

## Pengaruh Tripolifosfat dan Etilen Glikol Diglisidil Eter pada Pembuatan Kitosan *Beads* untuk Adsorpsi Cr(VI)

Merpiseldin Nitsae<sup>1,2</sup>, Armeida D. R. Madjid<sup>3</sup>, Lukman Hakim<sup>3</sup>, Akhmad Sabarudin<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>) Program Studi Magister Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

<sup>2</sup>) Program Studi Biologi, FKIP, Universitas Kristen Artha Wacana Kupang, Jl. Adisucipto-Oesapa, Kupang-NTT

<sup>3</sup>) Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang

Diterima 01 April 2016, Direvisi 28 April 2016

### ABSTRAK

Penelitian tentang pengaruh tripolifosfat (TPP) dan etilen glikol diglisidil eter (EGDE) pada pembuatan kitosan *beads* untuk adsorpsi Cr(VI) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan kitosan *beads* yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi Cr(VI). Oleh karena itu pengaruh dari TPP dan EGDE dipelajari dalam penelitian ini. Variasi TPP dilakukan pada konsentrasi 1%, 5%, 10%, dan 15% sedangkan EGDE adalah 1%; 2,5%; 5%; dan 7,5%. Untuk proses adsorpsi kitosan *beads* pada logam Cr(VI) dianalisis menggunakan metode Batch. Hasilnya menunjukkan bahwa kitosan *beads* yang dibuat pada kondisi kitosan 5%: TPP 5% dan EGDE 5% selama 3 jam perendaman. Jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi pada kitosan *beads* yang dihasilkan adalah 8,892 mg g<sup>-1</sup>. Dimana, ukuran dari *beads* yang dihasilkan juga berbeda yaitu 509-686 µm.

**Kata kunci:** TPP, EGDE, Adsorpsi, metode Batch.

### ABSTRACT

The research about effect of tripolyphosphate (TPP) and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) in preparation chitosan beads for Cr(VI) adsorption has been studied. The aim of this research was produced chitosan beads that have the ability to adsorb Cr(VI). Therefore, effect of TPP and EGDE has been studied in the research. Concentrations of TPP has varied 1%, 5%, 10%, and 15% while concentration of EGDE are 1%; 2.5%; 5%; and 7.5%. For the process adsorption chitosan beads with Cr(VI) ions used analysis with Batch method. The result shows optimum condition of chitosan beads was prepared by 5% chitosan: 5% TPP: 5% EGDE at 3 hours immersion. The adsorption capacity was 8.892 mg g<sup>-1</sup>. Which beads size was different i.e. 509-686 µm.

**Keywords:** TPP, EGDE, Adsorption, Batch method

### PENDAHULUAN

Kromium merupakan salah satu logam yang jika berada dalam jumlah yang berlebih dapat memberikan dampak yang negatif terhadap lingkungan. Toksisitas dari logam ini bergantung pada tingkat oksidasinya. Misalnya Cr(VI) dapat bersifat karsinogenik dan mutagenik yang dapat mengganggu jaringan tumbuhan dan hewan. Proses difusi Cr(VI) ini menghasilkan Cr(VI) dalam bentuk spesi

$\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [1,2]. Oleh karena itu untuk mengurangi keberadaan Cr(VI) dalam lingkungan dilakukan berbagai metode salah satunya adalah adsorpsi. Adsorpsi yaitu proses akumulasi suatu zat pada suatu permukaan, yang dapat dipengaruhi oleh konsentrasi, suhu, pH dari adsorben maupun adsorbat yang digunakan [3].

Kitosan (poly(β-1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glukopiranos) merupakan polimer yang keberadaannya melimpah di alam. Kitosan mempunyai gugus aktif amina (-NH<sub>2</sub>) dan Hidroksi (-OH) yang dapat digunakan untuk berinteraksi dengan zat lain [4,5]. Walaupun demikian kitosan mempunyai stabilitas kimia

\*Corresponding author:

e-mail : sabarjpn@gmail.com; sabarjpn@ub.ac.id

phone/fax : +62-341575838/ +62-341554403

yang rendah karena dapat larut dalam asam seperti  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , dan  $\text{HCl}$ . Oleh karena itu kitosan perlu dimodifikasi untuk meningkatkan stabilitas kimianya.

Modifikasi kitosan dapat dilakukan secara fisik maupun kimia yang bertujuan untuk memperkecil ukuran partikel sehingga luas permukaan dari kitosan semakin besar dan meningkatkan stabilitas kimia dengan menambahkan crosslink [6]. Proses modifikasi kitosan menghasilkan bentuk *beads* menggunakan TPP. TPP merupakan polianion yang bersifat non-toksik yang dapat berinteraksi dengan kitosan melalui gaya elektrostatik. Gugus amina dari pada kitosan akan terprotonasi oleh TPP melalui interaksi ionik menghasilkan suatu jaringan ikatan silang [5,7]. Oleh karena itu, untuk meningkatkan stabilitas senyawa adsorpsi dalam larutan asam maka diperlukan crosslink seperti EGDE. EGDE mempunyai 2 gugus epoksi sehingga sangat reaktif yang menyebabkan kestabilan kimia dari kitosan akan semakin meningkat. Hal ini membuat EGDE dapat menghasilkan ukuran pori yang sesuai untuk adsorpsi ion logam [8].

Proses modifikasi kitosan bergantung pada konsentrasi dan waktu perendaman antara kitosan dan zat pembentuk *beads* (TPP). Selain itu, pembuatan *beads* juga bergantung pada agen ikatan silang EGDE. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh dari TPP dan EGDE dalam proses pembuatan kitosan *beads* untuk adsorpsi Cr(VI).

## METODE PENELITIAN

**Bahan.** Kitosan yang memiliki berat molekul besar (high molecular), natrium tripolifosfat (TPP) Sigma Aldrich, etilen glikol diglisidil eter (EGDE) Sigma Aldrich, kalium dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) Merck, aseton p.a., 1,5-difenilkarbasid p.a., padatan NaOH, HCl pekat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat, dan air deionisasi.

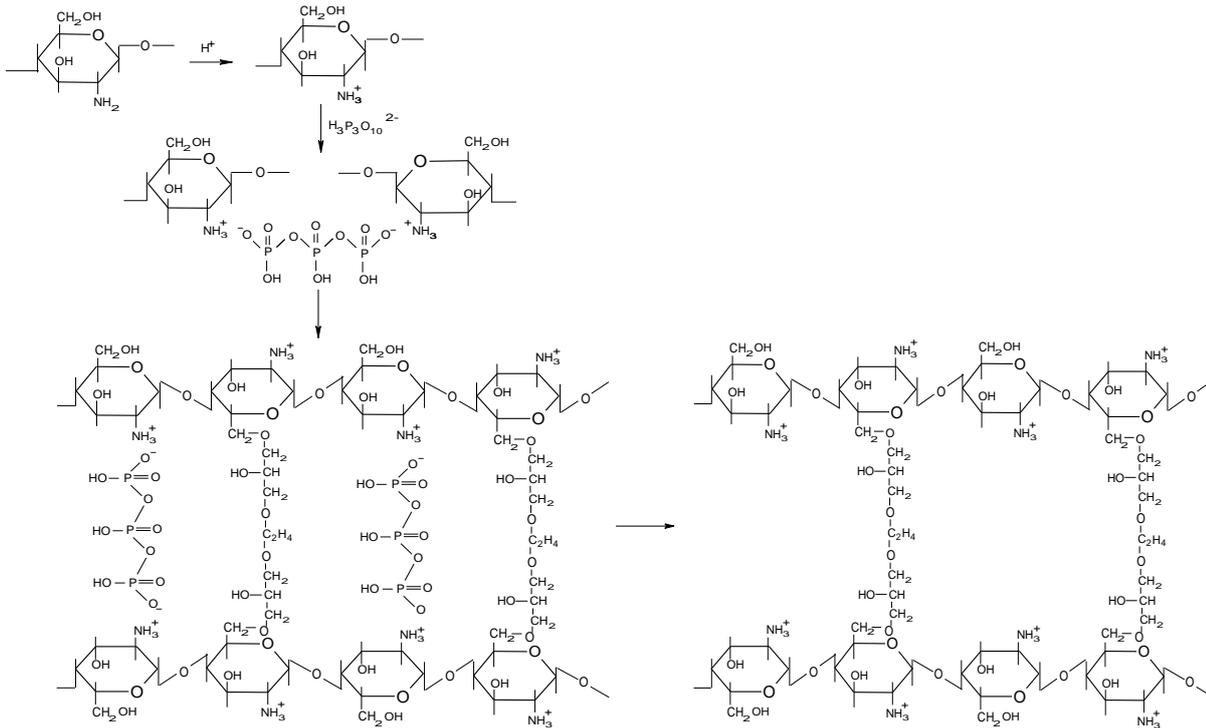
**Proses pembuatan kitosan *beads*.** Kitosan dipreparasi menghasilkan larutan kitosan 1% (w/v) dalam asam asetat 5%. Larutan diaduk dan dibiarkan selama 24 jam, kemudian larutan 5 mL kitosan ditetaskan kedalam 10 mL TPP 1% (w/v). Kitosan: TPP *beads* yang dihasilkan dидiamkan selama 3 jam kemudian disaring dan dibilas untuk

memisahkan *beads* dan menghilangkan TPP. Selanjutnya *beads* yang sudah disaring dimasukkan ke dalam 10 mL EGDE 5% kemudian dioven selama 3 jam pada suhu 50-60 °C untuk menghasilkan kitosan: TPP: EGDE *beads*. Kitosan *beads* yang terbentuk ditambahkan larutan NaOH sampai  $\text{pH} \geq 10$  dan dibiarkan selama 1 jam untuk menetralkan residu asam. Kemudian *beads* yang sudah mengandung crosslink disaring, dicuci dengan air deionisasi dan dikeringkan dengan oven pada suhu 100-105 °C. Hal yang sama juga dilakukan untuk variasi TPP 5%, 10%, dan 15%. Optimasi selanjutnya dilakukan terhadap variasi komposisi crosslink EGDE pada kondisi konsentrasi TPP optimum. Variasi komposisi EGDE dilakukan pada variasi 1%; 2,5%; dan 7,5%. Semua kitosan *beads* yang dihasilkan dilakukan uji adsorpsi dengan cara: kitosan *beads* sebanyak 0,02 gram pada 50 mL larutan Cr(VI) 20 ppm dengan metode batch selama 2 jam, dishaker dengan kecepatan 100 rpm dan pH tidak dikondisikan. Setelah adsorpsi, larutan Cr(VI) dipipet sebanyak 0,25 mL kemudian ditambahkan 0,25 mL difenilkarbasid 0,5% dan dikondisikan pada  $\text{pH} = 2$  menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat selanjutnya ditandabatkan dalam labu takar 25 mL. Untuk masing-masing perlakuan dilakukan perulangan sebanyak 3 kali dan dihitung kapasitas adsorpsi dari masing variasi pembuatan *beads*.

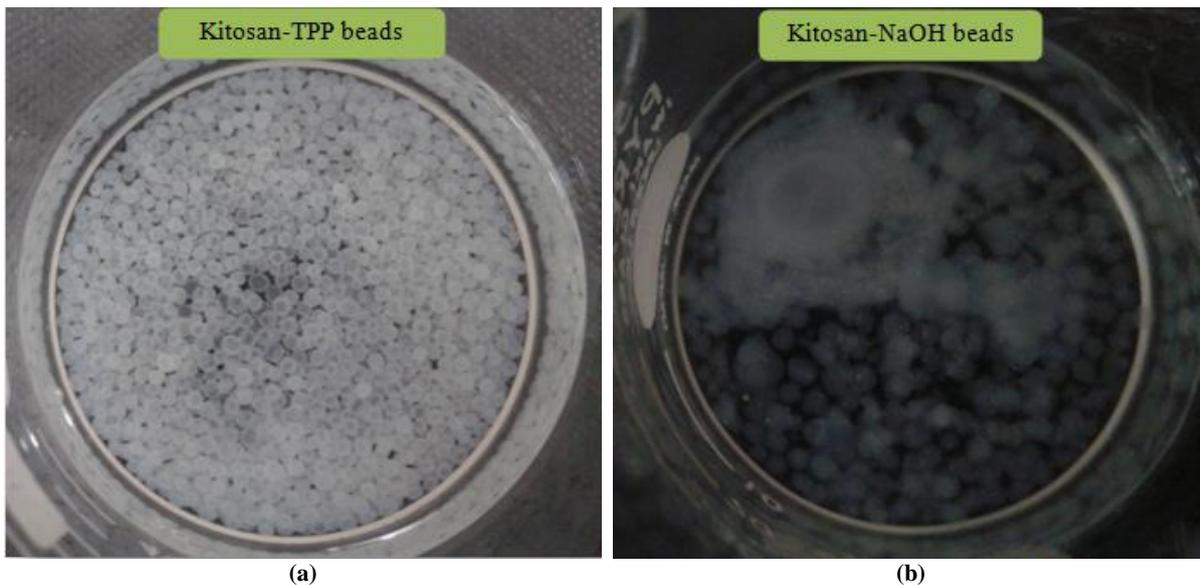
**Karakterisasi kitosan *beads*.** Kitosan beads dengan variasi komposisi kitosan: TPP: EGDE yang memberikan kapasitas adsorpsi pada kondisi optimum dikarakterisasi menggunakan *scanning electron microscope* (SEM), dan FT-IR.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses modifikasi kitosan *beads* umumnya dilakukan untuk meningkatkan stabilitas kimia daripada kitosan. Kitosan awalnya diprotonasi dengan menggunakan asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) untuk menghasilkan gugus amina ( $-\text{NH}_3^+$ ) yang bermuatan positif agar mudah berinteraksi dengan zat lain. Selain gugus amina, ada juga gugus  $-\text{OH}$  yang bermuatan negatif yang dapat juga berinteraksi dengan zat lain. Oleh karena itu, untuk melindungi gugus  $-\text{NH}_3^+$  maka kitosan direaksikan dengan TPP kemudian di *crosslink* menggunakan EGDE untuk membentuk *crosslink* dengan gugus  $-\text{OH}$  dari kitosan. Proses reaksinya sesuai dengan persamaan reaksi 1 (Gambar 1).



Gambar 1. Reaksi 1: Reaksi proses pembentukan kitosan beads [5]



Gambar 2. Perbedaan proses pembentukan beads menggunakan (a) TPP dan (b) NaOH

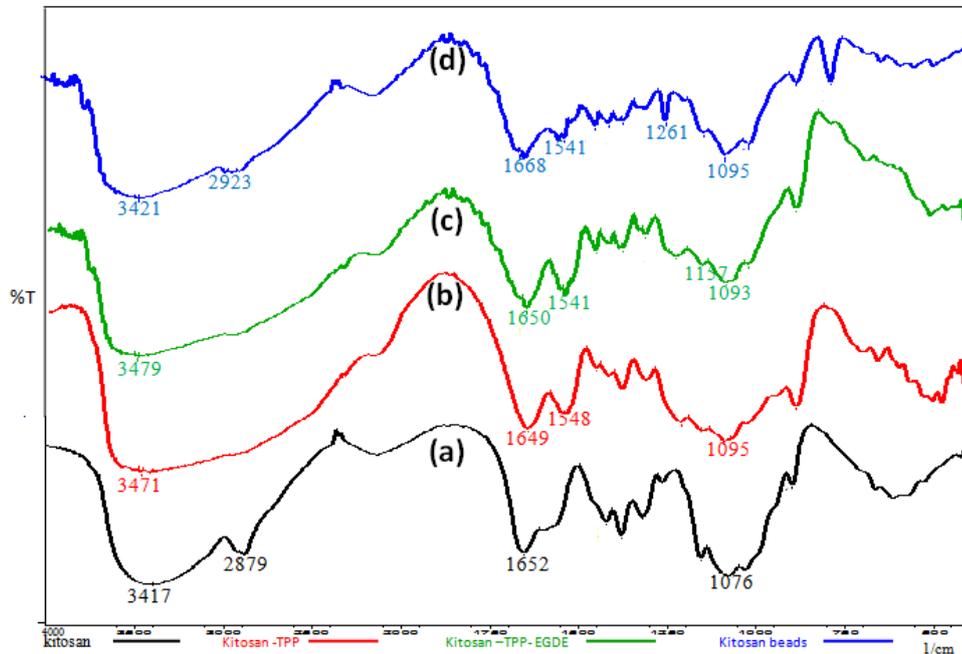
Proses pembentukan *beads* bisa menggunakan TPP atau NaOH [9]. Hal yang membedakan keduanya adalah jika menggunakan TPP akan menghasilkan bentuk *beads* yang lebih baik dibandingkan dengan NaOH seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Hal ini menunjukkan bahwa proses pembentukan *beads* dengan menggunakan NaOH menghasilkan beads yang bergabung satu dengan yang lain (membentuk *cluster*)

dibandingkan dengan menggunakan TPP. Adanya TPP bertindak sebagai protektor dari gugus amina sehingga gugus tersebut akan lebih stabil.

Berdasarkan hasil FT-IR menunjukkan bahwa pada proses pembentukan kitosan *beads* tidak terjadi perubahan yang terlalu signifikan antara gugus-gugus fungsi yang penting antara kitosan dan kitosan beads. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 3. Dimana, antara kitosan dan kitosan

*beads* hanya terjadi perubahan intensitas pada gugus fungsi di daerah 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  dan daerah 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$ . Selain itu muncul peak pada daerah 1261  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan masih adanya

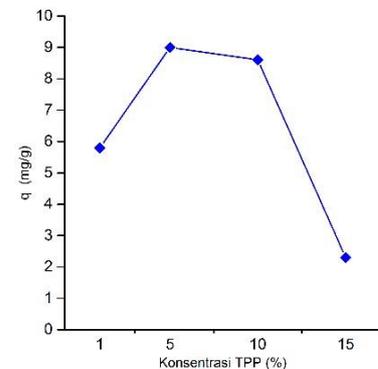
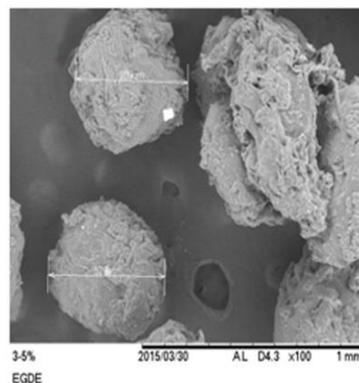
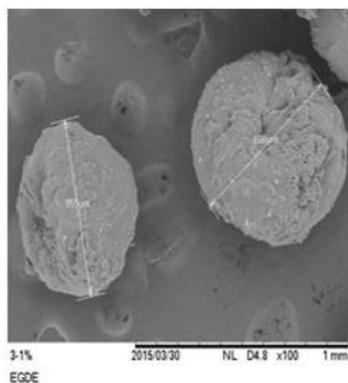
ikatan P=O pada TPP. Hal ini menunjukkan bahwa pada *beads* yang dihasilkan masih mengandung TPP. Untuk menunjukan peak dari gugus-gugus fungsi yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 1.



**Gambar 3.** Karakterisasi menggunakan FT-IR; (a). Kitosan; (b). Kitosan-TPP; (c). Kitosan-TPP-EGDE; dan (d). Kitosan beads

**Tabel 1.** Spektra FT-IR pada proses pembentukan kitosan *beads*

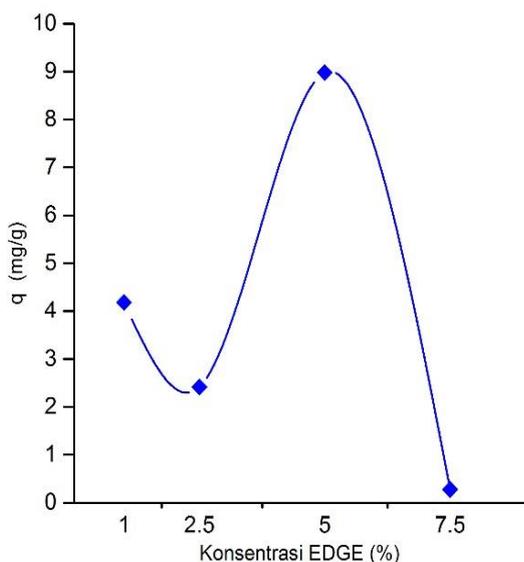
Gugus Fungsi	Spektra FT-IR			
	a ( $\text{cm}^{-1}$ )	b ( $\text{cm}^{-1}$ )	c ( $\text{cm}^{-1}$ )	d ( $\text{cm}^{-1}$ )
-OH	3417	3471	3479	3421
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1652	1649	1650	1668
-P=O pada TPP	-	1548	1541	1541
-C-O-	-	-	-	1261
-C-O-	1076	1095	1093	1095
-C-H sp <sup>3</sup>	2879	-	-	2923



**Gambar 4.** Hasil SEM untuk pengaruh konsentrasi TPP: (a). 1%; (b). 5% untuk perbesaran 100× dan (c). Perhitungan kapasitas adsorpsi untuk variasi konsentrasi TPP.

Pada umumnya kitosan *beads* yang dihasilkan harus memiliki bentuk yang seragam. Akan tetapi pada penelitian ini menghasilkan *beads* yang tidak seragam karena pembentukan *beads* menggunakan *syringe* biasa. Bentuk *beads* yang dihasilkan bervariasi yang dibuktikan dengan ukuran *beads* pada SEM (Gambar 3). Ukuran *beads* yang terbentuk pada konsentrasi TPP 1% adalah 655-686  $\mu\text{m}$  dan TPP 5% adalah 509-529  $\mu\text{m}$ . Dengan adanya perbedaan ukuran *beads* ini mengakibatkan jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi pada kitosan *beads* yang dihasilkan juga berbeda. Hal ini membuktikan bahwa ukuran *beads* dapat mempengaruhi kemampuan adsorpsi dari *beads* yang dihasilkan dan ditandai pada nilai penyerapannya sebesar 8,982  $\text{mg g}^{-1}$ .

Pengaruh dari *crosslink* EGDE juga sangat penting karena dengan adanya EGDE dapat menghasilkan ukuran *beads* yang lebih kaku yang ditandai dengan bentuk morfologi dari pada *beads*. Hal ini dibuktikan dari jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi pada kitosan *beads* yang dihasilkan adalah 8,892  $\text{mg g}^{-1}$  (Gambar 5). Adanya EGDE ini dapat memperkecil ukuran partikel dari kitosan *beads* sehingga berdampak pada nilai penyerapan daripada *beads*. Semakin tinggi konsentrasi EGDE yang digunakan maka semua situs aktif dari kitosan akan penuh dan mengakibatkan penyerapan dari *beads* menjadi kecil.



**Gambar 5.** Hubungan antara konsentrasi EGDE dengan jumlah Cr(VI) yang terserap pada kitosan *beads*.

## KESIMPULAN

Pengaruh konsentrasi dari TPP dan EGDE dapat mempengaruhi kitosan *beads* yang dihasilkan. Hal ini dapat mempengaruhi kemampuan adsorpsi dari *beads*. Oleh karena pembuatan kitosan *beads* secara manual menggunakan *syringe* biasa maka *beads* yang dihasilkan juga memiliki ukuran yang berbeda.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Muradiye U., Irfan Ar., 2007, Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption part I: Determination of optimum conditions, *J. Hazard. Mater.*, **149**:482-491.
- [2] Malcok E., Y. Nuhoglu, 2007, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorptions of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*, *Chem. Eng. Process.*, **46**:1020-1029.
- [3] Jianlong Wang, Can Chen, 2014, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresource Technol.*, **160**:129-141.
- [4] Fwu-Long Mi, Shin-Shing Shyu, Chin-Ta Chen, Juin-Yih Lai., 2002, Adsorption of indomethacin onto chemically modified chitosan beads, *Polymer*, **43**:757-765.
- [5] Sung-Tao Lee, Fwu-Long Mi, Yu-Ju shen, Shin-Shing Shyu., 2001, Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin, *Polymer*, **42**:1879-1892.
- [6] Kamari. A., WAN SAIME Wan Ngah, LAI KEN Liew., 2009, Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption, *Environ. Sci.*, **21**:296-302.
- [7] Wan Ngah. W.S., S. Fatinathan., 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.
- [8] Kusumaningsih T., Desi Suci Handayani, Yuni Lestari., (2012) Pembuatan

Mikrokapsul Kitosan Gel Tersambung Silang Etilen Glikol Diglisidil Eter (Psf-Egde-Cts) Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red MX 8b, *ALCHEMY jurnal*

*penelitian kimia*, **8**:47-56.  
[9] Guibal. E., 2005, Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Pro. Polym. Sci.*, **30**:71-109.