

Penghilangan Zat Warna menggunakan Kompleks Polielektrolit Kitosan-Alginat

Febi Indah Fajarwati^{1*}, Muhammad Arsyik Kurniawan¹, Mayla Nur Fatima¹, dan Rosani Fikrina¹

¹ Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta

*email korespondensi: febi.indah@uii.ac.id

Abstrak: Telah dilakukan sintesis kompleks polielektrolit (PEC) kitosan-alginat dalam bentuk film dan *beads*. Material dibuat dengan menggunakan biopolimer kitosan dan alginat yang bersifat ramah lingkungan untuk pengujian adsorpsi terhadap zat warna. Karakterisasi PEC kitosan-alginat dilakukan dengan FTIR (*Fourier Transform Infra Red*), uji stabilitas medium asam basa serta uji kapasitas adsorpsi terhadap zat warna. Hasil karakterisasi menunjukkan terjadinya pergeseran vibrasi pada hasil sintesis yang semakin tajam dan PEC kitosan-alginat stabil pada pH >4. Kapasitas adsorpsi optimum diperoleh sebesar 0,676 mg/g pada menit ke- 45 untuk PEC kitosan-alginat dalam bentuk *beads* dan 0,0135 mg/g pada menit ke-30 untuk bentuk film. Model kinetika semua adsorben menunjukkan mengikuti orde dua semu.

Kata kunci: Kompleks polielektrolit; kitosan; alginate; adsorpsi; orde kinetika

Abstract: Removal of dyes using polyelectrolite complex chitosan-alginate. The polyelectrolite complex (PEC) chitosan-alginate of film and *beads* have been synthesized using biomaterials of chitosan and alginate which are biodegradable for dyes adsorption. The PEC chitosan-alginate were characterized using FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). Stability in the acid-base medium and the ability to adsorption dyes solution of PEC chitosan-alginate has been tested. The result showed that there is a major shift in vibration of the PEC chitosan-alginate and stability at pH >4. The optimum adsorption capacity of beads and film form were 0,676 mg/g (on 45 minute) and 0,0135 mg/g (on 30 minute) respectively. The kinetics of dyes adsorption followed pseudo second order.

Keywords: polyelectrolite complex; chitosan; alginate; adsorption; kinetics order

1. Pendahuluan

Limbah zat warna dalam perairan secara estetika tidak diinginkan dan memiliki dampak lingkungan yang serius karena warna intens dari zat warna akan mengurangi transmisi cahaya matahari ke dalam air yang akan mempengaruhi proses fotosintesis, menghalangi perkembangan organisme air. Salah satu zat warna yang banyak digunakan adalah biru metilen. Menurut Liu dkk. (2011) biru metilen banyak digunakan karena biru metilen merupakan zat warna dasar dan mempunyai kelarutan yang baik. Meskipun biru metilen tidak dianggap sebagai pewarna yang

sangat toksik, namun terdapat efek yang sangat membahayakan untuk makhluk hidup (Wang dkk., 2008). Oleh karena itu, pengurangan konsentrasi limbah zat warna pada sistem perairan yang tercemar merupakan salah satu hal yang penting untuk dilakukan dalam penanganan masalah lingkungan.

Beberapa metode penanganan dan pengolahan limbah zat warna telah dilakukan. Salah satu metode yang saat ini masih banyak digunakan dan dikembangkan adalah metode adsorpsi. Hal ini, karena metode adsorpsi dianggap sebagai metode yang efektif dan ekonomis untuk menghilangkan zat pewarna di air limbah serta memiliki penerapan yang luas dalam pengolahan air limbah (Wawrzkievicz dkk., 2010; Chiou dkk., 2003).

Pengembangan bahan adsorben masih terus dilakukan. Salah satu bahan adsorben yang sekarang banyak dikembangkan adalah berbasis biosorben. Kitosan merupakan salah satu biosorben jenis polisakarida kationik yang dapat digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan logam berat dan zat warna karena adanya gugus amino dan hidroksil, yang dapat berfungsi sebagai situs aktifnya (Wu dkk., 2001). Namun, kitosan kurang efektif jika digunakan secara langsung sebagai adsorben karena sifat hidrofilisitasnya rendah, sehingga diperlukan suatu modifikasi untuk memperbaiki kekurangan kitosan tersebut (Vakili dkk., 2014). Oleh karena itu, kitosan dipadukan dengan Na-alginat.

Na-alginat sebagai biopolimer yang mempunyai gugus karboksil dapat berfungsi sebagai situs aktifnya dalam mengadsorpsi (Isnanto dkk, 2014). Selain itu Na-alginat mempunyai hidrofilisitas tinggi yang ditandai dengan kelarutannya yang tinggi di dalam air. Perpaduan, kitosan dengan Na-alginat dapat meningkatkan aktifitas sebagai adsorben zat warna.

Perpaduan dua jenis biopolimer dengan muatan yang berbeda sering disebut dengan istilah PEC (*Polyelectrolyte Complex*), bergantung pada penggunaannya, yaitu dapat berupa film, bubuk, membran, spon, fiber, *beads* atau dalam sistem koloid (Shchipunov dkk., 2009; Marodova dkk., 2010). Pembuatan adsorben secara umum dalam berbentuk serbuk, namun seringkali dalam proses pemindahan atau pemisahan antara adsorben dengan adsorbat mengalami kesulitan. Sehingga diperlukan bentuk adsorben yang mudah dan efisien dalam proses pemisahan antara adsorben dengan adsorbatnya diantaranya dibuat dalam bentuk film dan *beads*.

Melalui penelitian ini akan dipelajari kemampuan adsorpsi film dan *beads* kitosan-alginat terhadap zat warna biru metilen. Pengujian daya adsorpsi film dan *beads* kitosan-alginat dilakukan dengan berbagai variabel seperti perbandingan komposisi film dan *beads* kitosan-alginat, waktu kontak, pH larutan dan variasi konsentrasi awal biru metilen.

2. Bahan dan Metode

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini merupakan bahan kualitas pro analisis (*Merck*) seperti zat warna/biru metilen ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), asam asetat (CH_3COOH) glasial 96%, NaOH, Gliserol, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2$, kitosan dengan nilai deasetilasi (DD) 87%, (CV. Ocean Fresh, IPB), Na-alginat, dan akuades. Alat-alat yang digunakan meliputi peralatan gelas standar, neraca analitik, oven, alat penggojok, pengaduk magnet. Karakterisasi sampel dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer inframerah (*UATR Two-Perkin Elmer*), uji kestabilan dalam medium asam-basa dan uji kemampuan adsorpsi sampel terhadap zat warna dilakukan dengan spektrofotometer *UV-Visible* (*Hitachi U-2010*).

2.1. Pembuatan *beads* kitosan-alginat

Pembuatan *beads* PEC kitosan-alginat mengacu pada metode yang dilakukan Segale dkk (2016). Pembuatan *beads* dilakukan dengan membuat larutan alginat 1,5 % (b/b) dengan pelarut akuades. Selanjutnya dibuat larutan pembentuk PEC kitosan-alginat dengan melarutkan sebanyak 0,2% (b/b) kitosan ke dalam asetat encer konsentrasi 1% yang mengandung CaCl_2 100 Mm. Sebanyak 10 mL larutan alginat 1,5% (b/b) diteteskan dengan bantuan *syringe* ke dalam larutan kitosan. *Beads* yang sudah terbentuk dicuci dengan akuades sampai netral, selanjutnya *beads* dikeringkan pada temperatur 75°C selama 2 jam dan *beads* siap digunakan sebagai adsorben.

2.2. Pembuatan film kitosan-alginat

Pembuatan film PEC kitosan-alginat mengacu pada metode Arzate dkk (2012) dan Anward dkk (2013) dengan modifikasi. Film PEC kitosan-alginat dibuat dengan perbandingan rasio kitosan:alginat (1:3). Pembuatan larutan alginat dilakukan dengan mencampurkan larutan alginat 0,3% ke dalam larutan kitosan 1%, selanjutnya dihomogenkan dengan menggunakan *stirer* selama 30 menit. Sebanyak 10 ml larutan campuran dicetak menggunakan *petridish* untuk selanjutnya diuapkan pada suhu $60-70^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Film yang telah kering kemudian direndam dengan NaOH 0,2 M selama ± 12 jam yang dilanjutkan dengan pencucian menggunakan akuades sampai netral.

2.3. Karakterisasi film dan *beads* kitosan-alginat

Film dan *beads* yang telah terbentuk dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer infra merah untuk mengidentifikasi gugus fungsional yang terdapat pada film dan *beads*. Analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dilakukan pada bilangan gelombang $4000-500\text{ cm}^{-1}$.

2.4. Uji kestabilan film kitosan-alginat dalam medium asam basa

Film PEC kitosan -alginat yang telah terbentuk disiapkan dan ditimbang. Film selanjutnya direndam selama 7 hari dalam 10 mL akuades yang diatur pH-nya melalui penambahan larutan HCl 1 M dan NaOH 0,2 M Setelah proses perendaman, diamati perubahan fisik film.

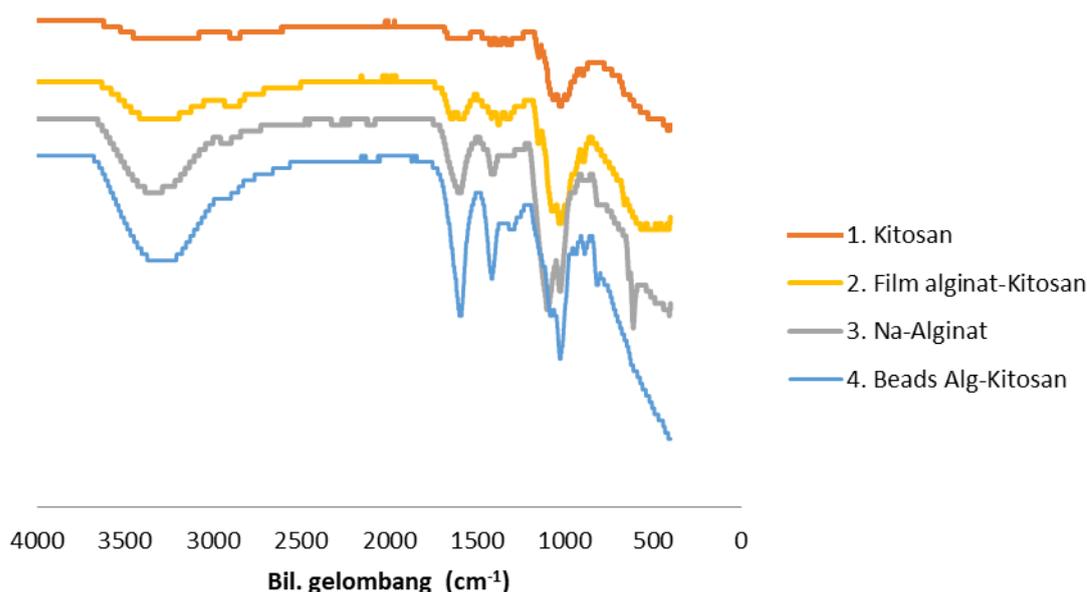
2.5. Studi adsorpsi

Film dan *beads* PEC kitosan-alginat masing-masing dengan berat 0.05 gram dimasukkan ke dalam 30 mL larutan zat warna 25 mg/L kemudian digojog selama 5 sampai 120 menit. Konsentrasi zat warna yang tersisa pada larutan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Selanjutnya ditentukan nilai orde kinetika reaksi adsorpsi film dan *beads* kitosan-alginat terhadap zat warna.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi film dan *beads* kitosan-alginat

Hasil spektra kitosan, film alginat-kitosan, Na-alginat, dan *beads* alginat-kitosan dapat dilihat pada gambar 1. Hasil analisis karakterisasi menggunakan spektra IR, didapat bahwa PEC kitosan-alginat dalam bentuk film menghasilkan intensitas serapan gugus yang merata diantara material alginat dan kitosan, sedangkan untuk kompleks kitosan-alginat dalam bentuk *beads* menghasilkan intensitas serapan IR yang lebih kuat yang ditunjukkan dengan serapan yang melebar di daerah vibrasi 3200 sampai 3500 cm^{-1} yang menunjukkan puncak serapan gugus OH. Hal ini dapat mengakibatkan aktivitas adsorpsi dari komposit dalam bentuk *beads* lebih efektif dibandingkan bentuk film karena karakter gugus fungsi lebih dominan/kuat untuk berinteraksi dengan zat warna biru metilen.



Gambar 1. Hasil spektra kitosan, film alginat-kitosan, Na-alginat, dan *beads* alginat-kitosan

Tabel 1. Hasil uji kestabilan film kitosan-alginat dalam medium asam basa

| pH | Waktu Perendaman | | Keterangan |
|----|------------------|------|--------------------|
| | Menit | Hari | |
| 3 | 20 | 1 | Gel |
| 4 | 30 | 1 | Gel |
| 5 | - | 7 | Stabil bentuk film |
| 6 | - | 7 | Stabil bentuk film |
| 7 | - | 7 | Stabil bentuk film |
| 9 | - | 7 | Stabil bentuk film |
| 10 | - | 7 | Stabil bentuk film |

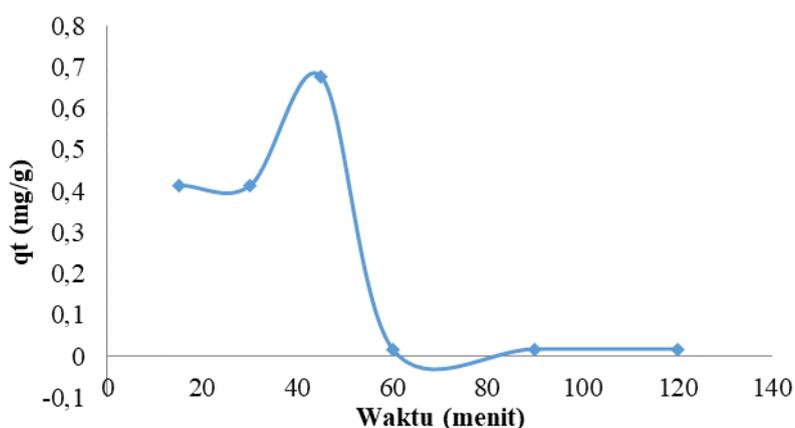
3.2. Uji kestabilan film

Uji kestabilan film dilakukan untuk mengetahui perubahan fisik film pada media asam basa. Hasil uji kestabilan film dapat dilihat pada tabel 1. Berdasarkan hasil pengujian (tabel. 1) menunjukkan bahwa film PEC kitosan-alginat mengalami kestabilan pada pH >4 yang ditunjukkan dengan kestabilan bentuk fisik film dan pada pH <4 film mengalami kerusakan dengan waktu kurang dari 1 jam. Kerusakan film dikarenakan pada pH <4 terdapat ion H^+ bebas

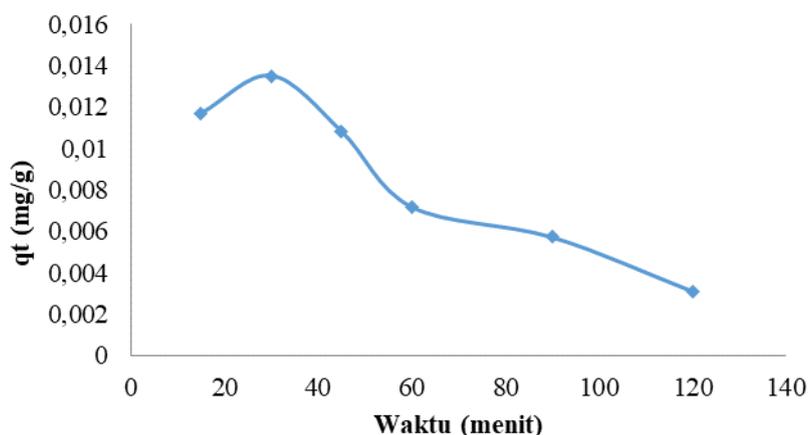
dalam larutan yang mampu mengurangi interaksi gugus $-\text{COO}^-$ pada alginat terhadap gugus NH_3^+ pada kitosan dan cenderung membentuk $-\text{COOH}$ yang mampu meningkatkan kelarutan film. Sedangkan pada $\text{pH} > 4$ film memiliki kestabilan yang tinggi karena pada pH tersebut ikatan antara gugus NH_3^+ dengan $-\text{COO}^-$ cenderung stabil sehingga film tidak rusak pada pH tersebut.

3.3. Studi adsorpsi

Salah satu variabel untuk menentukan kemampuan penyerapan adsorbat ke permukaan adsorben secara maksimum adalah waktu kontak. Adapun pengaruh waktu kontak terhadap proses adsorpsi *beads* dan film terhadap zat warna disajikan pada gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Grafik waktu kontak optimum *beads* kitosan-alginat



Gambar 3. Grafik waktu kontak optimum film kitosan-alginat

Berdasarkan gambar 2 dan 3, dapat dilihat bahwa adsorpsi biru metilen terus meningkat seiring meningkatnya waktu kontak. Selain waktu kontak, bentuk adsorben juga memiliki pengaruh terhadap proses adsorpsi. Waktu kontak optimum yang diperoleh masing-masing bentuk adsorben adalah menit ke-45 untuk adsorben *beads* dengan kapasitas adsorpsi 0,676 mg/g lebih lama dari adsorben film yaitu pada menit ke-30 dengan kapasitas adsorpsi 0,0135 mg/g. Hal ini terjadi karena *beads* memiliki bentuk bulir-bulir kecil sehingga distribusi di dalam larutan lebih merata dari bentuk film yang berupa lembaran tipis, sehingga kemampuan interaksi antara *beads* dengan biru metilen lebih besar.

Untuk mengetahui laju adsorpsi biru metilen oleh *beads* dan film PEC kitosan-alginat dapat diperoleh dari nilai konstanta laju reaksi menggunakan variasi waktu kontak. Model kinetika yang sering digunakan adalah model orde satu semu (*pseudo first order*) dan orde dua semu (*pseudo second order*). Nilai linieritas yang mendekati 1 adalah acuan untuk menuntukan model kinetika adsorpsi yang sesuai. Hasil data kinetika adsorpsi biru metilen oleh *beads* dan film alginat-kitosan dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Data kinetika adsorpsi biru metilen oleh *beads* dan film alginat-kitosan

| Model kinetika | Parameter | Bentuk adsorben PEC alginat-kitosan | |
|----------------|----------------|-------------------------------------|-------|
| | | <i>Beads</i> | Film |
| Orde satu semu | R ² | 0,004 | 0,156 |
| Orde dua semu | R ² | 0,996 | 0,878 |

Berdasarkan nilai R² yang diperoleh, maka adsorpsi biru metilen oleh *beads* dan film PEC kitosan-alginat cenderung mengikuti kinetika orde dua semu. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang memperlihatkan proses adsorpsi zat warna dengan menggunakan kitosan, sebagai salah satu bahan adsorben, banyak mengikuti orde dua semu (*pseudo second order*) (Shashikala dkk, 2013).

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut, adsorben dalam bentuk film memiliki kestabilan bentuk pada pH >4, kondisi optimum adsorpsi biru metilen oleh *beads* dan film alginat-kitosan diperoleh pada menit ke-45 untuk *beads* dengan kapasitas adsorpsi 0,676 mg/g dan menit ke 30 untuk film dengan kapasitas adsorpsi 0,0135 mg/g. Model kinetika masing-masing adsorben mengikuti orde dua semu (*pseudo second order*).

Ucapan Terimakasih

Ucapan terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (DPPM) Universitas Islam Indonesiayang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Pemula.

Daftar Pustaka

- Anward, G., Hidayat, Y. & Rokhati, N., 2013, Pengaruh Konsentrasi Serta Penambahan Gliserol Terhadap Karakteristik Film Alginat dan Kitosan, *J. Teknologi Kimia dan Industri*, 2(3), 51-56.
- Arzate-Vazquez, I., Chanona-Perez, J. J., Calderon-Domínguez, G., Terres-Rojas, E., Garibay-Febles, V., Martínez-Rivas, A., Gutierrez-Lopez, G. F., 2012, Microstructural Characterization of Chitosan and Alginate films by Microscopy Techniques and Texture Image Analysis, *Carbohydr. Polym.*, 87, 289-299.
- Chiou, M. S. & Li, H. Y., 2003, Adsorption Behavior of Reactive Dye in Aqueous Solution On Chemical Cross-Linked Chitosan Beads, *Chemosphere*, 50, 1095-1105.
- Isnanto, J., Koestiarti, T. & Sunyatno, 2014, Pelet-Tanin Sebagai Adsorben Ion Pb²⁺, *UNESA Journal of Chemistry*, 3.

- Kurniasih, M., Riapanita, A., Rohadi, A., 2014, Adsorpsi Rhodamin B dengan Adsorben Kitosan Serbuk dan Beads Kitosan, *Sains & Matematika*, Vol 2, No.2, 27-33.
- Liu, Y., W. Wang, Y. Jin dan A. Wang, 2011. Adsorption Behavior of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Hydrogel Composites Based on Attapulgit. *Separ. Sci. Technol.*, 46, 858-868.
- Marodova, M.G., Zsivanovits, G., Popchev, I.G., Petrovska, I.P., Anglopoulos, A., dan Fildisis, T., 2010, Preparation and Evaluation of Carragenan/Chitosan Multilayer Beads, *CP1203 7th International Conference of the Balkan Physical Union*, 783-788.
- Segale, L., Giovannelli, L., Mannina, P., & Pattarino, F., 2016, Calcium Alginate and Calcium Alginate-Chitosan Beads Containing Celecoxib Solubilized in a Self-Emulsifying Phase, *Scientifica*, 8. 1-8.
- Shashikala, M., Nagapadma, M., Pinto, L., dan Nambiar, S. N., 2013, Studies on the Removal of Methylene Blue Dye from Water Using Chitosan, *International Journal of Development Research*, 3, 040-044.
- Shchipunov, Y.A., dan Postnova, I.V., 2009, Water-Soluble Polyelectrolyte Complexes of Oppositely Charged Polysaccharides, *Compos. Interfaces.*, 16, 251-279.
- Vakili, M., Raffatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., dan Amouzgar, P., 2014, Application of Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Dye Removal from Water and Wastewater: A Review, *Carbohydr. Polym.*, 113., 115-130.
- Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y., dan Sun, C., 2008, The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by Products. *J. Hazard Mater.*, 157, 374–385.
- Wawrzkiwicz, M., dan Hubicki, Z., 2010, Equilibrium and Kinetic Studies on the Sorption of Acidic Dye by Macroporous Anion Exchanger, *Chem. Eng. J.*, 157, 29–34.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., dan Juang, R.S, 2001, Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan, *Wat. Res.*, 35, 613-618.