



Preparasi Komposit Kitosan-Bentonit sebagai Adsorben Zat Warna *Methyl Orange*

Eka Rusadi , F. Widhi Mahatmanti, dan Triastuti Sulistyaniingsih

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Juni 2018

Disetujui September 2018

Dipublikasikan November
2018

Keywords:

chitosan
bentonite
composite
adsorption

Abstrak

Pewarna *methyl orange* merupakan pewarna yang berpotensi karsinogenik dan beracun, sehingga menjadi masalah utama bagi lingkungan. Salah satu metode adalah adsorpsi sering digunakan untuk menghilangkan pewarna dalam air limbah. Bentonit (BT) memiliki daya adsorpsi yang rendah terhadap polutan organik. Kitosan (CS) sangat baik sebagai adsorben alami untuk ion logam dan zat warna, namun CS sulit digunakan sebagai adsorben karena mempunyai daya mengembang dan daya apung yang tinggi. Komposit CS-BT ini banyak dikembangkan sebagai adsorben zat warna. Penelitian yang dilakukan meliputi preparasi komposit CS-BT, karakterisasi komposit dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) dan uji adsorpsi yang meliputi optimasi waktu kontak dan konsentrasi awal adsorbat. Hasil Karakteristik komposit CS-BT menunjukkan *basal spacing* 4,46279 Å, tidak jauh berbeda dengan BT 4,42234 Å. Kemampuan CS, BT, dan komposit CS-BT sebagai adsorben *methyl orange* efektif masing-masing pada waktu kontak 120, 60, dan 60 menit. Konsentrasi optimum CS, BT, dan komposit CS-BT sebesar 462,36; 539,49; dan 539,49 mg/L, pada konsentrasi ini jumlah MO yang teradsorp oleh CS, BT, dan komposit CS-BT sebesar 17,81; 25,11; 23,10 mg/g.

Abstract

The methyl orange dye is a potentially carcinogenic and toxic dye, thus becoming a major problem for the environment. One method is that adsorption is often used to remove dyes in wastewater. Bentonite (BT) has a low adsorption capacity for organic pollutants. Chitosan (CS) is excellent as a natural adsorbent for metal ions and dyes, nevertheless CS is difficult to use as an adsorbent because of its high swell and floatability. This CS-BT composite is widely developed as dye adsorbent. The study included chitosan-bentonite composite preparation, a composite characterization with X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) and an adsorption test which including optimization of contact time and initial concentration of adsorbate. Results Characteristics of CS-BT composites showed basal spacing 4.46279 Å, not much different from BT 4.42234 Å. The capabilities of CS, BT, and CS-BT composite as effective methyl orange adsorbents were respectively at a contact time of 120, 60, and 60 min. The optimum concentration of CS, BT, and CS-BT composite was 462.36, 539.49, and 539.49 mg/L, at this concentration the amount of MO adsorbed by CS, BT, and CS-BT composite was 17.81, 25.11, 23.10 mg/g.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: ekarusadi1@gmail.com

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Banyak pewarna berpotensi karsinogenik dan beracun, pembebasan ke perairan sering menimbulkan bahaya serius bagi organisme akuatik, dan penghilangan pewarna dari limbah industri telah menjadi masalah lingkungan utama. Berbagai metode, seperti pengolahan biologis, adsorpsi, oksidasi kimia, dan koagulasi, telah digunakan untuk menghilangkan pewarna dalam air limbah. Di antara metode ini, adsorpsi adalah pilihan yang disukai karena biaya rendah dan produksi lumpur relatif rendah (Zhang *et al.*, 2015).

Kitosan merupakan turunan deasetilasi dari kitin, polimer yang paling melimpah kedua di alam setelah selulosa. Kitosan memiliki beberapa karakteristik yang diinginkan seperti biokompatibilitas, biodegradasi, lebih ramah, dan non-toksisitas (Teovilofic, 2014). Kitosan sangat baik sebagai adsorben alami untuk ion logam dan zat warna karena kehadiran gugus amino (-NH₂) dan hidroksil (-OH). Kedua gugus tersebut berperan dalam pembentukan ikatan koordinasi dengan ion logam (Ngah *et al.*, 2008).

Walaupun kitosan memiliki daya adsorpsi yang besar namun sifat fisiknya tidak baik (mengembang dalam air) dan memiliki gaya berat yang kecil sehingga tidak maksimal digunakan dalam adsorpsi. Sifat fisik kitosan yang kurang baik dapat diperbaiki apabila dikompositkan pada permukaan lempung/clay. Pelapisan kitosan sebagai lapisan tipis pada clay mendukung meningkatnya kemudahan dalam pengikatan dan memperbaiki stabilitas mekanik dari kitosan (Wan, 2010). Bentonit dan kitosan, keduanya merupakan adsorben yang baik, namun keduanya memiliki kelemahan. Bentonit memiliki daya adsorpsi yang rendah terhadap polutan organik. Kitosan memiliki daya adsorpsi yang baik terhadap logam dan zat organik, namun kitosan sulit digunakan sebagai adsorben karena mempunyai daya mengembang dan daya apung yang tinggi (Dultz *et al.*, 2006).

Optimalisasi pemanfaatan bentonit sebagai adsorben dapat dilakukan melalui modifikasi dengan cara imobilisasi kitosan pada bentonit. Imobilisasi kitosan terhadap bentonit bertujuan untuk memperkaya situs aktif adsorben sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Hasil imobilisasi kitosan terhadap bentonit akan menghasilkan adsorben kitosan-bentonit (Permanasari *et al.*, 2010).

Metode

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik (*Denver*), ayakan ukuran 100 mesh, Spektrofotometer UV-Vis (*Spectroquant Pahro 300*), XRD (*Panalytical seri Expert 3 powder*), dan FT-IR (*Perkin Elmer type Frontier*). Bahan-bahan yang digunakan yaitu serbuk kitosan (CS) dari *CV Ocean Freash*, Bentonit (BT) *Sigma Aldrich*, CH₃COOH, HCl, NaOH, *Methyl Orange* (MO) dengan *grade pro analyst* buatan *Merck* digunakan sebagai adsorbat, dan aquademin.

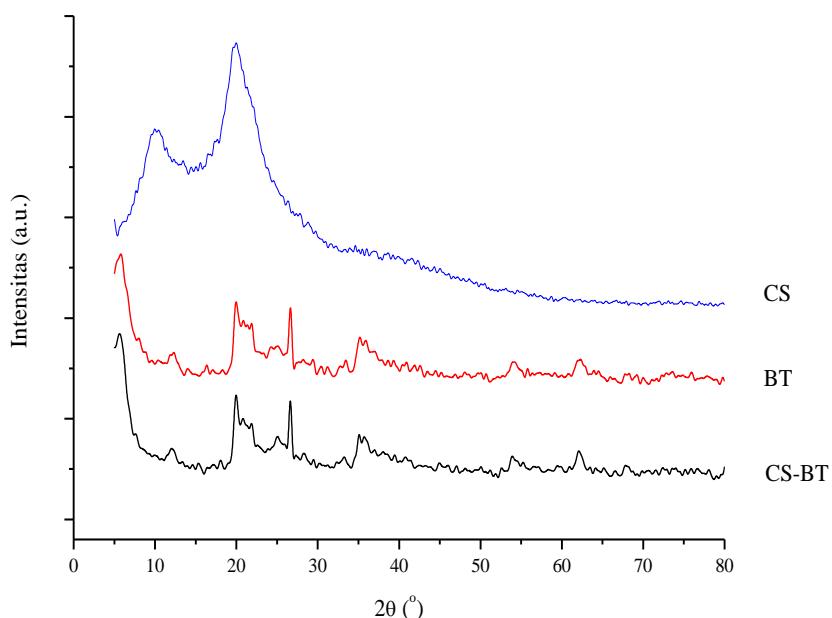
Komposit CS-BT dibuat dengan perbandingan CS:BT yaitu 1:1. Larutan CS ditambahkan dengan 5 g BT. Campuran diaduk selama 2 jam pada kecepatan 150 rpm dengan pH larutan diatur pada pH 4 (ditetesi larutan HCl atau NaOH hingga mencapai pH 4) (An *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2015). Larutan didiamkan selama 30 menit. Hasil kitosan bentonit disaring dengan penyaring dan dicuci dengan aquademin hingga netral (diuji dengan kertas pH). Komposit CS-BT yang terbentuk dikeringkan pada suhu 40 oC. Setelah preparasi, selanjutnya komposit CS-BT dikarakterisasi dengan XRD untuk menganalisa struktur dan FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam komposit CS-BT.

Studi kinetik secara batch dilakukan oleh pengocokan 0,1 g CS, BT, atau komposit CS-BT pada 10 mL larutan MO konsentrasi 200 ppm diaduk dengan kecepatan 150 rpm pada pH 4 dengan memvariasikan waktu kontak 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, dan 240 menit. Setelah interval waktu yang tetap tercapai, adsorben dipisahkan dengan penyaringan dan filtrat yang diperoleh dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada λ maks untuk menentukan konsentrasi zat warna MO. Pada variasi konsentrasi dilakukan dengan pengocokan 10 mL larutan MO dengan konsentrasi 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, dan 550 ppm ditambah 0,1 g CS-BT, diaduk dengan kecepatan 150 rpm pada pH 4 selama 30 menit. Setelah kesetimbangan adsorpsi tercapai, adsorben dipisahkan dengan penyaringan dan konsentrasi MO di filtrat adalah konsentrasi terhitung. Filrat yang diperoleh diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ maks.

Hasil dan Pembahasan

Setiap mineral lempung memiliki puncak-puncak difraksi yang khas karena sudut difraksi 2 θ berhubungan dengan kisi kristal mineral yang dianalisis. Ciri khas mineral bentonit dalam karakterisasi dengan XRD ditandai dengan kemunculan puncak spektrum pada daerah sudut (2 θ = 19°; 20-23°; 26°; dan 39°) yang merupakan difraksi bidang *basal spacing*. Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa proses interaksi CS dan BT tidak menyebabkan perubahan struktur pada BT yang ditandai dengan puncak 2 θ yang masih menunjukkan puncak khas BT. Difraktogram BT dalam penelitian ini menunjukkan puncak-puncak khas mineral BT yaitu pada 2 θ = 20,07° dan 35,35°, dan juga puncak kuarsa pada 2 θ = 26,56°. Hasil ini didukung oleh penelitian Tireli *et al.*, (2014) bahwa terlihat puncak kuat BT pada 2 θ = 19,94°; 35,10° dan mineral

kuarsa pada $2\theta = 26,75^\circ$. Setelah diinterkalasi dengan kitosan, puncak-puncak 2θ tersebut mengalami pergeseran menjadi $19,89^\circ$; dan $35,03^\circ$ dan juga puncak kuarsa menjadi $26,59^\circ$. Berdasarkan penelitian Kurniasih (2011), pola difraksi sinar-X CS menunjukkan pola puncak difraksi pada posisi 2θ sekitar 10 dan 20. Difratogram dari kitosan disajikan pada Gambar 1.



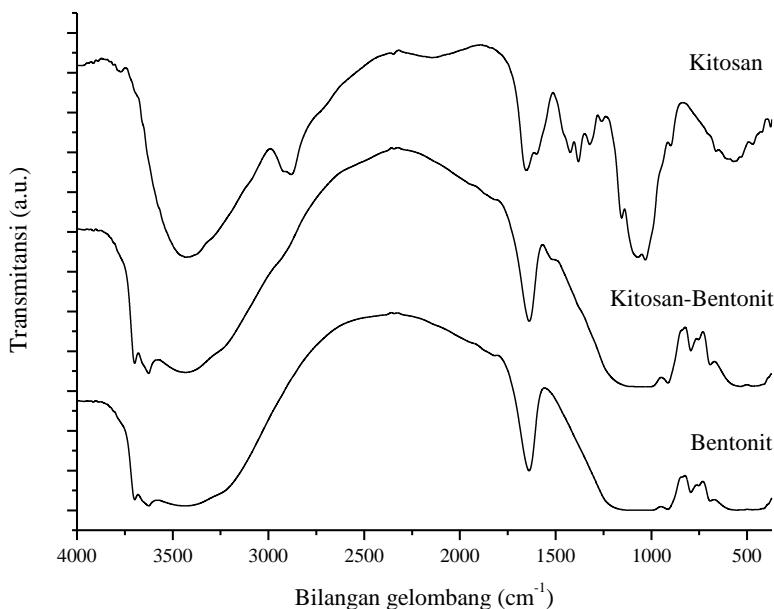
Gambar 1. Difraktogram CS, BT, dan komposit CS-BT

Tabel 1. Data *spacing*

Adsorben	2θ ($^\circ$)	Basal spacing (\AA)
BT	20,0791	4,42234
CS-BT	26,5611	3,35599
	35,3521	2,53903
	19,8952	4,46279
	26,5993	3,35127
	35,0312	2,56155

Nilai *basal spacing* pada penelitian yang telah dilakukan tidak mengalami perubahan yang begitu signifikan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hal ini menunjukkan CS tidak berinteraksi dalam antar lapis BT karena *basal spacing* yang terdeteksi terlalu kecil untuk ukuran molekul CS. Penelitian Darder *et al.*, (2003) dilaporkan bahwa semakin tinggi konsentrasi kitosan yang ditambahkan maka jarak *basal spacing* montmorilonit-kitosan akan semakin besar. Konsentrasi larutan CS pada saat pencampuran kemungkinan kurang pekat dan waktu pengadukan kurang lama. Ukuran kristal CS-BT yaitu 51,22 nm lebih besar dari ukuran kristal BT yaitu 25,22 nm, sehingga dapat dikatakan interaksi CS dan BT terjadi pada permukaan.

Karakterisasi FT-IR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang pada setiap adsorben. Hasil analisis struktur CS, BT, dan komposit CS-BT menggunakan spektrofotometer inframerah disajikan pada Gambar 2 dan interpretasinya pada Tabel 2. Analisis FT-IR dilakukan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi yang berasal dari CS yang terdapat pada struktur BT. Dilihat dari spektra FT-IR Gambar 2 dapat diketahui gugus fungsi CS dan BT. Pada analisis FT-IR CS terdapat bilangan gelombang 3697 dan 3413 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur dari grup O-H yang mana overlap dengan vibrasi ulur N-H simetris. Kemudian bilangan gelombang 2880 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-H simetris pada $-\text{CH}_3$. Absorpsi pada bilangan gelombang 1654 dan 1600 cm^{-1} berhubungan dengan vibrasi ikatan karbonil ($-\text{C=O}$) dari grup amida CONHR (amida sekunder) dan vibrasi dari gugus amina terprotonasi.

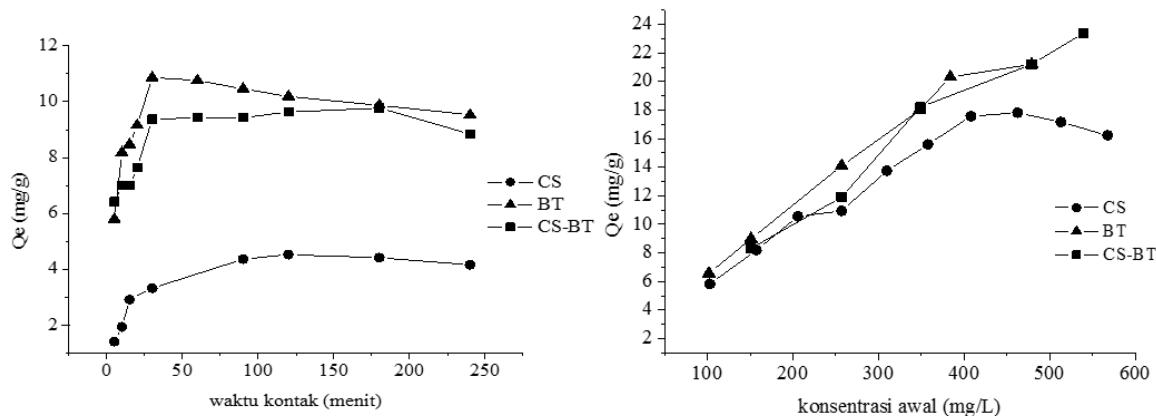
**Gambar 2.** Spektra FT-IR CS, BT, dan komposit CS-BT**Tabel 2.** Interpretasi spektra IR

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			Intensitas	Gugus fungsi
CS	BT	CS-BT		
3697	-	3698	Regangan	N-H
-	3625	3625	Regangan	O-H
3413	3434	3434	Tekukan	H-O-H
1654	1638	1637	Tekukan	H-O-H
1598	-	1592	Regangan	N-H
-	1068	1059	Regangan	Si-O-Si/Al
-	794	794	Tekukan	Mg-Al-OH
-	692	692	Tekukan	Si-O
-	445	467	Tekukan	Si-O

Tabel 2 menyajikan adanya puncak-puncak serapan yang khas pada CS, BT, dan CS-BT, diantaranya adalah puncak pada bilangan gelombang 3100-3700 dan 1600-1700 cm⁻¹. Adsorben BT memiliki vibrasi ulur O-H dan vibrasi tekuk H-O-H dari molekul air pada bilangan gelombang 3625 dan 1638,87cm⁻¹, pada komposit CS-BT gugus O-H tidak jauh berbeda yaitu 3625 dan 1637 cm⁻¹. Pada adsorben BT dan komposit CS-BT terdapat bilangan gelombang 1068 dan 1059 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur Si-O-Si dan atau vibrasi ulur Si-O-Al pada lembar tetrahedral. Vibrasi tekukan Al-Mg-OH, deformasi Si-O, dan Si-O terlihat di bilangan gelombang 789, 519, dan 466 cm⁻¹ (Wang *et al.*, 2014; Wijaya *et al.*, 2004).

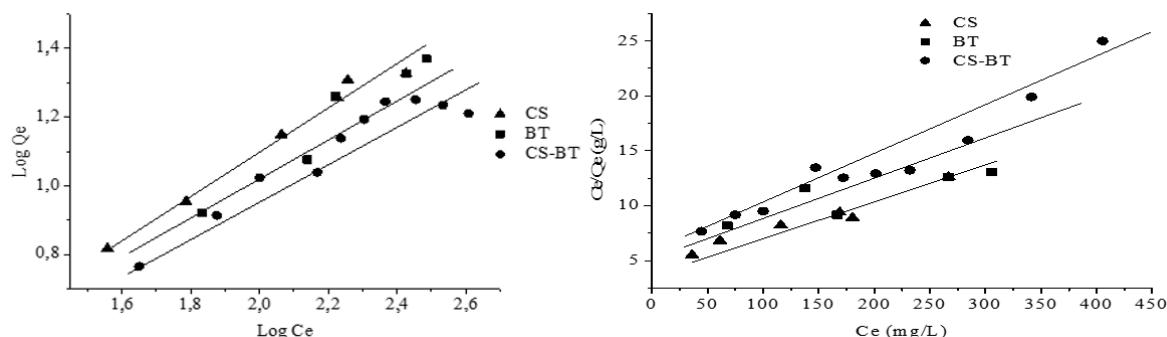
Gambar 3 menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi MO oleh CS terjadi pada waktu 120 menit yaitu sebesar 4,52 mg/g, oleh bentonit terjadi pada waktu 60 menit yaitu sebesar 10,76 mg/g, sedangkan oleh bentonit terjadi pada waktu 60 menit yaitu sebesar 9,42 mg/g. Semakin lama waktu kontak antara adsorben dan adsorbat, maka jumlah adsorbat yang berinteraksi dengan situs aktif adsorben akan semakin banyak hingga mencapai kesetimbangan. Pada CS waktu kontak 5 menit hingga 120, BT 5 menit hingga 60 menit, dan komposit CS-BT waktu kontak 5 menit hingga 60 menit jumlah MO yang teradsorp mengalami kenaikan yang signifikan, hal ini terjadi karena semakin lama waktu interaksi antara adsorben dan adsorbat, semakin banyak tumbukan yang terjadi, maka MO yang teradsorpsi juga semakin banyak (Ambarsari, 2010). Pada waktu setelahnya penurunan dan kenaikan daya serap tidak signifikan sehingga sudah dikatakan mencapai kesetimbangan, hal ini dikarenakan situs aktif telah terisi penuh oleh MO sehingga tidak dapat mengadsorp MO lagi. Perbandingan kapasitas CS dengan BT cukup jauh, data menunjukkan BT lebih unggul dari CS karena memiliki sifat fisik lebih berat, sedangkan CS yang ringan akan cenderung menyerap dipermukaan larutan saja. Komposit CS-BT memiliki nilai diantara CS dan BT,

pada waktu awal daya ikat memiliki nilai paling tinggi, sedangkan pada waktu optimalnya daya serapnya lebih kecil dari BT kumungkinan interaksi MO dengan situs aktif BT berkurang karena komposit CS-BT bisa berikatan sendiri dengan komposit CS-BT lain.



Gambar 3. Kurva optimasi waktu kontak (kiri) dan kurva optimasi konsentrasi larutan (kanan)

Berdasarkan Gambar 3 dapat diketahui bahwa kondisi optimum adsorpsi MO oleh CS terjadi pada konsentrasi larutan awal adsorbat 462,36 mg/L, BT terjadi pada konsentrasi larutan awal adsorbat 383,66 mg/L, dan komposit CS-BT terjadi pada konsentrasi larutan awal adsorbat 478,80 mg/L. Pada konsentrasi rendah, situs aktif adsorben hanya terisi sedikit MO sehingga proses adsorpsi masih terus mengalami kenaikan hingga konsentrasi optimum. Konsentrasi awal 462,36; 539,49; dan 539,49 mg/L dianggap sebagai konsentrasi optimum karena pada konsentrasi ini jumlah MO yang teradsorp oleh CS, BT, dan Komposit CS-BT sebesar 17,81; 25,11; dan 23,10 mg/g. Pada konsentrasi semakin tinggi kenaikan penyerapan MO tidak signifikan sehingga dapat dianggap sudah mencapai kesetimbangan. Pada penelitian Machiril *et al.* (2017), penggunaan adsorben CS-BT sebagai adsorben *methylene blue* (MB) dari konsentrasi 50 sampai dengan 1000 mg/L, adsorpsi MB oleh adsorben CS-BT akan lebih baik pada konsentrasi rendah. Penurunan drastis terjadi pada konsentrasi 250 mg/L ke konsentrasi 300 mg/L dengan nilai persentase penyerapan 89,39 menjadi 19,34 %.



Gambar 4. Model isoterm adsorpsi *Freundlich* (kiri) dan model isoterm adsorpsi *Langmuir* (kanan)

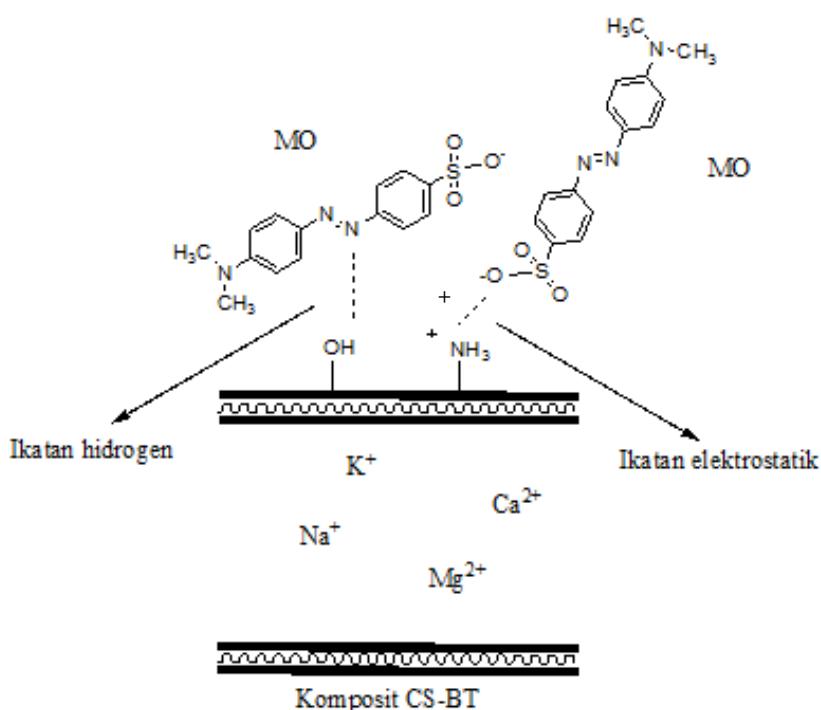
Berdasarkan data yang diperoleh dari kurva Gambar 4, proses adsorpsi MO oleh CS mengikuti model isoterm *Langmuir*. Hal ini dikarenakan faktor korelasi (R^2) isotherm *Langmuir* 0,9315 lebih besar nilainya daripada isotherm *Freundlich* 0,9078. Proses adsorpsi MO oleh BT mengikuti model isoterm *Freundlich*. Hal ini dikarenakan pada isotherm *Freundlich* mempunyai faktor korelasi (R^2) 0,9802 lebih besar nilainya daripada isotherm *Langmuir* 0,9593. Proses adsorpsi MO oleh CS-BT mengikuti model isoterm *Freundlich*. Hal ini dikarenakan faktor korelasi (R^2) isotherm *Freundlich* 0,9427 lebih besar nilainya daripada isotherm *Langmuir* 0,7488. Berbeda dengan hasil penelitian Umpuch (2013), isotherm adsorpsi MO oleh komposit CS-BT mengikuti isotherm adsorpsi *Langmuir* dengan $q_m = 70,42-123,46$ mg/L. Penelitian Zhang *et al.* (2015), adsorpsi MO dengan adsorben Zr-CS-BT mengikuti isotherm *Langmuir* dengan $q_m = 425,5-438,6$ mg/g.

Heterogenitas permukaan adsorpsi pada model *Freundlich* dinyatakan dengan tetapan faktor heterogenitas permukaan (n), pada BT bernilai 1,7966 dan pada CS-BT bernilai 1,8305. Sementara itu, tetapan kesetimbangan *Freundlich* (K_f) pada penelitian ini bernilai 0,9890 L/g pada BT dan 0,9569 L/g pada CS-BT. Hal ini berbeda dengan CS yang lebih mengikuti model kesetimbangan *Langmuir* dengan q_{max}

= 11,84 mg/g dan $K_L = 0,0080$ L/g seperti pada Tabel 3, mempunyai asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi saat semua situs aktif adsorben diisi oleh adsorbat membentuk *monolayer* (Utomo, 2009). Gambar 5 merupakan prediksi interaksi komposit CS-BT dengan MO. Interaksi antara komposit CS-BT dengan MO memiliki dua kemungkinan ikatan yaitu ikatan hidrogen dan elektrostatik.

Tabel 3. Hasil perhitungan isoterm adsorpsi

Adsorben	Freundlich			Langmuir		
	K_f (L/g)	N	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
CS	0,9122	1,9447	0,9078	11,84	0,0080	0,9315
BT	0,9890	1,7966	0,9802		0,0059	0,9593
CS-BT	0,9569	1,8305	0,9809		1,0053	0,7488



Gambar 5. Prediksi interaksi komposit CS-BT dengan MO

Simpulan

Komposit kitosan-bentonit memiliki *basal spacing* 4,46279 Å, bentonit 4,42234 Å. Komposit kitosan-bentonit memiliki serapan baru pada 3698 dan 1592 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H yang *overlap* dengan N-H pada kitosan. Kemampuan komposit kitosan-bentonit sebagai adsorben *methyl orange* efektif pada waktu kontak 60 menit, bentonit 60 menit, dan kitosan 120 menit. Konsentrasi optimum CS, BT, dan komposit CS-BT adalah 462,36; 539,49; dan 539,49 mg/L, pada konsentrasi ini jumlah MO yang teradsorp masing-masing sebesar 17,81; 20,31; dan 21,19 mg/g. Model isoterm CS mengikuti *Langmuir* sedangkan BT dan komposit CS-BT mengikuti *Freundlich*.

Daftar Pustaka

- Dultz, S., Jong-Hyok A. 2007. Adsorption of Tannic Acid on Chitosan-Montmorillonite as a Function of pH and Surface Charge Properties. *Applied Clay Science*, 36(2): 256-264
- Machiril, D., Jumaeri, E. Kusumastuti. 2017. Interkalasi Monmorilonit dengan Kitosan serta Aplikasinya sebagai Adsorben Methylen Blue. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6(2): 118-124

- Ngah, W.S.W., & Fatinathan, S. 2008. Adsorption of Cu (II) Ions in Aqueous Solution using Chitosan Beads, Chitosan–GLA Beads and Chitosan–Alginate Beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1): 62–72
- Permanasari, A., Wiwi S., Irnawati W. 2011. Uji Kinerja Adsorben Kitosan-Bentonit terhadap Logam Berat dan Diazinon secara Simultan. *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, 1(2): 121-134
- Umpuch, C. dan S. Sakaew. 2013. Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions by Adsorption using Chitosan Intercalated Montmorillonite. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 35(4): 451-459
- Utomo, S.B., Jumina, Tutik, D.W. 2009. The Adsorption of Pb (II) and Cr (III) by Polypropylicalix [4] Arene Polymer. *Indonesian Journal of Chemistry*, 9(3): 437-444
- Wan, M.W., Kan, C.C., Buenda, D.R., Maria, L.P.D. 2010. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan-Coated Sand. *Carbohydrate Polymers*, 80(1): 891–899
- Wang, L. and Wang, A. 2007. Adsorption Characteristics of Congo Red onto the Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 979-985
- Wijaya, K., E. Sugiharto, Mudasir, I. Tahir, I. Liawati. 2004. Sintesis Komposit Oksida-Besi Montmorillonit dan Uji Stabilitas Strukturnya terhadap Asam Sulfat. *Indonesian Journal of Chemistry*, 4(1): 33-42
- Zhang, L.J., R.H. Huang, Q. Liu, B.C. Yang. 2015. Utilization of Cross-Linked Chitosan/Bentonite Composite in the Removal of Methyl Orange from Aqueoussolution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81(2), 818–827