

## SINTESIS MEMBRAN KITOSAN-PVA TERIKAT SILANG UNTUK MENURUNKAN KADAR ZAT WARNA *REMAZOL RED*

Dwi Nugroho\*), Eko Budi Susatyo dan Agung Tri Prasetya

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima Pebruari 2014  
Disetujui Pebruari 2014  
Dipublikasikan Mei 2014

Kata kunci:  
membran kitosan-PVA  
terikat silang  
remazol Red

### Abstrak

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui perbedaan karakteristik membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat dengan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat, serta mengetahui efektivitas dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat dalam proses menurunkan kadar zat warna *Remazol Red*. Uji karakteristik membran dapat dilihat dari gugus fungsi membran menggunakan FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*), sifat porositas menggunakan BET (*Brunnaeur Emmet Teller*), struktur Kristal menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) serta pengukuran permselectivitas dan koefisien permeabilitasnya. Karakterisasi FT-IR menunjukkan gugus fungsi yang terdapat pada membran antara lain  $-OH$ ,  $-CH_2$ ,  $-CO-$ ,  $-CH_3$ ,  $-NH_2$  dan  $SO_4^{2-}$ . Pengukuran koefisien rejeksi yang menunjukkan selektivitas membran dilakukan pada proses penurunan kadar zat warna *Remazol Red*. Komposisi terbaik diperoleh pada membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M dengan koefisien rejeksi sebesar 79,84 % terhadap larutan *Remazol Red* pH 4 dan 66,04 % terhadap larutan *Remazol Red* pH 7.

### Abstract

The purpose of this study was to determine differences of the characteristics of chitosan-PVA membrane and chitosan-PVA membrane cross linked sulfuric acid, and to examine the effectiveness of chitosan-PVA membrane cross linked with sulfuric acid on the content reducing of dye *Remazol Red*. Characteristics test of the membrane was examined by functional group membrane use FT-IR (*Fourier Transform Infra Red*), characteristics of porosity using BET (*Brunnaeur Emmet Teller*), crystal structure using XRD (*X Ray Diffraction*), with measuring selectivity and coefficient permeability. FT-IR characterization shows that functional groups present in the membrane are  $-OH$ ,  $-CH_2$ ,  $-CO-$ ,  $-CH_3$ ,  $-NH_2$  and  $SO_4^{2-}$ . Rejection coefficients measurement shows selective membrane at reduce content dye *Remazol Red*. The best composition is obtained on chitosan-PVA membrane cross linked with sulfuric acid 0.5 M with rejection coefficient 79.84 % on liquid dye *Remazol Red* pH 4 and 66.04 % on liquid dye *Remazol Red* pH 7.

## Pendahuluan

Pencemaran lingkungan di zaman sekarang ini sangat memprihatinkan, terutama pencemaran di dalam air. Salah satu penyebab pencemaran air adanya penambahan zat kimia yang tidak diinginkan menyebabkan kualitas air menjadi semakin buruk dan tidak layak digunakan. Zat kimia pencemar lingkungan yang banyak ditemukan saat ini adalah limbah zat warna industri, terutama industri tekstil (Ameta, dkk; 2006).

Industri tekstil mengandung limbah zat warna, diantaranya *Remazol Red*, limbah zat warna ini apabila dibuang ke sungai atau lingkungan akan sangat berbahaya bagi kelangsungan kehidupan makhluk hidup (Dewa, dkk; 2008). Menurut Montano (2007) pada proses pewarnaan tekstil lebih banyak menggunakan zat warna sintetik dibandingkan dengan zat warna alam karena zat warna sintetik dapat memenuhi kebutuhan skala besar, warnanya lebih bervariasi dan pemakaiannya lebih praktis.

Kitosan merupakan turunan dari kitin dengan struktur [ $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino -2-deoksi-D-glukosa] merupakan hasil deasetilasi dari kitin. Kitosan adalah hasil deasetilasi kitin, merupakan suatu polimer yang bersifat polikationik. Keberadaan gugus hidroksil dan amino sepanjang rantai polimer mengakibatkan kitosan sangat efektif mengadsorpsi kation ion logam berat maupun kation dari zat-zat organik (protein dan lemak). Interaksi kation logam dengan kitosan adalah melalui pembentukan kelat koordinasi oleh atom N gugus amino dan O gugus hidroksil (Tao Lee, dkk; 2001).

Menurut Mahatmanti (2001) kitosan terikat silang asam sulfat merupakan salah satu modifikasi dari kitosan yang dibuat dengan cara menempelkan anion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pada gugus aktif kitosan ( $-\text{NH}_2$ ). Perubahan kitosan menjadi kitosan 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.

PVA merupakan zat adiktif yang memiliki daya regang dan fleksibilitas yang tinggi, mempunyai sifat pembentuk lapisan tipis yang baik dan sebagai perekat antara serbuk-serbuk kitosan sehingga menjadi suatu membran padat yang kuat dan tidak mudah rapuh atau rusak. PVA memiliki struktur kimia yang sederhana

dengan gugus hidroksil yang tidak beraturan. Monomernya, yaitu vinil alkohol tidak berada dalam bentuk stabil, tetapi berada dalam keadaan tautomer dengan asetalehid (Nisa; 2005).

Penelitian ini, modifikasi membran dilakukan dengan mencampur Polivinil Alkohol (PVA) dengan kitosan. Pemakaian aditif dalam pembuatan membran dibutuhkan untuk memperbaiki sifat dasarnya sehingga memberikan banyak keuntungan dalam pemanfaatannya. Sifat mekanik membran akan menjadi lebih kuat dan tidak mudah sobek. PVA merupakan zat aditif yang memiliki daya regang dan fleksibilitas yang tinggi, sehingga sifat mekanik membran lebih baik dan tidak mudah sobek, mempunyai sifat pembentuk lapisan tipis yang baik dan sebagai perekat antara serbuk-serbuk kitosan sehingga menjadi suatu membran padat yang kuat dan tidak mudah rapuh atau rusak (Nisa; 2005).

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan yaitu: (a) mengetahui karakteristik membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat ditinjau dari gugus fungsi, ukuran pori, struktur kristal, permselectivitas dan permeabilitasnya. (b) menguji penurunan aktivitas membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat dalam proses penurunan kadar zat warna *Remazol Red* ditinjau dari selektivitasnya setelah dilakukan proses penurunan kadar zat warna *Remazol Red* secara berulang-ulang.

## Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: seperangkat alat gelas, neraca analitik (Ohaus), *magnetic stirrer*, FT-IR Shimadzu-8201 PC, spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1240), surface area analyzer NOVA 1200e, Difraksi sinar X, pompa vakum, corong Buchner, cetakan membran. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  semuanya mempunyai *grade pro analysis* buatan Merck), kitosan dari IPB, Polivinil Alkohol, zat warna *Remazol Red*, aquademin.

Sintesis membran kitosan-PVA menggunakan metode Begum, dkk (2011) serta Fajarwati dan Nita (2012) yang dimodifikasi. Perbandingan antara kitosan-PVA 3:1 yaitu dengan cara 3 gram kitosan dan 1 gram PVA dilarutkan dalam 100 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1 % (v/v), diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam sampai terbentuk larutan kental jernih ke kuningan. Kemudian dituangkan pada cetakan,

dengan volume cetakan 5 mL dibiarkan mengering pada suhu kamar selama 2 malam. Kemudian membran dicelupkan pada 100 mL NaOH 5 % (b/v) dibiarkan selama semalam, setelah itu dicuci dengan aquademin dan dikeringkan pada suhu kamar.

Sintesis membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat menggunakan metode Begum, dkk (2011) yang dimodifikasi. Membran kitosan-PVA 3:1 yang telah dihasilkan direndam dalam 100 mL  $H_2SO_4$  0,4; 0,5 dan 0,6 M, didiamkan selama 2 jam dengan suhu kamar. Setelah itu membran di cuci dengan aquades sampai netral dan keringkan pada suhu kamar. Kemudian dianalisis gugus fungsinya menggunakan FT-IR, mengetahui struktur kristal menggunakan XRD, mengetahui porositas dengan BET dan dilakukan uji *swelling* untuk mengetahui kapasitas penyerapan air.

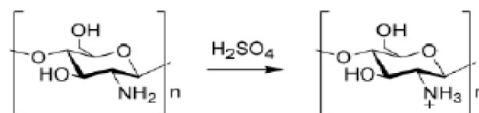
Penentuan pH optimum menggunakan metode Rahmi (2007) dengan variasi pH (4, 5, 6, 7 dan 8). pH Larutan zat warna *Remazol Red* divariasi, kemudian dilakukan proses penurunan kadar zat warna, sampai memperoleh pH yang paling optimum, dilewatkan dengan membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang  $H_2SO_4$  dilakukan pengulangan membran dipakai proses penurunan kadar zat warna sebanyak 3 kali.

Penurunan kadar zat warna *Remazol Red* dilakukan dengan cara larutan zat warna *Remazol Red* yang dibuat sebanyak 50 mL 50 ppm. Selektivitas membran diketahui dari pengukuran koefisien rejeksi terhadap larutan zat warna *Remazol Red*. Sebanyak 50 mL zat warna dilewatkan melalui membran menggunakan pompa vakum dan corong Buchner. Membran yang sudah dipakai untuk proses pemisahan zat warna, kemudian membran tersebut dipakai secara berulang-ulang sebanyak tiga kali pengulangan untuk mengetahui aktivitas membran dalam menyaring zat warna *Remazol Red*. Pengukuran koefisien rejeksi ini sekaligus digunakan untuk mengetahui koefisien permeabilitas membran, kemudian larutan permeat atau hasil penurunan kadar zat warna di analisis kadar zat warnanya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

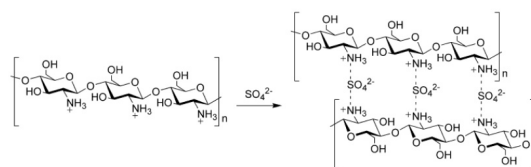
### Hasil dan Pembahasan

Kitosan terikat silang asam sulfat merupakan salah satu modifikasi dari kitosan yang dibuat dengan cara menempelkan anion sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) pada gugus aktif kitosan ( $-NH_2$ ). Perubahan kitosan menjadi kitosan 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.

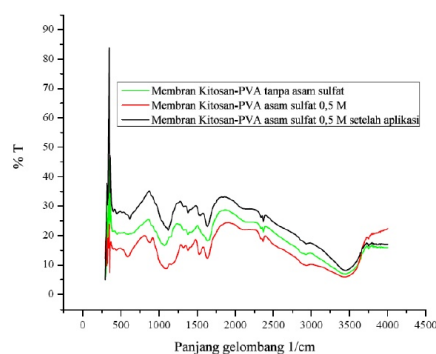


**Gambar 1.** Struktur kitosan terprotonasi yang termodifikasi (Begum dkk; 2011)



**Gambar 2.** Struktur kitosan terikat silang asam sulfat yang termodifikasi (Begum, dkk; 2011)

Membran kitosan-PVA tanpa  $H_2SO_4$  dan membran kitosan-PVA terikat silang  $H_2SO_4$  yang paling baik untuk proses penurunan kadar zat warna *Remazol Red* dan membran yang setelah dilakukan untuk proses penurunan kadar zat warna *Remazol Red* yang diperoleh kemudian diidentifikasi gugus fungsinya menggunakan spektrofotometer inframerah (FT-IR). Analisa ini bertujuan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi dari suatu bahan atau matriks yang dihasilkan.



**Gambar 3.** Spektra hasil pengujian membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat dengan FT-IR

Pada Gambar 3 spektrum infra merah dari membran kitosan-PVA tanpa  $H_2SO_4$  menunjukkan absorpsi yang lebar diatas  $3500\text{ cm}^{-1}$ , berpusat pada pita serapan  $3441,01\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan tidak adanya ikatan  $-OH$  bebas, adanya ikatan hidrogen  $-OH$  intra dan intermolekular yang disebabkan oleh hubungan gugus hidroksil  $-OH$  dan hidroksimetil  $-CH_2OH$  di kitosan. Munculnya pita serapan pada  $3749,62\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ikatan  $-NH$  amina sekunder, pita serapan  $2924,62\text{ cm}^{-1}$

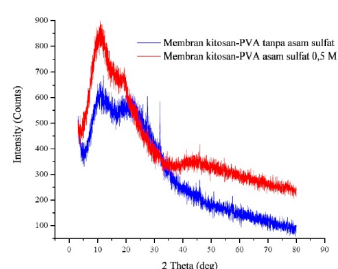
menunjukkan vibrasi ulur  $\text{CH}_3$  (Harahap; 2012). Serapan khas kitosan terlihat pada bilangan gelombang  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan getaran tekuk N-H yang menunjukkan keberadaan amina ( $-\text{NH}_2$ ). Pita serapan pada  $1419,61 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi C-N amina alifatik, pita serapan pada  $1381,03 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk  $-\text{OH}$  dan vibrasi ulur C-N, pita serapan  $1072,42 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi ulur C-O.

Pada spektrum infra merah dari membran kitosan-PVA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M diperoleh pita panjang gelombang dari vibrasi tekuk dari gugus  $-\text{NH}_2$  ( $1635,64 \text{ cm}^{-1}$  pada membran kitosan-PVA tanpa  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mempunyai pita panjang gelombang yang sama pada membran kitosan-PVA terikat silang  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sebelum dilakukan aplikasi dan sesudah dilakukan aplikasi yaitu  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ . Pada pita panjang gelombang  $1527,62 \text{ cm}^{-1}$  yang dimungkinkan akibat terjadinya reaksi protonasi antara  $-\text{NH}_2$  pada kitosan dengan  $\text{H}^+$  pada  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Serapan pada panjang gelombang  $1095,57 \text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan dari vibrasi ulur gugus  $-\text{C}-\text{O}-$ . Munculnya serapan pada membran kitosan-PVA terikat silang  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M panjang gelombang antara  $1000 \text{ cm}^{-1}$  dan  $500 \text{ cm}^{-1}$  merupakan identitas dari  $\text{SO}_4^{2-}$  yang berfungsi sebagai jembatan pengikat silang antar gugus  $\text{NH}_3^+$  (Dinata; 2012).

Pada membran kitosan-PVA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsentrasi 0,5 M intensitas serapan pada panjang gelombang  $1527,62 \text{ cm}^{-1}$  muncul, serapan ini merupakan identitas dari  $\text{NH}_3^+$ . Serapan ini muncul dimungkinkan akibat reaksi  $\text{NH}_2$  pada kitosan dengan  $\text{H}^+$  dari asam sulfat. Pada variasi konsentrasi 0,5 M ini juga muncul serapan pada panjang gelombang  $879,54 \text{ cm}^{-1}$  dan  $586,36 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan identitas dari gugus  $\text{SO}_4^{2-}$ , ini merupakan bukti terjadinya ikat silang antara dua gugus  $\text{NH}_3^+$  (Dinata; 2012). Sedangkan pada membran kitosan-PVA  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sesudah aplikasi gugus  $\text{SO}_4^{2-}$  tidak muncul karena pada serapan panjang gelombang ini sudah terisi oleh anion zat warna *Remazol Red*. Pada membran kitosan-PVA tanpa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pada panjang gelombang  $1527,62 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan identitas  $\text{NH}_3^+$  tidak muncul, karena tidak adanya ikat silang dari  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sedangkan masih muncul identitas  $\text{NH}_3^+$  pada serapan pada panjang gelombang  $1543,05 \text{ cm}^{-1}$  pada membran kitosan-PVA terikat silang  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sesudah dilakukan aplikasi penurunan zat warna *Remazol Red*. Hal ini dikarenakan  $\text{NH}_3^+$  elektrostatis akan berikatan dengan anion

zat warna *Remazol Red*.

Pada penelitian ini juga dilakukan analisa menggunakan teknik difraksi sinar-X untuk melihat sifat kristal dan *amorf* dari polimer kitosan. Puncak yang muncul membantu untuk menafsirkan sifat dari polimer tersebut. Membran kitosan-PVA yang telah terbentuk kemudian dianalisis menggunakan difraktometri sinar-X. kondisi operasi melibatkan radiasi Cu pada 40,0 Kv dan arus 30 mA. Sampel membran discan dari daerah pengamatan antara  $3,000-80,000^\circ$  dengan panjang gelombang  $1,54060 \text{ \AA}$ . Hasil analisa XRD untuk membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M dapat dilihat pada Gambar 4 di bawah ini.



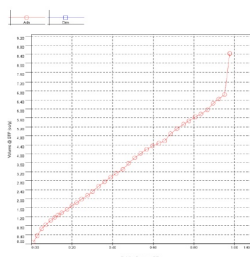
**Gambar 4.** Hasil analisa difraksi sinar-X membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat

Pada difraktogram membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat muncul puncak tajam pada  $2\theta=31,88^\circ$ ;  $2\theta=10,98^\circ$ ; dan  $2\theta=9,92^\circ$ . Pola difraksi membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat menunjukkan keadaan kristal dengan titik puncak pada  $2\theta=31,88^\circ$  sesuai penelitian yang dilakukan oleh Nugroho, dkk (2011) bahwa difraktogram membran kitosan tampak bahwa pada membran kitosan 1 % dan membran kitosan 4 % puncak-puncak karakteristik kitosan yang menunjukkan kristalinitasnya akibat adanya ikatan hidrogen antar molekul dan intramolekul semakin menghilang. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan dalam bentuk membran telah mengalami perubahan dalam keteraturan ikatan antar rantai polimernya. Ikatan hidrogen antar dan dalam rantai polimer kitosan kemungkinan telah terkalahkan oleh terjadinya ikatan baru yaitu ikatan antara rantai polimer kitosan dengan Polivinil alkohol.

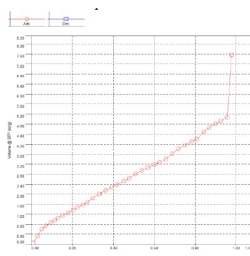
Kemudian puncak difraksi yang lebar menunjukkan keadaan amorf atau polikristalin dengan titik puncak pada sudut  $2\theta=10,98^\circ$ ; dan  $2\theta=9,92^\circ$ , hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sudaryanto, dkk (2012) bahwa membran kitosan yang puncak difraksi melebar menunjukkan keadaan *amorf* atau polikristalin.

Pada membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M muncul puncak-puncak baru dengan titik puncak pada  $2\theta=10,82^\circ$ ;  $2\theta=9,88^\circ$ ; dan  $2\theta=11,28^\circ$ . Pola difraksi membran kitosan-PVA terikat silang dengan asam sulfat 0,5 M menunjukkan pola difraksi yang melebar menunjukkan keadaan *amorf* atau polikristalin (Sudaryanto, dkk; 2011). Membran kitosan-PVA yang diikat silangkan dengan asam sulfat 0,5 M menunjukkan hasil difraktogram yang melebar. Hal ini menunjukkan bahwa asam sulfat masuk dalam matriks kitosan membentuk fase kristal baru.

Membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat dengan komposisi yang paling baik dan membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat kemudian dikarakterisasi menggunakan BET untuk mengetahui ukuran pori rata-rata yang dimiliki membran dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6 di bawah ini.



**Gambar 5.** Isoterm linier adsorpsi  $N_2$  dari membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat



**Gambar 6.** Isoterm linier adsorpsi  $N_2$  dari membran kitosan-PVA asam sulfat 0,5 M

Hasil karakterisasi BET menunjukkan bahwa membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat memiliki jari-jari pori sebesar  $18,610 \text{ \AA}$  ( $1,8610 \text{ nm}$ ) dan luas permukaannya sebesar  $6,508 \text{ m}^2/\text{g}$ , sementara untuk sampel membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat memiliki jari-jari pori sebesar  $19,856 \text{ \AA}$  ( $1,9856 \text{ nm}$ ) dan luas permukaannya sebesar  $4,511 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Jari-jari pori dan luas permukaan dari kedua sampel berbanding terbalik, karena jari-jari pori membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat lebih kecil dari membran kitosan-PVA terikat asam sulfat, hal ini terjadi disebabkan adanya agen pengikat silang asam sulfat memberikan jari-jari pori yang lebih besar

dibandingkan tidak adanya agen pengikat silang asam sulfat. Sementara itu membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat memiliki luas permukaan yang lebih besar dari pada luas permukaan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat, hal ini disebabkan oleh adanya agen pengikat silang, maka luas permukaan membran akan menurun. Evaluasi distribusi ukuran pori pada daerah mikropori dibutuhkan untuk membuktikan adanya mikropori dari suatu adsorben yang memiliki grafik *isoterm* tipe IV (adsorpsi bertahap). Salah satu metode yang digunakan untuk analisa permukaan mikropori adalah *t-plot*. Metode ini didasarkan pada perbandingan data adsorpsi *isoterm* dari sampel berpori dan sampel nonpori (*isoterm* acuan tipe II) (Storck, dkk; 1998).

Gambar 5 dan 6 merupakan grafik *t-plot* untuk kedua sampel, terlihat bahwa membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat memiliki pola yang hampir sama. Garis horizontal dari garis linier mengindikasikan adanya mikropori, sedangkan garis vertikal menunjukkan adanya mesopori (Storck, dkk; 1998). Berdasarkan grafik *t-plot* tersebut dapat disimpulkan bahwa kedua sampel memiliki pori yang seragam, karena mengandung pori yang berukuran mikro  $< 2 \text{ nm}$  (Hartanto, dkk; 2011).

Uji *swelling* membran dilakukan dengan cara merendam membran kering pada media yang berbeda-beda yaitu pH 4, pH 5, pH 6, pH 7 dan pH 8, kemudian membran yang telah direndam ditimbang. Uji *swelling* ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penyerapan air oleh membran, seberapa besar membran akan mengalami pengembangan (*swelling*). Hasil uji *swelling* masing-masing membran dapat dilihat dalam Tabel 1 di bawah ini.

**Tabel 1.** Hasil uji *swelling* dalam media yang berbeda-beda

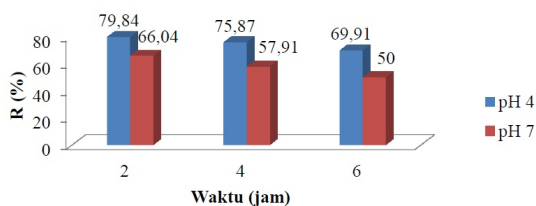
Sampel Membran	SI				
	pH 4	pH 5	pH 6	Aquademin	pH 8
Kitosan-PVA tanpa $H_2SO_4$	96,15 %	98,51 %	93,83 %	92,69 %	93,02 %
Kitosan-PVA $H_2SO_4$ 0,4 M	92,63 %	91,22 %	92,26 %	89,95 %	88,10 %
Kitosan-PVA $H_2SO_4$ 0,5 M	92,06 %	86,41 %	85,26 %	78,35 %	79,18 %
Kitosan-PVA $H_2SO_4$ 0,6 M	91,02 %	80,45 %	97,20 %	70,47 %	73,33 %

Berdasarkan Tabel 1, pada pH 4, 5, aquademin dan pH 8 terlihat persen *swelling* membran kitosan-PVA yang berbanding terbalik dengan konsentrasi asam sulfat. Semakin banyak konsentrasi asam sulfat yang digunakan maka persen *swelling* membran kitosan-PVA cenderung menurun. Hal ini disebabkan karena

reaksi asam sulfat dengan kitosan melalui ikatan silang menjadikan membran semakin rapat sehingga molekul air sulit untuk berdifusi masuk ke dalam struktur membran kitosan-PVA. Sedangkan dalam pH 6 terlihat bahwa semakin banyak konsentrasi PVA yang ditambahkan maka persen swelling membran kitosan-PVA cenderung naik.

Menurut Pierog, dkk (2009) salah satu faktor yang mempengaruhi derajat *swelling* adalah hidrofilitas. Membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat memiliki derajat *swelling* yang paling besar yaitu 98,51 % dalam pH 5. Membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M memiliki nilai derajat *swelling* paling rendah diantara membran kitosan-PVA yang lain. Hal ini mengindikasikan bahwa pengikatan silang oleh asam sulfat dapat mengurangi hidrofilitas membran karena gugus amino yang reaktif bereaksi dengan asam sulfat.

Permeabilitas membran dapat dinyatakan dengan satuan koefisien rejeksi (R) yaitu satuan ukuran untuk menyatakan kemampuan membran untuk menahan spesi tertentu berdasarkan ukuran partikel. Uji permeabilitas membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M dilakukan terhadap larutan sampel zat warna *Remazol Red* menggunakan sel difusi yang terbuat dari gelas. Pada sel terdapat dua bagian yaitu bagian umpan dan bagian permeat yang dipisahkan oleh membran. Proses dilakukan selama 6 jam dengan selang waktu pengukuran setiap 2 jam. Larutan umpan dan permeat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 516 nm pada pH 4 dan 519 nm pada pH 7, selanjutnya dihitung koefisien rejeksinya dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Hubungan koefisien rejeksi terhadap waktu

Permeabilitas dinyatakan sebagai koefisien rejeksi (R), semakin besar R berarti semakin selektif membran dalam melewatkan partikel-partikel zat terlarut dalam larutan umpan. Berdasarkan Gambar 7 dapat dilihat bahwa koefisien rejeksi membran dengan larutan umpan pH 7 cenderung menurun dibandingkan dengan larutan umpan pH 4 seiring dengan bertambahnya waktu. Hal ini

disebabkan karena pada saat 2 jam pertama membran masih dapat bekerja dengan baik. Semakin lama partikel-partikel yang melewati membran dari bagian umpan ke bagian permeat semakin menurun karena terdapat solute yang tertahan dalam pori-pori membran. Partikel-partikel yang tertahan ini akan menghalangi partikel solute lainnya untuk menuju ke bagian permeat. Meskipun demikian, sampai dengan 2 jam, lebih dari 50% solut masih dapat ditahan secara selektif oleh membran. Pada pemakaian selama 4 jam, membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M pada larutan umpan pH 7 menunjukkan penurunan nilai R yang lebih tajam dibanding membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat pada larutan umpan pH 4. Hal ini dimungkinkan adanya interaksi antara larutan umpan zat warna *Remazol Red* dengan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat. Dengan demikian, dilihat dari nilai R-nya membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat pada larutan umpan pH 4 memiliki kinerja yang lebih baik dibanding membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat pada larutan umpan pH 7. Zhang dan Bay (2003) melaporkan bahwa adsorpsi pada permukaan kitosan meningkat pada pH yang rendah. Pada pH asam, gugus amino ( $\text{NH}_2$ ) kitosan mengalami protonasi karena berinteraksi dengan  $\text{H}^+$  dari pH larutan menjadi  $\text{NH}_3^+$ .

Kinerja membran dapat ditunjukkan antara lain dari nilai koefisien permeabilitas (P) dan persen rejeksi (R). Kinerja membran akan semakin baik jika P dan R semakin besar.

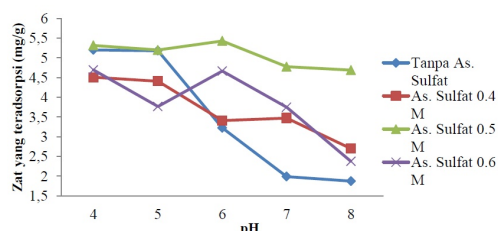
**Tabel 2.** Hasil koefisien permeabilitas

Membran	P
Kitosan-PVA $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M pH 4	0,675
Kitosan-PVA $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M pH 7	4,741

Berdasarkan Tabel 2 membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M pH 7 memiliki nilai P yang paling besar dari pada membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat pH 4 yaitu 4,741. Karena pada larutan zat warna *Remazol Red* pH 4 partikel zat warna *Remazol Red* akan tertahan di membran. Pada pH asam, gugus amino ( $\text{NH}_2$ ) kitosan mengalami protonasi karena berinteraksi dengan  $\text{H}^+$  dari pH larutan menjadi  $\text{NH}_3^+$  (Zhang and Bay; 2003).

Tujuan dari dilakukan optimasi pH larutan zat warna adalah karena pH dapat mempengaruhi gugus fungsi adsorben yang berperan aktif dalam proses penurunan kadar zat warna (Wirahadikusumah; 2001). Pengamatan pH optimum bertujuan untuk mengetahui pH

optimum antara membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat untuk menurunkan kadar zat warna *Remazol Red*. pH optimum pada membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat dapat diketahui, namun sebelumnya ditentukan terlebih dahulu berapa panjang gelombang maksimum dari zat warna *Remazol Red* menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Panjang gelombang maksimum ditentukan dengan rentang 400-600 nm. Zat warna *Remazol Red* dengan pH 4, 5, 6, 7 dan 8 mempunyai panjang gelombang maksimum yang berbeda-beda. Zat warna *Remazol Red* dengan pH 4, 5, 6, 7 dan 8 mempunyai panjang gelombang maksimum secara berurutan 516, 517, 518, 519 dan 518 nm. Variasi pH untuk menentukan pH optimum divariasikan mulai dari pH 4, 5, 6, 7 dan 8 dengan volume larutan zat warna *Remazol Red* 50 mL (Rahmi; 2007).



**Gambar 8.** Adsorpsi membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat pada pH maksimum

Pada Gambar 8 terlihat bahwa adsorpsi membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat tertinggi pada kondisi pH 4 dan kemudian adsorpsi cenderung menurun pada pH 5-8. Menurut Chatterjee, dkk (2009) selama proses adsorpsi protonasi gugus  $-NH_2$  diperlukan untuk terjadinya interaksi dengan molekul zat warna yang bermuatan negatif. pH maksimum yang terjadi pada larutan zat warna *Remazol Red* untuk membran kitosan-PVA pada suasana pH 5 dengan zat yang teradsorpsi sebesar 5,3948 mg/g. pH maksimum membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,4 M; 0,5 M dan 0,6 M. masing-masing pada pH 4; 5; dan 4 dengan zat yang teradsorpsi sebesar 4,5081 mg/g; 5,4432 mg/g; 4,6922 mg/g.

Mekanisme adsorpsi yang terjadi antara kitosan dan zat warna melibatkan gugus  $-NH_2$  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).

Setelah zat warna *Remazol Red* diaplikasikan dengan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M diperoleh absorbansi akhir pada pengulangan pertama 0,546; pengulangan kedua 0,674; dan pengulangan ketiga 0,829. Sehingga, dengan menggunakan persamaan regresi yang didapatkan diketahui bahwa konsentrasi awal zat warna *Remazol Red* 50 mg/mL dan setelah diaplikasikan dengan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M menggunakan pH maksimum diketahui besar zat yang teradsorpsi (mg/g) oleh membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M pada pengulangan pertama sebesar 3,7367 mg/g, pengulangan kedua sebesar 2,2380 mg/g, dan pengulangan ketiga sebesar 0,6623 mg/g. Hasil dari jumlah zat warna yang teradsorpsi di atas menunjukkan bahwa efektivitas membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M menunjukkan penurunan drastis kapasitas yang teradsorpsi oleh membran jika dilakukan aplikasi secara berulang-ulang dapat dilihat pada Tabel 3 berikut.

**Tabel 3.** Aplikasi membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5 M untuk menurunkan kadar zat warna *Remazol Red* secara berulang-ulang

Membran Kitosan-PVA 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Absorbansi		Konsentrasi (mg/mL)		Zat teradsorpsi (mg/g)
	Awal	Akhir	Awal	Akhir	
Pengulangan 1	0,9	0,546	50	30,33	3,7367
Pengulangan 2	0,9	0,674	50	37,44	2,2380
Pengulangan 3	0,9	0,829	50	46,05	0,6623

## Simpulan

Hasil karakterisasi menggunakan FT-IR menunjukkan bahwa pada membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat terdapat gugus  $-OH$ ;  $-CH_2$ ;  $-C-O$ ;  $-CH_3$  dan  $-NH_2$ . Pada kitosan-PVA terikat silang asam sulfat terdapat gugus  $-OH$ ;  $-CH_2$ ;  $-CH_3$ ;  $-C-O$ ;  $-NH_2$ ;  $SO_4^{2-}$ , membran kitosan-PVA tanpa asam sulfat dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat memiliki jari-jari pori berturut-turut sebesar 18,610 dan 19,856 Å, struktur kristal membran kitosan-PVA dan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat menunjukkan *amorf* dan polikristalin, koefisien permeabilitas membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat masing-masing pada pH 4 dan 7 adalah 0,675 dan 4,741, permeselektivitas pada pH 4 dan pH 7 yang terbesar masing-masing yaitu 79,84 dan 66,04 % dan zat warna *Remazol Red* yang teradsorpsi oleh membran kitosan-PVA dengan pH maksimum sebesar 5,2 mg/g; dan oleh membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat

(0,4; 0,5 dan 0,6 M) dengan pH maksimum masing-masing sebesar 4,5081; 5,3140 dan 4,6922 mg/g.

#### Daftar Pustaka

- Ameta, R., J. Vardia, P.B. Punjabi, dan S.C. Ameta. 2006. Use of Semiconducting Iron (III) Oxide in Photocatalytic Bleaching of Some Dyes. *Indian Journal of chemical technology*. 13: 114-118
- Begum, A.A, Rugmini R, K.P. Nazeer. 2011. Structure-Property Relationship on Sulfuric Acid Crosslinked Chitosan Membranes. *Polymer Journal*. vol 6(1):27-38.
- Chatterjee, S. Lee, Min W. Woo, Seung H. 2009. Adsorption of Congo Red by Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Carbon Nanotubes. *Bioresource Technology*. Vol 101: 1800-1806
- Chiou, M.S., Wen S.K., and Hsing Y.L. 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
- Dinata, M. 2012. *Sintesis Kitosan Bead Terikat Silang Asam Sulfat untuk Menurunkan Kadar Zat Warna Yellow IRK*. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang
- Fajarwati, I dan Nita K. 2012. Pembuatan Membran Komposit Kitosan-PVA dan Pemanfaatannya Pada Pemisahan Limbah Pewarna Rodhamin B. *UNESA Journal of Chemistry*. Vol. 1 No. 2, Hal 31-38
- Harahap, Y. 2012. *Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel Kitosan dengan Variasi Asam*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia.
- Hartanto, D., Tri E.P., Hasim F., Didik P. 2011. Karakterisasi Struktur Pori dan Morfologi ZSM-2 Mesopori yang Disintesis dengan Variasi Waktu Aging. *Jurnal Ilmu Dasar*. Vol. 12 No. 1. Januari 2011: 80-90
- I Dewa K.S., Bibiana W.L., Anas M.F., Dwi A.S. 2008. Pengolahan Limbah Tekstil Sistem Kombinasi Anaerobik-Aerobik Menggunakan Biofilm Bakteri Konsorsium dari Lumpur Limbah Tekstil. *Jurnal Econtropic*. Vol. 3. No. 2 Hal. 74-80
- Mahatmanti, W. 2001. *Studi adsorpsi Ion Logam Seng (II) dan Timbal (II) pada Kitosan dan Kitosan-sulfat dari Cangkang Udang Windu (Penaeus monodon)*. Tesis. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada
- Montano, J.G., 2007. *Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Commercial Reactive Azo Dyes Removal*. Thesis. Universitas Autonoma de Barcelona, Bellaterra
- Nisa, K. 2005. *Karakteristik fluks Membran Kitosan Termodifikasi PVA dengan Variasi PEG Sebagai Porogen*. Departemen Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Umum. IPB
- Nugroho CS, A., Nanik D.H., & Budi U. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat. *Jurnal Molekul*. Vol. 6. No. 2. November 2011. Universitas Sebelas Maret
- Pierog, M, M. Gierszewska-Druzynska, J. Ostrowska-Czubenko. 2009. "Effect of Ionic Crosslinking Agents on Swelling Behavior of Chitosan Hydrogel Membranes". *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its Derivates*. Volume XIV, Page 75-82. Poland: Nicolaus Copernicus University
- Rahmi. 2007. Adsorpsi Fenol Pada Membran Komposit Kitosan Berikatan Silang. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. Vol. 6, No. 1, hal. 28-34. 2007. ISSN 1412-5064 (Diakses tanggal 19 November 2012)
- Storck S, Bretinger H & Maier W.F. 1998. Characterization of Micro- and Mesoporous solids by Physisorption Methods and Pore-size Analyzis. *Applied Catalis A: Genera*. 174: 137-146
- Sudaryanto., Evi Y., Arbi D & Heri J. 2012. *Pengembangan Elektrolit Padat Berbasis Kitosan untuk Baterai Kendaraan Listrik*. Prossiding insiNas 2012. Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir. BATAN
- Tao Lee, S., Long Mi, F., Ju Shen., Shing Shyu, S. 2001. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper (II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin. *Polymer*. 42: 1879-1892.
- Wirahadikusumah, M. 2001. *Biokimia: Protein, Enzim dan Asam Nukleat*. Bandung: FMIPA ITB
- Zhang, X dan Bay, R. 2003. Mechanism and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan coated granules. *Journal of Colloid and Interface Science*. 264. 30-38.