

PEMBUATAN KITOSAN MAKROPORI MENGGUNAKAN EPICHLOROHYDRIN SEBAGAI *CROSS-LINKER* DAN APLIKASINYA TERHADAP ADSORPSI *METHYL ORANGE*

Vita Tria Mardila¹, Akhmad Sabarudin^{*}, Barlah Rumhayati

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

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

ABSTRAK

Kitosan makropori dibuat dengan menggunakan garam dapur NaCl sebagai porogen dan epichlorohydrin sebagai *cross-linker*. Kitosan makropori tersebut digunakan untuk adsorpsi zat warna *methyl orange*. Faktor yang berpengaruh terhadap adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori yang dikaji pada penelitian ini yaitu pH larutan, waktu kontak, dan komposisi kitosan:epichlorohydrin. Adsorpsi fisik diduga lebih mendominasi proses adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori daripada adsorpsi kimia. Hal ini ditunjukkan oleh pH larutan yang tidak berpengaruh secara signifikan terhadap proses adsorpsi. Kondisi optimum adsorpsi *methyl orange* dicapai pada pH 7 dengan waktu kontak 60 menit. Perbandingan komposisi kitosan:epichlorohydrin (1:40) menunjukkan komposisi terbaik untuk adsorpsi *methyl orange* dengan kapasitas adsorpsi sebesar 8,538 mg/g dan konstanta laju adsorpsi (k) sebesar 0,033 menit⁻¹.

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

ABSTRACT

Chitosan macropore were prepared by using NaCl salt as a porogen and epichlorohydrin as a cross – linker. Chitosan macropore was used for dye adsorption of *methyl orange*. Factors that affect the adsorption of *methyl orange* by chitosan macropore studied in this research are the pH value of solution, contact time, and the composition of the chitosan: epichlorohydrin. Physical adsorption was supposed to responsible adsorption of *methyl orange* which indicated by the pH of the solution which does not significantly affect the adsorption process. The optimum conditions of adsorption of *methyl orange* reached at pH 7 with a contact time of 60 minutes. Chitosan composition: epichlorohydrin (1:40) showed the best composition for the adsorption of *methyl orange* with a adsorption capacity of 8.538 mg / g and the adsorption rate constant (k) at 0.033 min⁻¹.

Key words: adsorption, chitosan macropore, *methyl orange*.

PENDAHULUAN

Makropori merupakan material berpori yang lebar internal porinya lebih besar dari 50 nm, dan telah banyak dimanfaatkan salah satunya sebagai adsorben dengan luas permukaan yang besar (high-surface-area)[1,2]. *Metil orange* merupakan zat warna anionik dengan gugus azo yang banyak digunakan dalam industri tekstil dan berbahaya bagi lingkungan karena bersifat racun, karsinogenik dan mutagenik [3,4]. Adsorpsi merupakan teknik penghilangan zat warna pada limbah yang paling populer, karena metode tersebut cukup efektif, mudah dilakukan, dan relatif murah [3]. Kitosan merupakan adsorben yang berpotensi, karena

tergolong adsorben yang murah[5]. Adanya gugus fungsi amino pada kitosan memberikan sifat adsorpsi untuk banyak ion logam dan pewarna organik [6]. Membran kitosan perlu ditambahkan pori-pori yang besar untuk meningkatkan kemampuan adsorpsinya[7]. Pembuatan kitosan makropori dengan menggunakan genepin sebagai *cross-linker* dan partikel NaCl dan silika sebagai porogen telah dikembangkan oleh An-Chong dkk[5]. Kitosan makropori yang dibuat dengan NaCl sebagai porogen dapat digunakan sebagai adsorben yang baik dengan kapasitas adsorpsi yang tinggi[5].

Pada penelitian ini, kitosan makropori dibuat dengan menggunakan epichlorohydrin sebagai *cross-linker* dan garam NaCl sebagai porogen dan aplikasinya untuk adsorpsi zat warna *methyl orange*. Garam NaCl disamping harganya murah dan mudah didapat, dapat bercampur dengan kitosan namun tidak bereaksi dan dapat segera dihilangkan dengan cara pencucian, sehingga dapat membentuk pori[8]. Penggunaan *cross-linker* pada kitosan yaitu untuk meningkatkan stabilitas kitosan dalam medium asam [9,10], serta meningkatkan sifat adsorpsi[11]. Penggunaan epichlorohydrin sebagai *cross-linker* memiliki keuntungan, yaitu tidak menghilangkan gugus amina pada kitosan[11]. Kondisi optimum adsorpsi dicapai dengan mengetahui pengaruh pH, jumlah *cross-linker*, dan waktu adsorpsi, karakterisasi permukaan kitosan makropori dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan (Aldrich), garam dapur merek Revina (NaCl>99.25%), CH₃COOH (100%, Merck), NaOH (extra pure>98%,SAP Chemical), epichlorohydrin (99% Aldrich), dan *methyl orange*. Alat yang digunakan adalah ayakan 60-100 mesh, pH meter merk Hanna, neraca Ohaus Adventurer, oven merk Memmert, *shaker* merk Hitachi tipe TM 3000, *magnetik stirer*, Spektrofotometer UV-Vis merk Shimadzu tipe UV 1601, Spektroskopi inframerah (FT-IR) Shimadzu.

Prosedur Pembuatan Kitosan Makropori

Kitosan sebanyak 4 g dilarutkan dalam 100 mL CH₃COOH 5% v/v. 25 g campuran tersebut ditambahkan x mg epichlorohydrin (x= 80 mg, 160 mg, 240 mg). Kemudian ditambahkan 10 g garam dapur dengan ukuran 150-250 μm (60-100 mesh). Campuran kemudian dituangkan kedalam gelas petri dan didiamkan selama 20 jam kemudian dioven

pada temperatur 70°C selama 5 jam. Membran kering yang terbentuk direndam dalam 10 mL larutan NaOH 1M selama 2 jam. Kemudian dicuci dengan menggunakan akuades hingga bebas klorida. Selanjutnya dioven pada temperatur 110°C hingga massa konstan.

Adsorpsi Methyl orange

Pada penentuan pengaruh pH sampel terhadap adsorpsi, larutan *methyl orange* 20 ppm dengan kisaran pH 3-8 sebanyak 100 mL ditambahkan 0,2 g kitosan:epichlorohydrin (1:20). Kemudian dikocok dengan menggunakan shaker pada kecepatan 100 rpm selama 2 jam.

Pada penentuan pengaruh komposisi kitosan:epichlorohydrin terhadap adsorpsi methyl orange, 100 mL larutan *methyl orange* 20 ppm pH 7 masing-masing ditambahkan ditambahkan 0,2 gram kitosan makropori dengan variasi kitosan:*cross-linker* (1:20, 1:40, dan 1:60) dan kitosan tanpa porogen. Kemudian dikocok dengan menggunakan shaker pada kecepatan 100 rpm selama 3 jam.

Penentuan Waktu Kontak Optimum terhadap Adsorpsi Methyl orange

Larutan *methyl orange* 20 ppm pH 7 sebanyak 100 mL ditambahkan 0,2 g kitosan:epichlorohydrin (1:20). Kemudian dikocok dengan menggunakan shaker pada kecepatan 100 rpm selama 3 jam. Pemipetan larutan setelah adsorpsi dilakukan pada waktu tertentu ($x= 0, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 120, 150$ menit dan 180 menit).

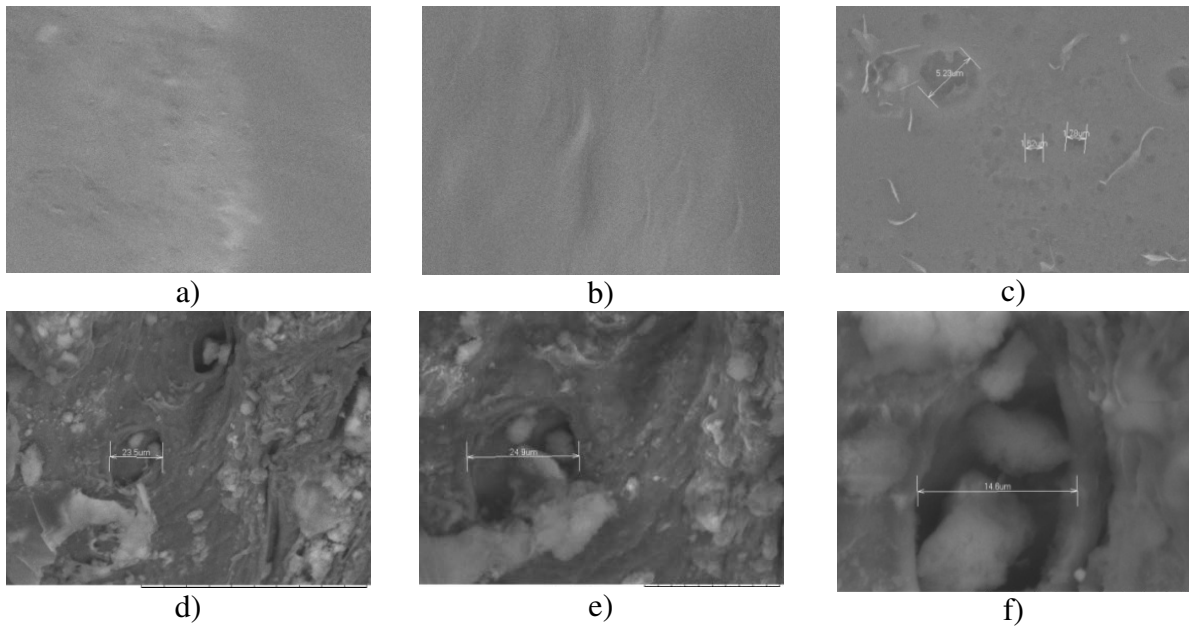
Penentuan Konsentrasi Methyl Orange

Larutan *methyl orange* sebelum dan setelah adsorpsi sebanyak 5 mL diencerkan pada labu ukur 25 mL dan diukur absorbansinya pada $\lambda= 462$ nm dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Kitosan

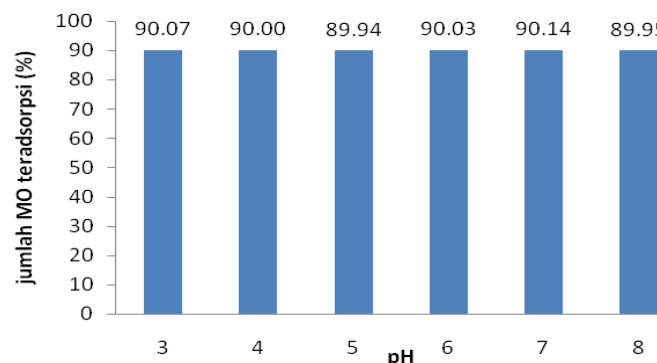
Morfologi kitosan makropori dapat diketahui dengan pengamatan dengan menggunakan SEM. Kitosan makropori hasil penelitian (Gambar 1) memiliki diameter pori yang berbeda, pada rentang 14,6–24,9 μm . Karakterisasi kitosan makropori menggunakan FT-IR menunjukkan adanya vibrasi C-O-C *stretching asym* pada 1099,35 cm^{-1} yang merupakan hasil reaksi epichlorohydrin dan gugus hidroksil pada kitosan. Pada bilangan gelombang 1315,36 cm^{-1} muncul puncak serapan yang menunjukkan vibrasi C-N amina sekunder yang merupakan hasil reaksi epichlorohydrin dan gugus amina pada kitosan.



Gambar 1: Morfologi Kitosan Tanpa Porogen dan Kitosan Makropori (a);(b);(c) Kitosan tanpa porogen dengan massa epichlorohydrin 80 mg, (d);(e);(f) Kitosan makropori (kitosan:epiklorohidrin 1:40). Perbesaran 1000, 2000, dan 5000 kali

Adsorpsi *methyl orange*

Pada penelitian ini optimasi adsorpsi *methyl orange* ditentukan oleh parameter pH larutan dan komposisi kitosan:epichlorohydrin. pH larutan akan mempengaruhi muatan permukaan adsorben, derajat ionisasi dan analit yang dapat terserap dalam adsorpsi tersebut[12]. Hasil penelitian (Gambar 2) menunjukkan bahwa adsorpsi fisik diduga lebih mendominasi proses adsorpsi yang ditunjukkan oleh pH larutan tidak memiliki dampak yang signifikan terhadap adsorpsi *methyl orange* dengan perbedaan % adsorpsi <1%.

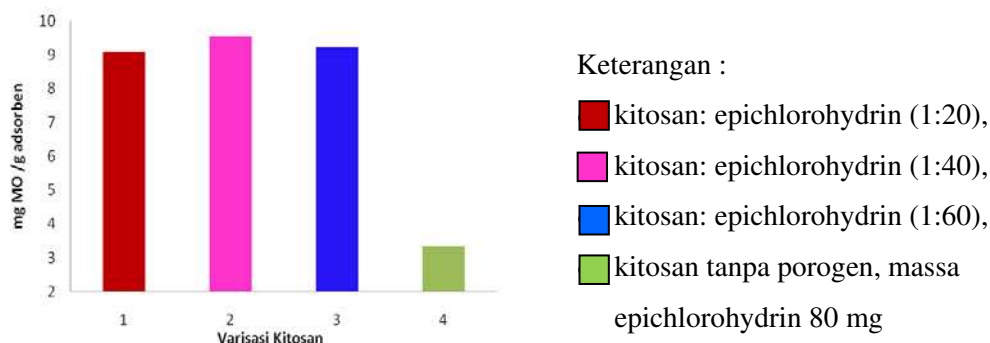


Gambar 2: Kurva hubungan larutan sampel dan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi.

Pada pH 3 hingga pH 5, terjadi penurunan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi, karena pada $pH < pK_a$ kitosan (6.5), sebagian besar gugus amina pada kitosan akan terprotonasi dan menjadi NH_3^+ , adsorpsi sebagian besar dipengaruhi oleh interaksi

elektrostatik antara NH_3^+ pada kitosan dengan SO_3^- pada *methyl orange*. pH optimum adsorpsi *methyl orange* dicapai pada pH 7, dimana jumlah ion H^+ dan OH^- larutan akan menstabilkan muatan negatif dari *methyl orange*, sehingga adsorpsi yang terjadi maksimum.

Pengaruh variasi perbandingan kitosan:epichlorohydrin terhadap adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori tersaji pada Gambar 3.



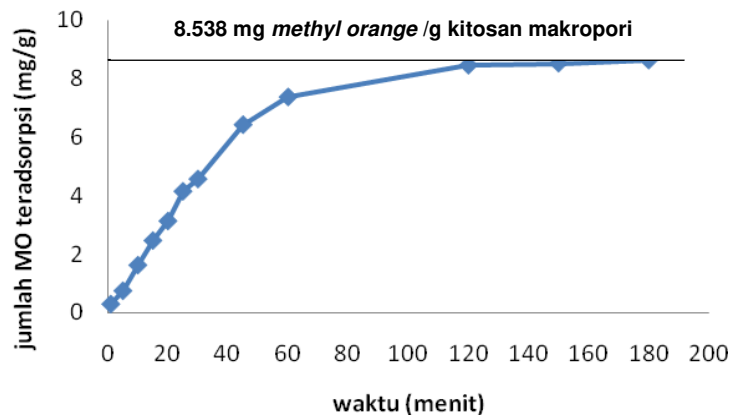
Gambar 3: Kurva hubungan variasi kitosan makropori dan jumlah *methyl orange* teradsorpsi.

Gambar 3 menunjukkan bahwa *methyl orange* yang teradsorpsi pada kitosan makropori lebih banyak daripada kitosan tanpa porogen. Hal ini karena pori yang dihasilkan kitosan tanpa porogen lebih kecil sehingga luas permukaan adsorben lebih kecil daripada kitosan makropori, serta situs NH_3^+ pada kitosan lebih sedikit daripada kitosan makropori.

Kitosan makropori dengan komposisi kitosan:epichlorohydrin 1:40 menunjukkan hasil adsorpsi yang paling baik yaitu sebesar 9,54 mg/g. Kitosan makropori dengan komposisi kitosan:epichlorohydrin 1:40 diduga memiliki kesesuaian pori yang lebih baik untuk adsorpsi *methyl orange*, diameter pori yang terbentuk lebih kecil dari kitosan:epichlorohydrin 1:20 namun lebih besar dari kitosan:epichlorohydrin 1:60, dan jumlah situs NH_3^+ yang digunakan untuk mengikat *methyl orange* lebih banyak dibandingkan pada kitosan:epichlorohydrin 1:60.

Kapasitas dan Konstanta Laju Adsorpsi Methyl Orange pada Kitosan Makropori

Hasil penelitian (Gambar 4) menunjukkan bahwa waktu kontak berpengaruh terhadap adsorpsi *methyl orange* pada kitosan makropori. Jumlah *Methyl orange* yang terserap meningkat seiring dengan bertambahnya waktu pada menit ke 0-60, karena belum tercapainya kesetimbangan adsorpsi. Waktu optimum tercapai pada menit ke-60, pada kondisi ini semua sisi aktif NH_3^+ pada kitosan dan pori kitosan makropori telah berinteraksi dengan *methyl orange* secara maksimum. Pada menit ke 120-180 menunjukkan telah terjadi kesetimbangan adsorpsi dimana laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi. Hal tersebut juga menunjukkan kapasitas adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan makropori yaitu sebesar 8,538 mg/g.



Gambar 4: Kurva hubungan waktu kontak adsorpsi dan jumlah *methyl orange* teradsorpsi.

Laju adsorpsi merupakan laju berkurangnya pereaksi atau bertambahnya produk selama proses adsorpsi, yang dinyatakan dengan konstanta laju adsorpsi [13]. Konstanta laju pseudo orde satu adsorpsi dapat ditentukan berdasarkan persamaan berikut :

$$-\ln \{ 1- (Qt/Qe) \} = kt \dots \dots \dots (1)$$

Qt adalah jumlah zat warna yang teradsorpsi pada waktu t, dan Qe adalah jumlah zat warna yang teradsorpsi pada kesetimbangan. Dengan memplotkan $-\ln\{1-(Qt/Qe)\}$ terhadap t, maka konstanta laju (k) dapat diperoleh dari harga slope pada kurva tersebut yaitu $0,033 \text{ menit}^{-1}$, dengan nilai R^2 sebesar 0,984 yang menggambarkan adsorpsi *methyl orange* dalam kitosan merupakan pseudo orde satu. *Loading half time* ($t_{1/2}$) biasa digunakan sebagai ukuran laju adsorpsi, yang merupakan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi dalam kitosan makropori pada saat separuh dari waktu kapasitas adsorpsi maksimumnya, yaitu berada pada menit ke 28.

KESIMPULAN

Adsorpsi *methyl orange* pada kitosan makropori diduga adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik lebih mendominasi proses adsorpsi yang ditunjukkan oleh pH larutan yang tidak berpengaruh secara signifikan terhadap proses adsorpsi. Kondisi optimum adsorpsi dicapai pada pH 7 dan pada menit ke-60. Kitosan makropori dengan komposisi kitosan:epichlorohydrin 1:40 menunjukkan hasil adsorpsi yang paling baik, kapasitas adsorpsi sebesar 8,538 mg/g dan konstanta laju adsorpsi (k) sebesar $0,033 \text{ menit}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sharma, S.K., dan Sanghi, R., 2012, *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer, New York.

2. Xia, Y., dkk, 2003, *Macroporous Materials Containing Three-dimensionally Periodic Structure*, Yang, P., The Chemistry of Nanostructured Material, World Scientific Publishing, London.
3. Shiue, A., Ma, dkk, 2012, Adsorption Kinetics and Isotherms for the Removal Methyl orange from Wastewaters using Copper Oxide Catalyst Prepared by the Waste Printed Circuit Board, *Sustain. Environ*, Vol. 22(4), pp. 209-215.
4. Asiagwu, A.K, dkk, 2013, Kinetic Model for the Removal of Methyl orange (Dye) From Aqueous Solution Using Avocado Pear (*Persea Americana*) Seed, *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, Vol. 3(1), pp. 48-57.
5. An-Chong, C., dkk, 2006, Using NaCl Particles as Porogen to Prepare a Highly Adsorbent Chitosan Membranes, *Membrane Science*, Vol. 280, pp.163-174.
6. Saha, T.K, dkk, 2010, Adsorption of Methyl orange from Aqueous Solution, *J. Water Resource and Protection*, vol. 2, pp. 898-906.
7. Liu, C., dkk, 2004, *Sodium Tripolyphosphate (TPP) Crosslinked Chitosan Membranes and Application in Humic Acid Removal*, American Institute of Chemical Engineers, New York.
8. Mohamed, H.M. dan Wilson,L., 2012, Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and Surface Area with Non Reactive Porogens, *Nanomaterials*, Vol.2, pp.163-186.
9. Prayoga, I., 2012, *Pengaruh Konsentrasi Glutaraldehida yang Ditambahkan pada Membran Kitosan Terhadap Kinerja Biosensor Konduktometri Diazinon*, Skripsi, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
10. Huang, R., dkk, 2013, Adsorption of Methyl orange onto Protonated Cross-linked Chitosan, *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1-9.
11. Vieira, R.S., dan Beppu, M.M., 2008, *Chitosan as Adsorbent for Heavy Metal Ions:Performance and Adsorption Mechanism*, Robinson, L.N, *Water Resources Research Progress*, Nova Science Publicer, Inc, New York.
12. Riapanitra A., Tien S., dan Kapti R., 2006, Penentuan Waktu Kontak dan pH Optimum Penyerapan Metilen Biru Menggunakan Abu Sekam Padi, *Jurnal Molekul*,_Vol.1(1), pp. 41-44.
13. Arisurya, R.E., 2009, *Laju Adsorpsi Isotermal B - Karoten dari Metil Ester Minyak Sawit dengan Menggunakan Atapulgit dan Magnesium Silikat Sintetik*, Skripsi, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, Bogor.