

## PENGARUH PENAMBAHAN TRIPOLYFOSFAT PADA KITOSAN BEADS UNTUK ADSORPSI METHYL ORANGE

ADR Madjid<sup>✉</sup>, M Nitsae, Atikah, A Sabarudin

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Brawijaya, Indonesia

### Info Artikel

*Sejarah Artikel:*  
Diterima Agustus 2015  
Disetujui September 2015  
Dipublikasikan Oktober 2015

*Keywords:*  
adsorption, chitosan beads,  
methyl orange, tripolyfosfat

### Abstrak

Modifikasi kitosan dilakukan dalam rangka meningkatkan daya adsorpsi kitosan. Penambahan tripolyfosfat (TPP) dapat mempengaruhi kinerja kitosan untuk mengadsorpsi *methyl orange*. Penambahan *cross-linker* epiklorohidrin (ECH) bertujuan untuk meningkatkan stabilitas kimianya dalam kondisi asam serta membentuk pori kitosan *beads* lebih besar. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui konsentrasi dan lama perendaman TPP optimum pada adsorpsi *methyl orange* oleh kitosan. Konsentrasi TPP (1%, 5%, 10% dan 15% b/v) dan lama perendaman dalam TPP (1, 3, 6, 12, dan 24 jam) divariasikan untuk mendapatkan jumlah *methyl orange* teradsorpsi optimum. Evaluasi kondisi optimum dilakukan dengan mengadsorpsi *methyl orange* dengan metode batch. Kondisi optimum diperoleh pada adsorpsi kitosan dengan konsentrasi TPP 10% dan lama perendaman selama 12 jam dengan jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi mencapai  $12,5 \pm 0,744$  mg/g. TPP berpengaruh pada pembentukan pori dan kekakuan kitosan *beads*. Karakterisasi SEM menunjukkan bahwa pori kitosan *beads* tergolong makropori dan pori partikulat. Spektra FTIR menunjukkan bahwa TPP telah mampu melindungi gugus  $\text{NH}_2$  dari kitosan tetapi masih tertinggal di dalam kitosan *beads*. Mekanisme adsorpsi lebih bersifat fisik karena spektra FTIR kitosan *beads* setelah adsorpsi tidak jauh berbeda dengan kitosan *beads* sebelum adsorpsi yang ditandai oleh serapan pada  $2362 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan terdapatnya *methyl orange* di dalam kitosan *beads*.

### Abstract

*Chitosan modifications performed in order to increase the adsorption capacity of chitosan. Addition tripolyfosfat (TPP) can affect the chitosan performance to adsorb methyl orange. The addition of cross-linker epichlorohydrin (ECH) aims to improve chemical stability in acidic conditions and to form larger pores of chitosan beads. This study aims to determine the concentration and immersion time TPP optimum in adsorption of methyl orange by chitosan. TPP concentrations (1%, 5%, 10% and 15% w / v) and immersion time in TPP (1, 3, 6, 12, and 24 hours) were varied to obtain the optimum amount of adsorbed methyl orange. Evaluation of the optimum condition is done by adsorption of methyl orange by the batch method. The optimum conditions obtained in the adsorption of chitosan with TPP concentration of 10% and a immersion time for 12 hours with the amount of adsorbed methyl orange reached  $12.5 \pm 0.744$  mg/g. TPP effect on pore formation and stiffness chitosan beads. SEM characterization showed that the porous of chitosan beads classified as macropore and particulate pore. FTIR spectra showed that the TPP has been able to protect the  $\text{NH}_2$  group of chitosan but still lagging behind in the chitosan beads. Adsorption mechanism is more physical interaction because of the FTIR spectra of chitosan beads after adsorption is not much different from the chitosan beads before adsorption by absorption at  $2362 \text{ cm}^{-1}$  which indicate the presence of methyl orange in the chitosan beads.*

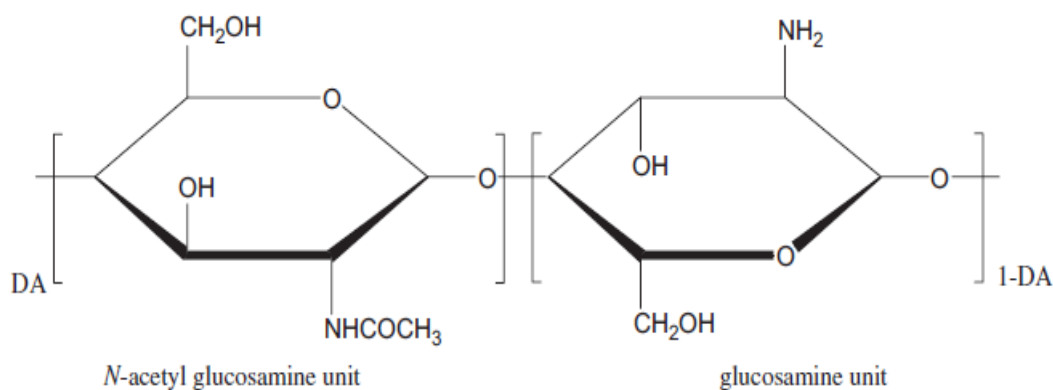
© 2015 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:  
Jl. Veteran 65145 Malang, Indonesia  
Email: sabarjpn@gmail.com

## PENDAHULUAN

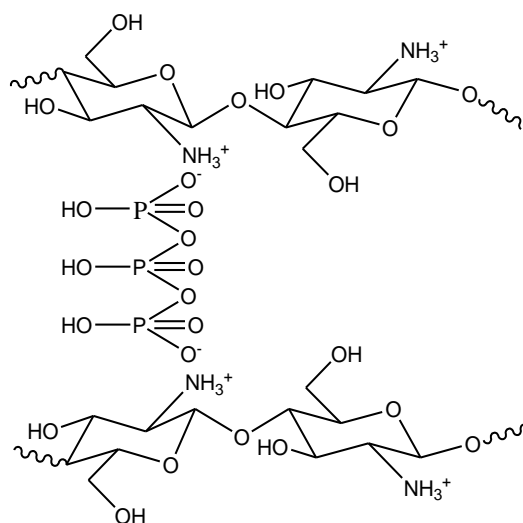
Kitosan adalah hasil deasetilasi dari kitin yang banyak ditemukan pada kepiting, udang, dan cumi (Bhatnagar & Sillanpää 2009). Kitosan terdiri atas glucosamine unit dan N acetylglucosamine unit seperti yang terlihat pada Gambar 1 (Ngah *et al.* 2010). Kitosan mengandung gugus amina (-NH<sub>2</sub>) dan hidroksil (-OH) sebagai pusat afinitasnya (Crini &

Badot 2006). Kitosan sebagai adsorben memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi jika dibandingkan karbon aktif, *peat*, biomass, limbah padat pertanian, produk samping industri, silika, zeolit, tanah liat (Crini & Badot 2006). Ketersediaan yang melimpah dan kemudahan dalam proses modifikasi menjadikan kitosan menjadi salah satu bahan adsorben yang banyak digunakan dalam proses adsorpsi (Ngah *et al.* 2010).



**Gambar 1.** Struktur Kimia Kitosan

Modifikasi kitosan diperlukan untuk meningkatkan kinerja adsorpsinya. Salah satu caranya adalah dengan pembentukan *beads* yang akan mempengaruhi kemampuan kinerja kitosan sebagai adsorben. Dalam bentuk *beads*, kitosan akan memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dan mempercepat kinetiknya dibandingkan dengan kitosan yang berbentuk *flake* (Ngah *et al.* 2002 dan Wu *et al.* 2000). Pembentukan *beads* dapat memanfaatkan NaOH ataupun agen pembuat gel *ionotropic* seperti Tripolyfosfat (TPP). Keunggulan penggunaan TPP dibandingkan dengan NaOH adalah struktur *beads* akan lebih rigid karena reaksi dari gugus amin pada kitosan dengan P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup>. Interaksi ini terlukiskan seperti pada Gambar 2. Waktu yang diperlukan untuk pembuatan *beads* juga akan lebih cepat dengan TPP bila dibandingkan dengan NaOH. Setelah proses pengikatan silang dan pengeringan, kitosan *beads* dengan TPP menunjukkan kestabilan yang lebih baik dimana untuk kitosan *beads* TPP akan menyusut dan mengeras sedangkan kitosan *beads* NaOH dapat pecah kembali menjadi *flakes* (Chiou & Li 2003).



**Gambar 2.** Ikatan kitosan dengan tripolyfosfat (TPP)

*Methyl orange* adalah salah satu zat warna anionik yang mengandung gugus azo. Zat warna ini banyak digunakan pada proses pewarnaan dan indikator dalam penentuan titik akhir titrasi. Walaupun *methyl orange* tidak terlalu berbahaya tetapi dapat menyebabkan *hypersensitivity* dan

alergi (Obeid *et al.* 2013). Keberadaan zat warna dalam perairan juga dapat mengurangi serapan cahaya matahari sehingga dapat mengganggu proses fotosintesis tanaman yang menyebabkan berkurangnya kadar oksigen dalam air (Gong *et al.* 2005). Oleh karena itu, jumlah *methyl orange* di perairan perlu dikurangi. Adsorpsi *methyl orange* dengan menggunakan kitosan *beads* dengan penambahan TPP akan ditambahkan *cross-linker* epiklorohidrin (ECH) untuk meningkatkan stabilitas kimianya dalam kondisi asam serta membentuk pori kitosan *beads* lebih besar (Chen & Huang 2010, Mi *et al.* 2002). Senyawa ECH diharapkan hanya bereaksi dengan gugus OH dari kitosan tetapi ECH juga dapat berinteraksi dengan gugus NH<sub>2</sub> (Gonçalves *et al.* 2005, Wu *et al.* 2010). Oleh karena itu, diperlukan adanya proteksi terhadap gugus NH<sub>2</sub> kitosan karena *methyl orange* yang bersifat anionik akan berinteraksi dengan NH<sub>2</sub> kitosan yang dapat terprotonasi pada suasana asam. Anggraeny *et al.* (2014) dan Mardila, *et al.* (2014) telah membuat kitosan makropori dengan menggunakan garam dapur dan *cross-linker* epiklorohidrin yang menunjukkan jumlah *methyl orange* yang terserap sebesar 8,538 mg/g dan 9,06 mg/g.

## METODE PENELITIAN

Pembuatan kitosan *beads* dilakukan dengan melarutkan 1,0 gram kitoran ke dalam 100ml asam asetat 5% v/v dan dibiarkan selama semalam. Sebanyak 5 ml larutan kitosan diteteskan pada 10 ml larutan TPP (1, 5, 10 dan 15% b/v) menggunakan syringe dan dilakukan peredaman (1,3, 6, 12, 24 jam) serta penyaringan. Selanjutnya kitosan *beads* ditatahkan ke dalam larutan ECH (5% v/v) dan dioven selama 2jam pada suhu 50-60°C. Kitosan yang telah berkaitan dengan ECH dikondisikan pada PH ≥ 10 dan dibiarkan selama 1jam, setelah waktu 1jam, kitosan *beads* disaring, dicuci dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C.

Adsorpsi *methyl orange* (MO) sebanyak 0,02 gram kitosan *beads* digunakan untuk mengadsorpsi 50 mL larutan MO 20 ppm dengan metode *batch* selama 2 jam, diaduk dengan *shaker* pada kecepatan 100 rpm. Larutan MO sebelum dan setelah adsorpsi

dipipet sebanyak 5 mL dikondisikan pada pH 7 kemudian ditandabatkan dalam labu takar 25 mL dan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Genesys WS) pada λ= 464nm. Jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi (Q) akan dihitung dengan persamaan

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m}$$

Dimana C<sub>0</sub> adalah konsentrasi awal *methyl orange*, C<sub>e</sub> adalah konsentrasi *methyl orange* setelah proses adsorpsi, V adalah volume *methyl orange* dan m adalah massa adsorben. Konsentrasi awal dan akhir *methyl orange* ditentukan dengan kurva kalibrasi.

Proses karakterisasi dilakukan dengan spektroskopi inframerah (FTIR-8400 Shimadzu) untuk kitosan, kitosan *beads* serta kitosan *beads* setelah adsorpsi untuk mengetahui pengaruh perubahan TPP pada kitosan, serta interaksi kitosan *methyl orange* setelah proses adsorpsi. Karakterisasi dengan Scanning Elektronmicroscopy (SEM Hitachi High-Tech TM3000) dilakukan untuk mengetahui morfologi dari kitosan *beads* yang telah dibuat.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

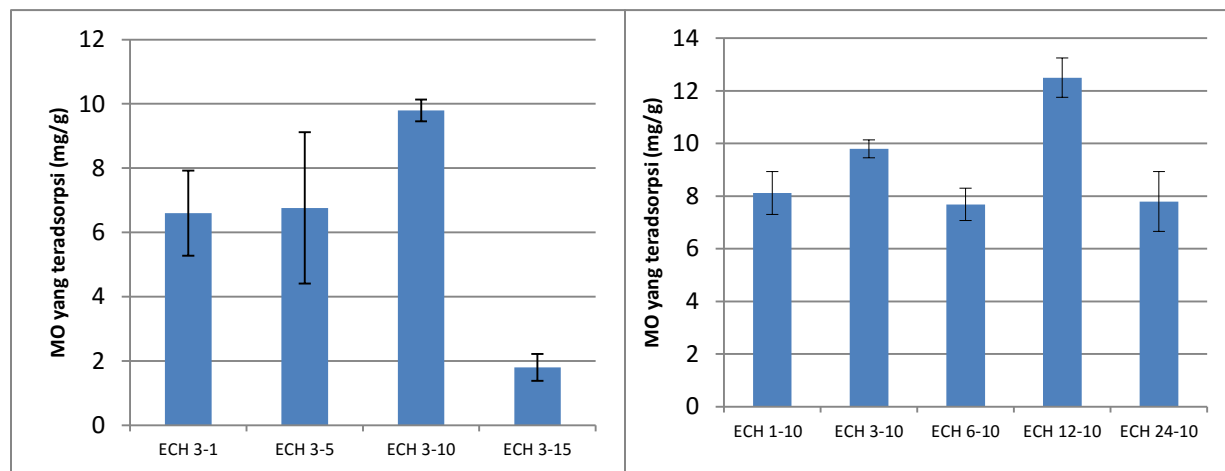
Optimasi pembuatan kitosan *beads* didasarkan pada variasi konsentrasi TPP dan lama perendaman dalam TPP. Hasil adsorpsi *methyl orange* dengan penambahan TPP tersebut terhadap jumlah yang teradsorpsi terangkum pada Gambar 3. Konsentrasi TPP dan lama perendaman dalam TPP akan mempengaruhi struktur pori dan morfologi *beads* sebagai adsorben (Mi *et al.* 2002) sehingga akan mempengaruhi jumlah zat teradsorpsi.

Gambar 3 (kiri) menunjukkan pola bahwa semakin tinggi konsentrasi TPP maka jumlah *methyl orange* teradsorpsi juga semakin tinggi hingga mencapai titik optimum pada TPP 10%, kemudian menurun seperti yang terjadi pada konsentrasi TPP 15%. Grafik tersebut menunjukkan bahwa kitosan *beads* dengan TPP 10% (b/v) merupakan jumlah penambahan TPP optimum yang menghasilkan jumlah *methyl orange* yang adsorpsi paling tinggi.

Lama perendaman dalam TPP dievaluasi dengan cara yang sama dengan optimasi konsentrasi

TPP. Gambar 3 (kanan) memperlihatkan hasil adsorpsi *methyl orange* dengan kitosan *beads* yang dimodifikasi dengan konsentrasi TPP 10% (konsentrasi TPP optimum) pada 1, 3, 6, 12 dan 24 jam. Semakin lama waktu perendaman, semakin

meningkat jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi sampai titik optimum yakni 12 jam. Pada waktu perendaman berikutnya (24 jam) terjadi penurunan adsorpsi *methyl orange*.

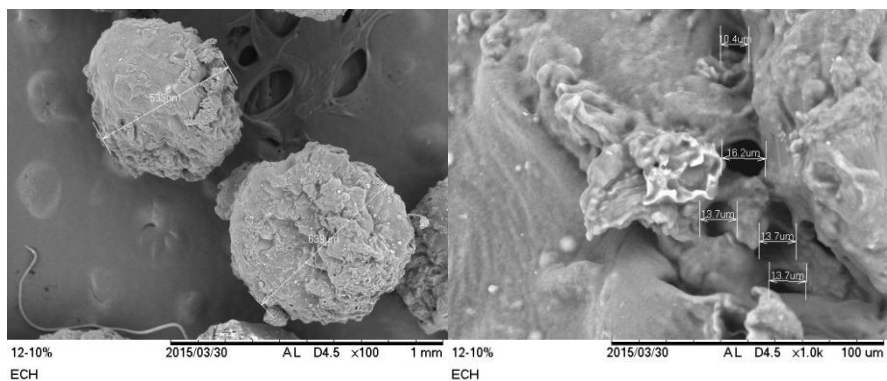


**Gambar 3.** Pengaruh variasi konsentrasi TPP (kiri) dan lama perendaman dalam TPP (kanan) dengan konsentrasi ECH 5% (ket : ECH x-y dimana x adalah lama waktu perendaman (jam) dan y adalah konsentrasi TPP dalam %b/v)

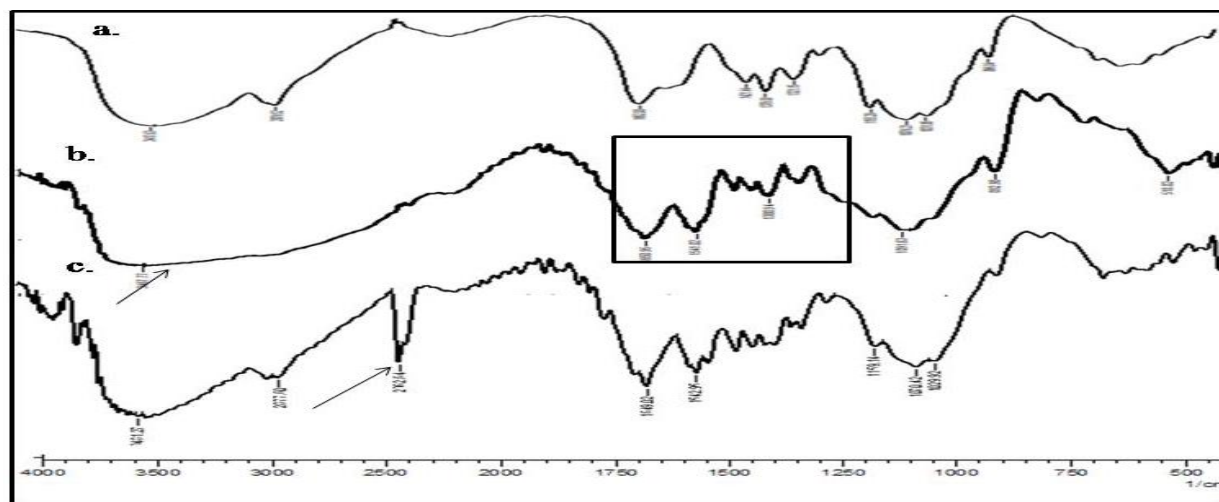
Tripolifosfat dapat berikatan dengan kitosan secara intermolekular dan intramolekular. Secara intermolekular TPP menyebabkan banyaknya pori yang terbentuk sedangkan secara intramolekular TPP akan membentuk pori partikulat yang menyebabkan kitosan *beads* semakin *rigid* atau kaku. Konsentrasi TPP akan mempengaruhi efektifitas pori sedangkan untuk lama perendaman dalam TPP akan mempengaruhi morfologi pori melalui proporsi pori interkoneksi dan partikulat (Mi *et al.* 2002). Pada konsentrasi 10% TPP dan lama perendaman 12 jam, kitosan akan mendapatkan proporsi pori interkoneksi dan partikulat yang sesuai untuk adsorpsi *methyl orange*. Hal ini terbukti bahwa dengan pembuatan kitosan

*beads* telah meningkatkan kemampuan adsorpsi dari kitosan. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kitosan *beads* dengan TPP 10% b/v dan lama perendaman 12 jam dapat mengadsorpsi *methyl orange* sebesar  $12,5 \pm 0,744$  mg/g.

Hasil karakterisasi menggunakan SEM (Gambar 4) menunjukkan bahwa kitosan *beads* yang terbentuk tergolong pada *beads* makropori (>50nm). Selain itu, permukaan halus menunjukkan bahwa telah terbentuk ikatan partikulat sehingga *beads* bersifat *rigid* atau kaku yang mencegah adanya proses adsorpsi yang *reversible* atau kembalinya *methyl orange* pada larutan ruah (desorpsi).



**Gambar 4.** SEM kitosan *beads* komposisi optimum perbesaran 100x (kiri) dan 1000x (kanan)



**Gambar 5.** Spektra IR (a) kitosan (b) kitosan *beads* dan (c) kitosan *beads* setelah adsorpsi

Gambar 5 adalah spektra FTIR sampel kitosan, kitosan *beads* dan kitosan *beads* setelah adsorpsi. Perbandingan antara spektra kitosan (Gambar 5 a) dengan kitosan *beads* (Gambar 5 b) menunjukkan bahwa ECH berikatan dengan OH<sup>-</sup> dari kitosan yang ditandai oleh penurunan intensitas dari OH<sup>-</sup> pada daerah sekitar 3400 cm<sup>-1</sup>. Selain itu, terjadi penurunan intensitas di daerah 1250-1500 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya ikatan pada gugus NH<sub>2</sub> kitosan. Hal ini disebabkan oleh keberadaan TPP yang masih tersisa dalam kitosan *beads* mengingat masih adanya serapan pada 1650cm<sup>-1</sup> dan 1541cm<sup>-1</sup> yang merupakan ciri dari keberadaan TPP. Berdasarkan hasil analisis dapat disimpulkan bahwa keberadaan TPP telah mampu melindungi sisi aktif NH<sub>2</sub> dari kitosan, walaupun dengan perendaman kitosan *beads* setelah proses pengikatan silang dengan ECH dalam NaOH 1 M selama 1 jam belum

mampu menghilangkan TPP secara keseluruhan. Perbandingan antara spektra kitosan sebelum (Gambar 5 b) dan sesudah adsorpsi (Gambar 5 c) menunjukkan bahwa tidak ada perubahan spektra. Munculnya serapan pada 2362 cm<sup>-1</sup> menunjukkan keberadaan *methyl orange* di dalam kitosan *beads*. Semua fakta ini menunjukkan bahwa adsorpsi *methyl orange* ke dalam kitosan tidak secara kimia (*chemisorption*) melainkan secara fisik saja, di mana pori dan kekakuan kitosan *beads* lebih berperan dalam proses adsorpsi.

#### PENUTUP

Hasil penelitian menunjukkan pengaruh TPP dalam pembuatan kitosan *beads*. Pengaruh tersebut meliputi konsentrasi dan lama perendaman. Konsentrasi TPP akan mempengaruhi pori yang

terbentuk sedangkan lama perendaman dalam kitosan mempengaruhi kekakuan dari kitosan *beads*. Komposisi kitosan *beads* optimum yang mampu mengadsorpsi *methyl orange* terbesar adalah kitosan *beads* sebesar 10% b/v dengan 12 jam perendaman. Jumlah *methyl orange* yang dapat teradsorpsi pada komposisi optimum adalah sebesar  $12,5 \pm 0,744$  mg/g. Tripolyfosfat (TPP) mampu melindungi gugus  $\text{NH}_2$  dari kitosan tetapi tidak dapat dihilangkan seluruhnya. Spektra FTIR menunjukkan bahwa proses adsorpsi *methyl orange* ke dalam kitosan lebih bersifat fisik yaitu dipengaruhi oleh pori dan kekakuan dari kitosan *beads*.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Anggraeny, Baiq OD, Sabarudin A, & Rumhayati B. 2014. Pembuatan kitosan makropori menggunakan garam dapur dan aplikasinya terhadap adsorpsi *methyl orange*. *Kimia Student Journal* 1(1): 1-7.
- Bhatnaga A & Sillanpää M. 2009. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. *Adv Colloid Interfac* 152: 26–38.
- Chen AH & Huang YY. 2010. Adsorption of remazol black 5 from aqueous solution by the template crosslinked-chitosans. *J Hazard Mater* 177: 668–675.
- Chiou MS & Li HY. 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 50: 1095–1105.
- Crini G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technol* 97: 1061–1085.
- Crini G & Badot PM. 2006. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog Polym Sci* 33: 399–447.
- Gong R, Ding Y, Li M, Yang C, Liu H & Sun Y. 2005. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionics dyes from aqueous solution. *J Dyes Pigment* 64: 187.
- Gonçalves VL, Laranjeira MCM, Fávère VT, & Pedrosa RC. 2005. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polimeros* 15: 6–12.
- Mardila VT, Sabarudin A, & Rumhayati B. 2014. Pembuatan kitosan makropori menggunakan epichlorohydrin sebagai cross-linker dan aplikasinya terhadap adsorpsi *methyl orange*. *Kimia Student Journal* 1(2): 182-188.
- Mi FL, Shyu SS, Chen CT, & Lai JY. 2002. Adsorption of indomethacin onto chemically modified chitosan beads. *Polymer* 43: 757-765.
- Ngah WS, Wan CSE & Mayanar R. 2002. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React Funct Polym* 50: 181–190.
- Ngah, Wan WS, & Fatinathan S. 2010. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J Environ Manage* 91: 958–969.
- Obei L, Bée A, Talbot D, Jaafar SB, Dupuis V, Abramson S, Cabuil V, & Welschbillig M. 2013. chitosan/maghemite composite: a magsorbent for the adsorption of MO. *J Colloid Interfac* 410: 52–58.
- Wu FC, Tseng RL, & Juang RS. 2000. Comparative adsorption of metal and dye on flakeand bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *J Hazard Mater* 73: 63–75.
- Wu FC, Tseng RL, & Juang RS. 2010. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *J Environ Manage* 91: 798–806.