

KITOSAN *BEAD* SULFAT SEBAGAI PENURUN KADAR ZAT WARNA *YELLOW IRK*

Muryani Dinata*), Widhi Mahatmanti dan Siti Sundari Miswadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Maret 2013
Disetujui Maret 2013
Dipublikasikan Mei 2013

Kata kunci:
kitosan *bead*
ikat silang
asam sulfat

Abstrak

Kitosan *bead* merupakan salah satu modifikasi dari kitosan yang dapat menambah kereaktifitasan gugus fungsinya. Kitosan *bead* ini diikat silangkan dengan memvariasi konsentrasi asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M untuk menambah kereaktifitasan gugus fungsinya. Hasil sintesis kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat dikarakteristik menggunakan FT-IR dan DR-UV untuk mengetahui gugus fungsi dan variasi energi gap. Hasil sintesis kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat ini kemudian diinteraksikan dengan zat warna *Yellow IRK* dengan menggunakan waktu dan pH maksimum. Zat warna *Yellow IRK* sebelum dan sesudah diinteraksikan dengan kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat terlebih dahulu diukur kadarnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,5 M memiliki tingkat protonasi yang paling baik. Kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,5 M memiliki energi gap sebesar 1,17 eV paling kecil diantara kitosan *bead* yang lainnya. Banyaknya zat warna *Yellow IRK* yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* sebesar 7,1001 mg/g dan banyaknya zat warna *Yellow IRK* yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* terikat silang asam sulfat (0,1; 0,5 dan 0,9 M) masing-masing sebesar 12,7547; 13,2660 dan 12,9487 mg/g.

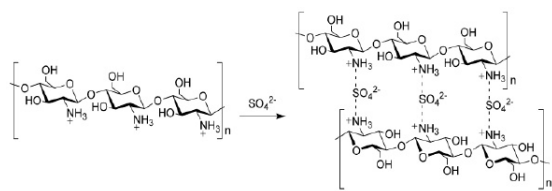
Abstract

Chitosan bead is one modification of chitosan can increasing the group functions. Chitosan bead is crosslinked with varying concentrations of sulfuric acid 0.1, 0.5 and 0.9 M to increasing group functions. Synthesized chitosan bead and chitosan beads crosslinked sulfuric acid were characterized using FT-IR and DR-UV to determine the functional groups and the variation of energy gap. Synthesized chitosan bead and chitosan beads crosslinked sulfuric acid is then interaction with Yellow IRK dye with maximum use of time and pH. The dye Yellow IRK before and after interaction with chitosan bead and chitosan bead crosslinked sulfuric acid levels first measured using UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 464 nm. The results showed that the chitosan beads crosslinked 0.5 M sulfuric acid has the best level of protonation. Chitosan beads crosslinked 0.5 M sulphuric acid has an energi gap of 1.17 eV smallest chitosan beads among other. The Yellow IRK dye adsorbed by chitosan bead at 7.1001 mg/g and more Yellow IRK adsorbed by chitosan beads crosslinked sulphuric acid (0.1, 0.5 and 0.9 M) respectively 12.7547, 13.2660 and 12.9487 mg/g.

Pendahuluan

Batik di Indonesia merupakan salah satu warisan budaya nasional bernilai tinggi yang perlu dipelihara, dikembangkan, dan ditingkatkan kualitasnya. Industri batik dalam tahap produksinya banyak menggunakan zat warna sintetis dalam proses pewarnaan. Proses tersebut menghasilkan limbah cair yang mengandung zat warna berbahaya bagi lingkungan apabila langsung dialirkan ke lingkungan tanpa adanya pengolahan terlebih dahulu.

Salah satu metode pengolahan limbah yang dapat digunakan adalah metode adsorpsi dengan menggunakan kitosan sebagai adsorben. Kitosan merupakan salah satu turunan kitin yang diperoleh dari proses deasetilasi. Kitosan mempunyai gugus NH_2 yang mempunyai sepasang elektron bebas yang reaktif terhadap senyawa lain sehingga menjadikan kitosan mudah untuk dimodifikasi. Salah satu bentuk modifikasi dari kitosan adalah merubah kitosan menjadi bentuk *bead* agar susunan struktur dari kitosan lebih tertata kemudian diikat silangkan dengan asam sulfat (kitosan sulfat). Kitosan sulfat merupakan salah satu modifikasi dari kitosan yang dibuat dengan cara menempelkan anion sulfat (SO_4^{2-}) pada gugus aktif kitosan ($-\text{NH}_2$). Perubahan kitosan menjadi kitosan terikat silang asam sulfat pada dasarnya adalah pengikatan elektrostatis anion sulfat pada gugus $-\text{NH}_2$ kitosan menjadi $\text{NH}_3^+ \text{SO}_4^{2-}$. Hal ini dapat menambah kereaktifan gugus aktif pada kitosan sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dari kitosan (Mahatmanti, 2001).

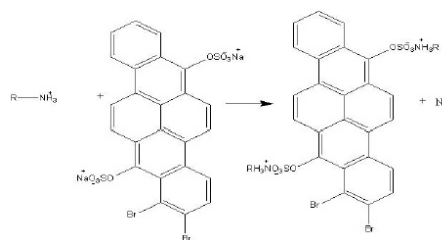


Gambar 1. Struktur kitosan terikat silang asam sulfat yang termodifikasi (Sumber: Begum, dkk. 2011)

Mekanisme adsorpsi yang terjadi antara kitosan dan zat warna melibatkan gugus $-\text{NH}_2$ yang dimiliki oleh kitosan akan berubah menjadi NH_3^+ dalam suasana asam. Gugus ini bersifat polikation, sedangkan zat warna yang bersifat asam jika dilarutkan dalam air akan terion menjadi Na^+ dan anion zat warna. Anion ini akan berinteraksi dengan gugus NH_3^+ melalui gaya elektrostatis (Chiou, dkk. 2003).

Berdasarkan ulasan tersebut maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis kitosan *bead* dan

kitosan *bead* terikat silang asam sulfat dengan menggunakan variasi konsentrasi asam sulfat untuk menurunkan kadar zat warna *Yellow IRK* dalam limbah batik.



Gambar 2. Reaksi gugus NH_3^+ dengan anion zat warna *Yellow IRK* melalui gaya elektrostatis yang termodifikasi (Chiou, dkk. 2003).

Metode Penelitian

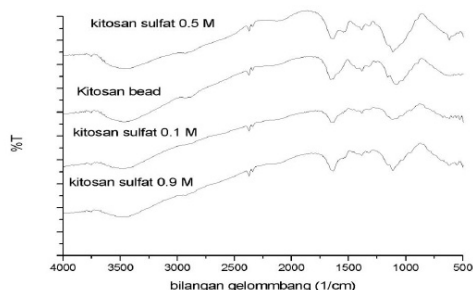
Alat yang digunakan dalam penelitian ini seperangkat alat gelas, neraca analitik (Ohaus), pH universal, *shaker* (Multi Magnestir), magnet stirrer, spektrometer infra merah (Shimadzu-8201 PC), DR-UV (UV 1700 PHARMASPEC), spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu), ayakan 75 mesh, oven, mortal dan alu, pompa vacum. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi Asam asetat 1,25 mol/L, NaOH 0,5 mol/L, H_2SO_4 E. Merck.

Sintesis kitosan *bead* menggunakan metode Wan Ngah dan Fathinatan (2010) yang dimodifikasi. Dua gram kitosan dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 1,25 mol/L diaduk sampai homogen. Kemudian larutan didiamkan semalaman sebelum dijatuhkan kedalam 500 mL NaOH 0,5 mol/L dan diaduk selama 24 jam. Larutan kitosan *bead* didiamkan selama 30 menit dan disaring dengan pompa vacum, kemudian dicuci dengan aquades sampai netral dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C selama 24 jam. Sintesis kitosan *bead* terikat silang dengan asam sulfat menggunakan metode Guibal, dkk (2002) yang dimodifikasi. Satu gram kitosan *bead* yang telah dihasilkan ditambah dengan 100 mL asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M, diaduk selama 24 jam dengan suhu kamar. Setelah 24 jam kitosan yang telah terikat silang dengan asam sulfat disaring dan dicuci dengan aquades, dikeringkan pada suhu 60°C selama 24 jam. Hasil sintesis kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat kemudian dikarakterisasi menggunakan FT-IR, DR-UV dan diuji % *swelling*nya.

Hasil dan Pembahasan

Proses pembuatan kitosan *bead* yaitu melarutkan kitosan dengan asam asetat 1,25 mol/L, gel kitosan yang terbentuk kemudian dimasukan kedalam larutan NaOH 0,5 M

sehingga terbentuk gumpalan putih. Gumpalan ini disaring dan dinetralkan menggunakan aquades kemudian dioven pada suhu 60°C sampai kering. Kitosan *bead* yang diperoleh kemudian diidentifikasi gugus fungsinya menggunakan Spektrofotometer infra merah.



Gambar 3. Spektrum infra merah kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat

Konversi kitosan menjadi kitosan *bead* terikat silang asam sulfat pada dasarnya adalah pengikatan elektrostatis anion sulfat pada gugus $-NH_2$ kitosan menjadi $NH_3^+ SO_4^{2-}$. Hal ini dapat menambah kereaktifan gugus aktif pada kitosan sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dari kitosan (Mahatmanti, 2001).

Proses sintesis kitosan *bead* terikat silang asam sulfat yaitu kitosan *bead* yang telah diperoleh dimasukkan kedalam 0,1; 0,5 dan 0,9 M asam sulfat, dinetralkan menggunakan aquades kemudian dioven pada suhu 60°C sampai kering. Kitosan *bead* terikat silang asam sulfat yang diperoleh kemudian diidentifikasi gugus fungsinya menggunakan Spektrofotometer infra merah.

Hasil karakterisasi sintesis kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat menggunakan spektrofotometer FT-IR dapat dijelaskan dengan melihat dua daerah spektrum yang dihasilkan yaitu pada daerah 1700 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} dan daerah 3600 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} . Daerah pertama yaitu daerah 1700 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} merupakan pita panjang gelombang dari vibrasi tekuk dari gugus NH_2 ($1651,07\text{ cm}^{-1}$ pada kitosan *bead*), namun pada kitosan *bead* terikat silang asam sulfat daerah panjang gelombang tersebut bergeser menjadi $1635,64\text{ cm}^{-1}$ yang dimungkinkan akibat terjadinya reaksi protonasi antara NH_2 pada kitosan dengan H^+ pada asam sulfat. Serapan pada panjang gelombang $1080,14\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari vibrasi ulur gugus $-C-O-$. Munculnya serapan pada panjang gelombang antara 1100 cm^{-1} dan 610 cm^{-1} merupakan identitas dari SO_4^{2-} yang berfungsi sebagai jembatan pengikat silang antar gugus NH_3^+ .

Serapan pada panjang gelombang $1381,03\text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari gugus $-CH_3-$ simetris. Pada daerah kedua yaitu daerah 3600 cm^{-1} - 2800 cm^{-1} , terdapat gugus O-H ($3456,44\text{ cm}^{-1}$), gugus C-H alkana yaitu pada panjang gelombang $2931,80\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur dari gugus $-CH_2-$. Menurut hasil karakteristik yang diperoleh baik pada kitosan *bead* ataupun kitosan *bead* terikat silang asam sulfat dapat ditarik kesimpulan bahwa, pada kitosan *bead* terikat silang asam sulfat terdapat gugus $-OH$; $-CH_2-$; $-C-O-$; $-CH_3-$ dan $-NH_2$. Pada kitosan *bead* terikat silang asam sulfat terdapat gugus $-OH$; $-CH_2-$; $-CH_3-$; $-C-O-$; $-NH_2$; SO_4^{2-} (Radhakrishnan, dkk. 2010).

Spektrofotometer UV-Vis Difusi Reflektansi (UV 1700 PHARMASPEC, Shimadzu) pada penelitian ini digunakan untuk menentukan seberapa besar energi gap yang dihasilkan oleh kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat yang mempengaruhi gaya elektrostatis antara NH_3^+ hasil protonasi kitosan dengan asam sulfat. Nilai energi gap menjadi penting karena dapat mempengaruhi kinerja dari gugus NH_3^+ dalam mengikat anion zat warna. Energi gap yang kecil akan menyebabkan loncatan kation dan anion maupun sebaliknya menjadi bebas, sedangkan energi gap yang terlalu besar akan menghambat loncatan kation dan anion sehingga gaya elektrostatis yang terjadi melemah. Adapun hasil perhitungan energi gap masing-masing sampel dapat dilihat pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Energi gap masing-masing adsorben

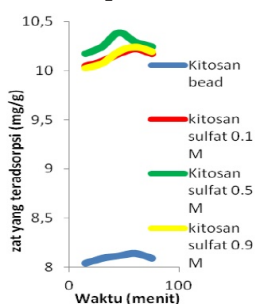
Kitosan	Eg (eV)
<i>Bead</i>	4,34
Terikat silang asam sulfat 0,1 M	3,63 ; 4,34
Terikat silang asam sulfat 0,5 M	1,17 ; 4,34
Terikat silang asam sulfat 0,9 M	4,0 ; 4,34

Uji swelling ini menggunakan metode Jeon C dan Wolfgang (2003) yang dimodifikasi. Tujuan dari uji swelling ini adalah untuk mengetahui daya ikat kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat terhadap air (sifat hidrofil). Hasil % uji *swelling* dari kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat dapat dilihat pada Tabel 2.

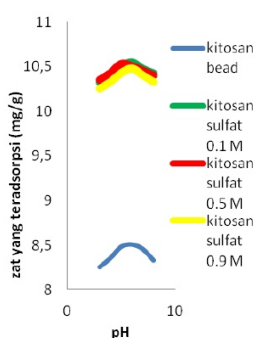
Tabel 2. Hasil uji *swelling*

Kitosan	Kitosan (W)	Kitosan (Ws)	%Swelling
<i>Bead</i>	0,1030	0,2759	167,8641
0,1 M	0,1090	0,3030	177,9817
0,5 M	0,1102	0,3142	185,1180
0,9 M	0,1133	0,3113	174,7573

Pada penelitian ini diketahui panjang gelombang maksimum zat warna *Yellow IRK* adalah 464 nm diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Waktu maksimum dicari dengan melakukan variasi waktu 15-75 menit dengan menggunakan volume larutan 10 mL, massa adsorben 0,01 g dan pH adsorbat 6. Waktu maksimum yang telah didapatkan kemudian digunakan untuk mencari pH maksimum, dalam pencarian pH maksimum ini dilakukan variasi pH pada zat warna *Yellow IRK* mulai dari pH 3-8. Berikut adalah grafik pencarian waktu dan pH maksimum.



Gambar 4. Penentuan waktu maksimum



Gambar 5. Penentuan pH maksimum

Kedua Gambar (4 dan 5) menunjukkan bahwa pada kondisi waktu kontak 60 menit dan pH 6 kitosan *bead* mengalami waktu dan pH maksimum, sedangkan waktu dan pH maksimum dari kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M masing-masing adalah 60 menit pada pH 6; 45 menit pada pH 5 dan 60 menit pada pH 6.

Hasil pencarian waktu dan pH maksimum ini digunakan pada saat menginteraksikan kitosan dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat dengan zat warna *Yellow IRK* dalam limbah batik. Sebelum dan sesudah interaksi limbah batik yang mengandung zat warna *Yellow IRK* diukur absorbansinya terlebih dahulu, namun terlebih dahulu dicari persamaan regresi dengan menggunakan kurva kalibrasi.

Persamaan regresi $y = 0,0223x$, persamaan regresi yang diperoleh dapat digunakan untuk

menghitung zat warna yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat. Absorbansi awal limbah batik yang mengandung zat warna *Yellow IRK* adalah 0,754. Setelah zat warna *Yellow IRK* yang terkandung didalam limbah batik diinteraksikan menggunakan kitosan *bead* diperoleh absorbansi akhir sebesar 0,488, dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M absorbansi akhir yang diperoleh masing-masing adalah 0,279; 0,257; 0,266. Menggunakan persamaan regresi yang didapatkan diketahui bahwa konsentrasi awal zat warna *Yellow IRK* yang terkandung didalam limbah batik sebesar 33,8116 ppm dan setelah diinteraksikan dengan kitosan *bead*; kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M menggunakan waktu dan pH maksimum diketahui besar zat yang teradsorpsi (mg/g) oleh kitosan *bead* sebesar 7,1001 mg/g, sedangkan besarnya zat warna *Yellow IRK* dalam limbah batik yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* terikat silang asam sulfat 0,1; 0,5 dan 0,9 M masing-masing adalah 12,7547; 13,2660 dan 12,9487 mg/g.

Adapun banyaknya zat warna yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* dan kitosan *bead* terikat silang asam sulfat tersaji dalam Tabel 3 berikut.

Tabel 3. Hasil interaksi antara adsorben dengan zat warna *Yellow IRK* dalam limbah batik

Kitosan	Absorbansi		Konsentrasi (ppm)		zat teradsorpsi (mg/g)
	awal	akhir	awal	akhir	
<i>Bead</i>	0,754	0,488	33,81166	21,8834081	7,100149477
0,1 M asam sulfat	0,754	0,279	33,81166	12,5112108	12,75475954
0,5 M asam sulfat	0,754	0,257	33,81166	11,5246637	13,26606876
0,9 M asam sulfat	0,754	0,266	33,81166	11,9282511	12,94876217

Simpulan

Hasil karakteristik pada FT-IR menunjukkan bahwa pada kitosan *bead* terdapat gugus -OH; -CH₂-; -C-O-; -CH₃- dan -NH₂. Pada kitosan *bead* terikat silang asam sulfat terdapat gugus -OH; -CH₂; -CH₃-; -C-O-; -NH₂; SO₄²⁻. Zat warna *Yellow IRK* dalam limbah batik yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* dengan pH dan waktu maksimum sebesar 7,001 mg/g; dan oleh kitosan *bead* terikat silang asam sulfat (0,1; 0,5 dan 0,9 M) dengan pH dan waktu maksimum masing-masing sebesar 12,7547; 13,2660 dan 12,9487 mg/g.

Daftar Pustaka

- Begum, A. Ayisya, Rugmini Radhakrishnan, K. Prem Nazeer. 2011. Structure-Property Relationship on Sulfuric Acid Crosslinked Chitosan Membranes. *Polymer Journal*, vol 6(1):27-38.
- Chiou, Ming-Shen dan Guo-Syong Chuang. 2006. Competitive adsorption of Dye

- Metanil Yello and BB15 in Acid Solution on Chemically Cross-linked Chitosan Beads. *Chemosphere*, vol 62 :731-740.
- Chiou, Ming-Shen., Wen-Shiuh Kuo, dan Hsing-Ya Li. 2003. Removal of Reactive Dye from Wastewater by Adsorption Using ECH Cross-Linked Chitosan Beads as Medium. *Journal of Environmental Science and Health*, vol. A38 No. 11.pp. 2621-2631.
- Guibal, E. N. Von Offenbergsweeney, T. Vincent, J.M. Tobin. 2002. Sulfur Derivatives of Chitosan for Palladium Sorption. *Reactive and Functional Polymer*, vol 50: 149-163.
- Jeon, C dan Wolfgang H. Holl. 2003. Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal. *Water Research*, vol. 37: 4770-4780.
- Kamari, A.,Wan Saime., Lai Ken Liew. 2009. Chitosan and Chemical Modified Chitosan Beads for Acid Dyes Sorption. *Journal of Environmental Sciences*, vol 21: 296-302.
- Mahatmanti, W. 2001. Studi adsorpsi Ion Logam Seng (II) dan Timbal (II) pada Kitosan dan Kitosan-sulfat dari Cangkang Udang Windu (Penaus monodon). Tesis. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Radhakrishnan, R., Ayisha Begum, dan Sharmila Sri. 2010. Protonation Of The NH₂ Groups Through Crosslinking Chitosan Membranes With H₂SO₄. *International Journal Of Current Research*, vol. 11, pp. 085-088.
- Wan Ngah W.S. & Fatinathan. 2010. Pb(II) Biosorption Using Chitosam and Chitosan Derivatives Beads:Equilibrium. Ion Exchange and Mechanism Studies. *Journal of Environmental Sciences*, 22(3):338-346.