *methyl orange*. Selain itu, diduga kesesuaian pori kitosan makropori yang menjadikan *methyl orange* dapat terserap dengan persentase mendekati 100%.

Penentuan pengaruh jumlah porogen dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada pH 3 dan waktu kontak 180 menit. Pada penelitian ini, jumlah adsorpsi kitosan makropori dibandingkan dengan kitosan tanpa porogen sangat berbeda nyata (**Gambar 3**), hal ini dikarenakan perbedaan luas permukaan antara kedua adsorben.



Variasi	Keterangan
1	kitosan : <i>epichlorohydrin</i> 1:20
2	kitosan : <i>epichlorohydrin</i> 1:20, massa porogen 5 gram
3	kitosan : <i>epichlorohydrin</i> 1:20, massa porogen 10 gram
4	kitosan : <i>epichlorohydrin</i> 1:20, massa porogen 15 gram

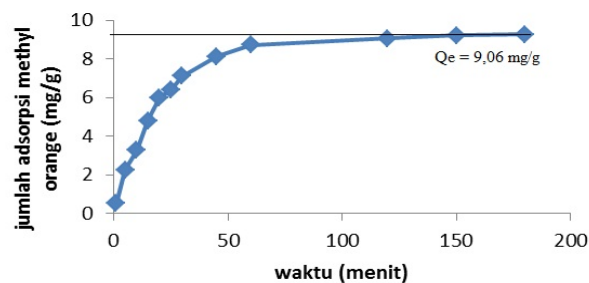
**Gambar 3** Kurva pengaruh jumlah porogen terhadap jumlah adsorpsi *methyl orange* oleh kitosanmakropori

Semakin besar luas permukaan adsorben maka semakin kuat pula adsorben tersebut dalam menyerap molekul adsorbat. Kitosan makropori memiliki luas permukaan yang jauh lebih besar daripada luas permukaan dari kitosan tanpa porogen. Selain itu, diduga adsorpsi secara kimia dan fisika terjadi pada kitosan makropori. Namun, lebih dominan adsorpsi secara fisik

disebabkan pori yang terbentuk pada kitosan makropori mengakibatkan daya adsorpsinya jauh lebih besar dibandingkan kitosan kontrol yang hanya mencapai 40%.

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

Penentuan waktu kontak optimum bertujuan untuk menentukan berapa lama *methyl orange* teradsorpsi maksimum pada kitosan makropori. Data adsorpsi *methyl orange* pada waktu kontak optimum dengan penggunaan 0,2 gram kitosan makropori dalam 100 ml larutan sampel 20 ppm dilakukan pada pH 3 disajikan pada **Gambar 4**. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keadaan kesetimbangan yang diperlukan untuk adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori adalah 60 menit dengan jumlah adsorpsi *methyl orange* ( $Q_e$ ) sebesar 9,06 mg/g.



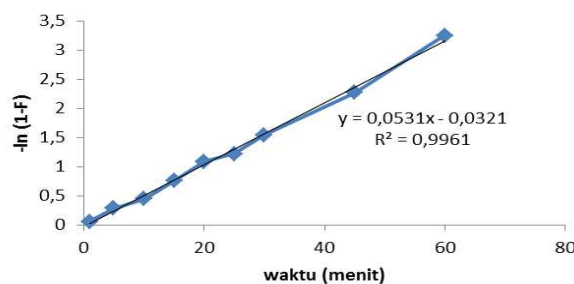
**Gambar 4** Kurva waktu kontak optimum *methyl orange* terhadap adsorpsi kitosan makropori

Konstanta laju adsorpsi *methyl orange* pada kitosan makropori ditentukan berdasarkan persamaan Lagergren pseudo order satu berikut :

$$-\ln(1-F) = kt \dots \dots \dots (1)$$

$$F = Q_t/Q_e \dots \dots \dots (2)$$

$Q_t$  adalah jumlah zat warna yang teradsorpsi dalam waktu tertentu ( $t$ ), sedangkan  $Q_e$  adalah jumlah zat warna yang teradsorpsi pada keadaan kesetimbangan. Dengan membuat kurva hubungan antara  $-\ln(1-F)$  terhadap waktu, maka konstanta laju ( $k$ ) adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori dapat diperoleh dari harga slope yang ditentukan melalui kurva tersebut yaitu  $0,0531 \text{ menit}^{-1}$ . Berikut **Gambar 5** kurva konstanta laju adsorpsi pseudo orde satu menunjukkan kelinearitasan yang tinggi dengan regresi mendekati 1.



**Gambar 5** Kurva penentuan konstanta laju adsorpsi ( $k$ ) *methyl orange* oleh kitosan makropori

## KESIMPULAN

pH dan waktu kontak optimum yang dihasilkan pada penyerapan *methyl orange* adalah pH 3, waktu kontak 180 menit dengan konstanta laju adsorpsi  $0,0531 \text{ menit}^{-1}$ . Jumlah porogen tidak mempengaruhi secara signifikan terhadap kemampuan adsorpsi kitosan makropori pada *methyl orange*, diperoleh jumlah adsorpsi berturut-turut 9,36; 9,29; dan 9,40 untuk kitosan makropori dengan komposisi porogen 5; 10; dan 15 gram.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Jing Z., D. Cai, G. Zhang, C. Cai, 2013, *Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Multiporous Palygorskite Modified by Ion Beam Bombardment: Effect of Contact Time, Temperature, pH, and Ionic Strength*, J. Applied Clay Science, 83-84, pp. 137-143
2. Minmin, T., Junlian Q., Fengting L. and P.K. Bera, 2012, *Electrospun Mesoporous Carbon Nanofibers Produced from Phenolic Resin and Their Use in The Adsorption of Large Dye Molecules*, J. Carbon, 50, pp. 2877-2886
3. Gottipati, R. and S. Mishra, 2010, *Application of Biowaste (Waste Generated in Biodiesel Plant) as an Adsorbent for The Removal of Hazardous Dye-Methyl Orange from Aqueous Phase*, Braz. J. Chem. En, 27, pp. 2
4. Mokaya, R., 2002, *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Third Edition, Inorganic Chemistry: Mesoporous Materials, Synthesis and Properties*, University of Nottingham, Nottingham
5. Xiaoli L., Y. Li, Z. Ye, 2011, *Preparation of Macroporous Bead Adsorbents Based on Poly(vinyl alcohol)/Chitosan and Their Adsorption Properties for Heavy Metals from Aqueous Solution*, J. Chemical Engineering, 178, pp. 60-68
6. Miras J., S. Vílchez, C. Solans, and J. Esquena, 2013, *Chitosan Macroporous Foams Obtained in Highly Concentrated Emulsions as Templates*, J. Colloid and Interface Science, 410, pp. 33-42
7. Xie Y., Y. Liu, Y. Wang, S. Wang, and T. Jiang, 2012, *Chitosan Matrix with Three Dimensionally Ordered Macroporous Structure for Nimodipine Release*, Carbohydrate Polymers, 90, pp. 1648-1655
8. Silverstein, M.S., N.R. Cameron and M.A. Hilmyer, 2011, *Porous Polymers*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada