

**LAPORAN PENELITIAN KOMPETITIF
TAHUN ANGGARAN 2017**

**EKSTRAKSI FASA PADAT MENGGUNAKAN
BUTIRAN KITOSAN TERIKATSILANGKAN
UNTUK PENGAYAAN LOGAM LIMBAH LABORATORIUM**

Nomor DIPA	:	DIPA BLU: DIPA-025.04.2.423812/2017
Tanggal	:	7 Desember 2016
Satker	:	(423812) UIN Maulana Malik Ibrahim Malang
Kode Kegiatan	:	(2132) Peningkatan Akses, Mutu, Kesejahteraan dan Subsidi Pendidikan Tinggi Islam
Kode Sub Kegiatan	:	(008) Penelitian Bermutu
Kegiatan	:	(004) Dukungan Operasional Penyelenggaraan Pendidikan

OLEH

ARMEIDA DWI RIDHOWATI MADJID, S.Si.,M.Si
(NIDT 19890527 20160801 2 071)



KEMENTRIAN AGAMA
LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM MALANG
2017

ABSTRAK

Laboratorium kimia umumnya menghasilkan cemaran logam berat sehingga pengelolaannya harus diperhatikan dengan baik karena cemarannya tidak boleh dibuang dalam saluran pembuangan sehingga pada umumnya akan melibatkan pihak ketiga dalam pengelolaannya. Pihak ketiga tersebut akan menghitung berdasarkan volume atau tidak berdasarkan konsentrasi logam sehingga perlu dilakukan pengayaan kadar logam berat limbah laboratorium agar biaya pengolahan limbah logam berat lebih efisien. Untuk pengayaan kadar logam dilakukan proses ekstraksi fasa padat menggunakan kitosan. Dilakukan beberapa tahapan optimasi untuk melakukan proses ekstraksi antara lain optimasi agen pengikat silang, pH, lama kontak serta konsentrasi logam sebelum diaplikasikan langsung pada limbah logam laboratorium. Kitosan yang digunakan untuk ekstraksi fasa padat dibuat menjadi adsorben dengan mereaksikannya dengan tripolyphosphate (TPP) menjadi butiran kitosan. Setelah menjadi butiran kitosan diikatsilangkan dengan glutaraldehyde (GLA) menjadi butiran kitosan yang berwarna kecoklatan dan diikatsilangkan dengan epiklorohidrin (ECH) menjadi butiran kitosan yang lebih rapuh menjadi serpihan. Butiran kitosan yang telah diikatsilangkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometri Infra Merah terdapat puncak pada daerah 1640 cm^{-1} dan 1540 cm^{-1} yang merupakan serapan khas dari tripolyphosphate sedangkan tidak nampak puncak spektra yang berbeda dari butiran kitosan GLA maupun ECH. Proses optimasi dengan memvariasi agen pengikat silang menunjukkan bahwa butiran kitosan dengan pengikat silang dengan konsentrasi ECH 5% mengadsorpsi Pb paling tinggi sebesar $19,71\% \pm 0,8$ sehingga dapat dilanjutkan untuk proses optimasi lainnya

Kata Kunci : Ekstraksi Fasa Padat, Kitosan, Logam Berat, Agen pengikat silang

ABSTRACT

Chemistry laboratory generally produces heavy metal waste which must handle carefully and cannot be vanished directly into watercourse consequently need the third party to handle it. Third party will calculate the cost based on the total volume or does not based on concentration, therefore enrichment is needed to reduce the cost. Solid phase extraction was chosen as enrichment heavy metal process. There was several step to optimize the extraction ability such as cross-linker agent, pH, contact time, metal concentration before it can be applied to heavy metal laboratory waste. As solid phase extraction, chitosan was made as chitosan beads adsorbent by reacting with tripolyphosphate. After chitosan beads formed, it became brownish beads by crosslinking with glutaraldehyde (GLA) and flake chitosan beads by crosslinking with epichlorohydrine (ECH). From IR spectra, there was 2 signature peaks of tripolyphosphate at 1640 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} and there was not difference peaks between GLA or ECH chitosan beads. Optimization by varying cross-linker agent showed chitosan beads ECH 5% adsorbed highest amount of metal Pb until $19,71\% \pm 0,8$ and can be proceeded for other optimization process.

Keywords : Solid Phase Extraction, Chitosan, Heavy Metal, Crosslinker Agent

BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang dan Urgensi Penelitian

Laboratorium khususnya laboratorium kimia umumnya menghasilkan cemaran logam berat sehingga pengelolaannya harus diperhatikan dengan baik. Larutan yang mengandung cemaran logam berat dari laboratorium tidak boleh dibuang secara langsung ke saluran pembuangan karena membahayakan lingkungan sekitar. Keberadaan logam berat dalam jumlah melebihi ambang batas perairan dapat memberikan dampak negatif bagi tumbuhan, hewan, organism perairan dan terutama bagi manusia karena bersifat karsinogenik dan dapat terakumulasi dalam rantai makanan (Wang dan Chen, 2014, Ghaee, *et al*, 2012).

وَلَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ بَعْدَ إِصْلَاحِهَا وَادْعُوهُ خَوْفًا وَطَمَعًا إِنَّ رَحْمَتَ اللَّهِ قَرِيبٌ

مِّنَ الْمُحْسِنِينَ ٥٦

56. Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi, sesudah (Allah) memperbaikinya dan berdoalah kepada-Nya dengan rasa takut (tidak akan diterima) dan harapan (akan dikabulkan). Sesungguhnya rahmat Allah amat dekat kepada orang-orang yang berbuat baik

Menurut ayat Al A'raf: 56 di atas, manusia dilarang untuk membuat kerusakan di muka bumi termasuk mencemari lingkungan. Logam berat yang terkandung dalam limbah laboratorium harus dikelola dengan baik. Jika sebuah institusi tidak memiliki Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) sendiri, maka diharuskan untuk menyimpan kemudian diserahkan kepada pihak lain yang dapat mengelola limbah tersebut. Permasalahan muncul ketika proses penyimpanan dimana akan membutuhkan tempat penyimpanan yang cukup luas. Selain itu, pihak lain yang mengelola air limbah akan menghitung jumlah limbah berdasarkan volume dan bukan konsentrasi atau banyaknya logam yang terkandung. Oleh karena itu, untuk memperkecil volume penyimpanan dan mengefisiensi biaya pengolahan limbah logam berat maka peneliti menyarankan untuk

melakukan pengkonsentrasian atau pengayaan kadar logam berat limbah laboratorium melalui ekstraksi fasa padat.

Bahan ekstraksi fasa padat dapat dibuat dengan menggunakan kitosan sebagai adsorben. Terdapat berbagai macam sumber adsorben antara lain: karbon aktif, *peat*, biomass, limbah padat pertanian, produk samping industri, silica, zeolit, tanah liat dan kitosan. Diantara semua bahan tersebut, kitosan menunjukkan kapasitas adsorpsi yang paling tinggi (Crini, 2006). Kitosan mudah dibentuk menjadi berbagai macam material seperti *films*, membran, *fibers*, *sponges*, gel, *butiran*, partikel nano serta diembankan pada material inert. Ketersediaan sumber bahan kitosan juga berlimpah (Crini dan Badot, 2008).

Kitosan adalah biopolimer hasil deasetilasi dari kitin, terdiri atas rantai poly (β -1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose yang mengandung gugus amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) sebagai pusat afinitasnya (Ngah dan Fatinathan, 2010). Kinerja adsorpsi dari kitosan dapat ditingkatkan dengan berbagai cara antara lain: *grafting* (penambahan gugus aktif), *crosslink* (pengikatsilangan) dan *composite* (penambahan polimer lain) (Crini dan Badot, 2008, Obeid, *et al*, 2013, Chen, *et al*, 2013, Xi dan Wu, 2004). Proses pengikatsilangan dapat meningkatkan stabilisasi secara kimia yaitu tidak larut dalam asam pekat (pH 1) maupun basa (Chen dan Huang, 2010). Pada penelitian ini akan membandingkan kinerja dari kitosan terikatsilang yaitu epiklorohidrin (ECH) dan glutaraldehid (GA) karena kedua pengikatsilang tersebut memiliki jenis ikatan yang berbeda. GA membentuk basa Schiff dengan kitosan sedangkan dengan ECH membentuk ikatan tunggal. Kedua pengikatsilang tersebut dimungkinkan untuk bereaksi dengan gugus NH_2 (Gonçalves, *et al*, 2005; Wu, *et al*, 2010) tetapi gugus NH_2 tersebut merupakan sisi aktif yang akan menarik zat warna anionik. Oleh karena itu, gugus NH_2 dari kitosan harus diproteksi terlebih dahulu sebelum direaksikan dengan *crosslinker*.

Selain memodifikasi secara kimia dengan penambahan *crosslinker*, kitosan juga dapat dimodifikasi secara fisika untuk meningkatkan adsorpsinya. Modifikasi secara fisika yang akan dilakukan adalah dengan pembuatan *butiran*. Dalam bentuk *butiran*, akan mempengaruhi kemampuan kinerja kitosan sebagai adsorben. Dalam bentuk *butiran*, kitosan akan memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dan mempercepat

kinetikanya dibandingkan dengan kitosan yang berbentuk *flake* (Ngah, *et al*, 2002; Wu, *et al*, 2000).

Tripolyfosfat (TPP) digunakan sebagai protektor gugus NH_2 karena dapat berperan ganda yaitu selain dapat memproteksi gugus NH_2 juga dapat membentuk struktur *butiran* yang lebih baik jika dibandingkan dengan NaOH (Laus, *et al*, 2010; Chiou dan Li, 2003). TPP akan berikatan secara intramolekuler dan intermolekuler sehingga struktur kitosan akan menjadi lebih *rigid* dan terbentuklah *butiran* kitosan. Konsentrasi TPP dan lama waktu perendaman dalam TPP akan mempengaruhi kekakuan dari *butiran*, ukuran pori serta morfologi kitosan *butiran* yang terbentuk (Mi *et al*, 2002). Selanjutnya, *butiran* kitosan akan dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air sehingga meningkatkan difusi adsorbat ke dalam kitosan. TPP akan dipertahankan dalam *butiran* karena dimungkinkan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan karena memiliki gugus negatif ($\text{P}_3\text{O}_{10}^-$) sehingga membantu pengadsorpsian logam berat dalam kitosan (Madjid, A D R, dkk, 2015).

Proses modifikasi akan diamati menggunakan FTIR untuk mengamati perubahan kitosan setelah dan sebelum proses modifikasi. Morfologi permukaan *butiran* serta struktur pori kitosan *butiran* akan diamati dengan menggunakan SEM. Jumlah logam berat yang teradsorpsi dan tingkat pengayaan faktor merupakan ukuran kinerja dari adsorben ekstraksi fasa padat *butiran* kitosan pengikatsilang. Konsentrasi kadar logam berat akan diukur menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (SSA). Kinetika adsorpsi dipilih dalam perhitungan kapasitas adsorpsi karena selain mendapatkan nilai kapasitas adsorpsi juga dapat diketahui pula mekanisme adsorpsi yang terjadi. Evaluasi proses optimasi dilakukan dengan mengadsorpsi logam berat limbah laboratorium dengan metode *batch* yang akan dipengaruhi oleh beberapa padahal antara lain pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi logam (Obeid, *et al*, 2013; Huang, *et al*, 2008).

Dalam penelitian ini, akan dilakukan optimasi pembuatan kitosan *butiran* dengan berbagai variasi konsentrasi pengikatsilang dan evaluasi proses optimasi pembuatan dilakukan dengan adsorpsi logam berat secara metode *batch* dengan memperhatikan pH dan lama waktu kontak. Karakterisasi proses modifikasi dilakukan dengan menggunakan FTIR, morfologi permukaan dan struktur pori dengan SEM.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana morfologi butiran kitosan terikatsilang dengan variasi jenis pengikatsilang dan konsentrasi pengikatsilang?
2. Bagaimanakah kapasitas adsorpsi dan faktor pengayaan pada masing-masing pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi air limbah logam laboratorium?,

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui morfologi butiran kitosan dengan variasi jenis pengikatsilang dan konsentrasi pengikat silang
2. Mengetahui kapasitas adsorpsi dan faktor pengayaan untuk masing-masing pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi air limbah logam laboratorium

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah jenis kitosan yang digunakan adalah kitosan dengan memiliki berat molekul rendah dan logam berat yang diamati adalah Pb.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat membantu proses pengolahan limbah logam laboratorium menjadi lebih efektif dan efisien.

BAB II

STUDI PUSTAKA

2.1 Kajian Riset Sebelumnya

Madjid, A D R, dkk (2015) telah melakukan optimasi kinerja dari butiran kitosan berikatan silang untuk mengadsorpsi zat warna anionik Metil Jingga. Pada penelitian tersebut menunjukkan Pembuatan kitosan butiran menggunakan tripolyfosfat dan Epiklorohidrin sebagai pengikatsilang untuk mengadsorpsi MO telah dipelajari. Tripolyfosfat (TPP) ditambahkan sebelum penambahan epiklorohidrin (ECH) untuk membentuk *butiran* dan melindungi NH_2 kitosan yang merupakan gugus fungsi utama untuk adsorpsi. Proses optimasi dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi TPP (1%, 5%, 10%, 15% b/v) dan ECH (1%, 2,5% dan 5% v/v) serta lama perendaman dalam TPP (1, 3, 6, 12, dan 24 jam). Pengaruh pH (2-8) dan lama waktu kontak untuk adsorpsi MO secara metode batch dilakukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi kitosan butiran dan mekanisme adsorpsi. Karakterisasi menggunakan FTIR untuk mengawasi proses modifikasi dari kitosan serta SEM untuk mengetahui morfologi kitosan *butiran*. Pendekatan perhitungan kinetika adsorpsi dilakukan dengan berdasarkan pada sisi aktif adsorben atau model kapasitas adsorpsi (pseudo orde pertama dan pseudo orde kedua), difusi intrapartikel dan berdasarkan penurunan konsentrasi adsorbat (waktu fraksinasi). Spektra IR menunjukkan bahwa TPP mampu melindungi gugus NH_2 kitosan walaupun tidak seluruhnya terlepas dari kitosan *butiran* dimana ditunjukkan bahwa setelah proses *crosslinking* dengan ECH terjadi penurunan intensitas pada daerah sekitar 3400cm^{-1} tetapi masih terdapat puncak pada daerah 1650cm^{-1} dan 1541cm^{-1} yang merupakan puncak penanda keberadaan TPP. Berdasarkan karakterisasi SEM, konsentrasi TPP serta lama perendaman dalam TPP menentukan ukuran pori dan morfologi kitosan *butiran*. Semakin tinggi konsentrasi TPP dan semakin lama direndam dalam TPP maka morfologi kitosan *butiran* akan semakin halus karena tidak hanya terbentuk morfologi interkoneksi melainkan juga partikulat serta ukuran pori yang semakin besar. Konsentrasi ECH yang rendah mampu menjaga kestabilan kitosan pada suasana asam. Jumlah MO teradsorpsi paling tinggi didapatkan dengan komposisi TPP 10% (b/v), ECH 5% (v/v) dan lama perendaman dalam TPP 12 jam. Optimum pH untuk adsorpsi methyl orange adalah pH 3

dimana spesi *zwitterions methyl orange* teradsorpsi karena gugus $-NH_2$ kitosan telah terprotonasi dan TPP yang bermuatan negatif. Kapasitas adsorpsi kitosan *butiran* adalah 79,545 mg/g pada menit ke 900. Mekanisme adsorpsi MO pada kitosan *butiran* dikendalikan oleh pori serta kekakuan dari kitosan *butiran*. Tahap penentu laju adalah *bulk diffusion* dan tingginya konsentrasi MO dapat menghambat laju proses difusi dan adsorpsi MO pada kitosan *butiran*.

Selain itu pada penelitian lainnya yaitu Merpi, dkk, 2016 juga telah mencoba dengan pengikat silang berbeda yaitu Penelitian tentang pengaruh tripolifosfat (TPP) dan etilen glikol diglisidil eter (EGDE) pada pembuatan kitosan *butiran* untuk adsorpsi Cr(VI) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan kitosan *butiran* 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 *butiran* kitosan pada logam Cr(VI) dianalisis menggunakan metode Batch. Hasilnya menunjukkan bahwa kitosan *butiran* yang dibuat pada kondisi kitosan 5%: TPP 5% dan EGDE 5% selama 3 jam perendaman. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan adalah 8,892 mg g⁻¹. Dimana, ukuran dari *butiran* yang dihasilkan juga berbeda yaitu 509-686 μm

2.2 Kajian Teoritis

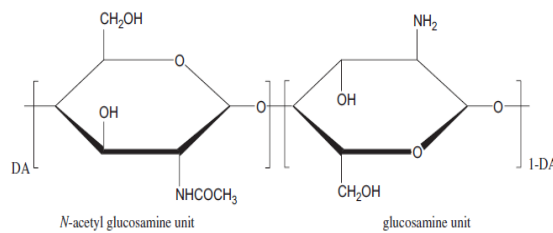
2.2.1 Logam Berat

Peningkatan kadar logam berat yang perlu menjadi perhatian yang serius karena bahaya yang ditimbulkan dapat mempengaruhi lingkungan sekitar. Laboratorium sebagai sumber penghasil logam berat perlu berhati-hati terhadap limbah logam berat yang dihasilkan. Efek buruk yang ditimbulkan adalah karsinogenik serta dapat mengendap dalam rantai makanan sehingga akumulasi dari logam berat tersebut kurang dirasakan oleh konsumen (Wang dan Chen, 2014, Ghatee, *et al*, 2012).

2.2.2 Kitosan

Kitosan pertama kali ditemukan oleh C.Rouget pada tahun 1958. Kitosan adalah hasil deasetilasi dari kitin yang banyak ditemukan pada kepiting, udang, dan cumi

(Bhatnagar dan Sillanpää, 2009). Kitosan terdiri atas glucosamine unit dan N acetylglucosamine unit seperti yang terlihat pada gambar 2.1 (Crini dan Badot, 2008). pKa kitosan berkisar antara 5,5 – 6,5 bergantung pada derajat asetilasinya dan berat molekul yang tercakup antara $1-5 \times 10^5$ g/mol (Poon, *et al*, 2014). Sisi aktif dari kitosan berada pada gugus amina ($-NH_2$) dan gugus hidroksil ($-OH$).



Gambar 1. Kitosan

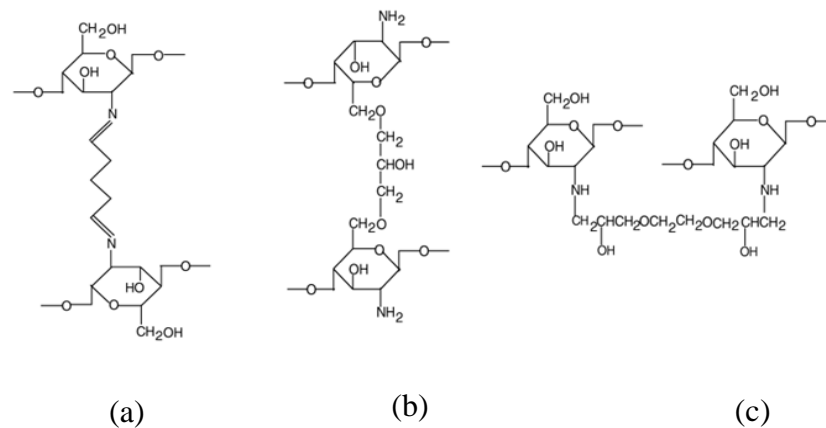
2.2.3 Modifikasi Kitosan

Sebagai adsorben, kitosan memiliki banyak kelebihan yaitu kapasitas tukarnya yang tinggi, kemudahan dalam memodifikasi serta ketersediaannya yang cukup melimpah. Walaupun begitu kitosan juga memiliki kekurangan seperti tidak memiliki pori, sensitif terhadap pH, selektivitas serta luas permukaan yang kecil (Crini dan Badot, 2008). Oleh karena itu, berbagai macam cara dilakukan dalam memodifikasi kitosan untuk mengoptimasi kitosan sebagai adsorben sehingga menunjukkan performa dan kestabilan yang baik.

2.2.3.1 Agen Pengikatsilang (*crosslinker*)

Penambahan *crosslinker* pada kitosan adalah upaya untuk meningkatkan stabilitas kimia dari kitosan pada suasana asam. Pengikatan silang dapat terjadi secara inter molekuler maupun intra molekuler. *Crosslinker* dapat bereaksi dengan gugus amina ($-NH_2$) maupun gugus ($-OH$) pada kitosan. Walaupun, berikatan dengan gugus hidroksil akan lebih diinginkan karena sisi amina pada kitosan merupakan sisi aktif yang akan berinteraksi dengan senyawa lainnya. Proses berikatan silang ini dapat merubah kristalinitas kitosan, menurunkan ukuran partikel kristal sehingga mampu meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Terdapat 3 jenis *crosslinker* yang umumnya digunakan antara lain, glutaraldehid

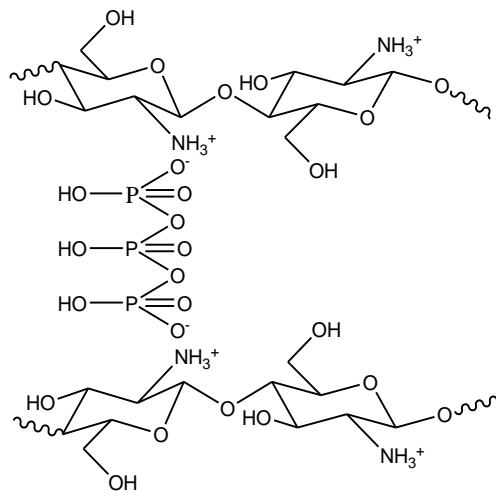
(GA), ethylene glycol diglycidyl ether (EDGE) dan epiklorohidrine (ECH). Pada gambar 2.2 akan menunjukkan ikatan yang terjadi antara masing-masing crosslinker dengan kitosan (Ngah, *et al*, 2002).



Gambar 2. Ikatan yang terjadi antara kitosan dan crosslinker (a) GA (b) ECH dan (c) EDGE

2.2.2 Butiran Kitosan

Pembentukan butiran kitosan sebagai adsorben telah banyak dilakukan sebagai salah satu pilihan optimasi. Dalam bentuk butiran, kitosan akan memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dan mempercepat kinetiknya dibandingkan dengan kitosan yang berbentuk *flake* (Ngah, *et al*, 2002; Wu, *et al*, 2000). Dalam pembentukan butiran bisa digunakan NaOH ataupun agen pembuat gel *ionotropic* seperti Tripolyfosfat (TPP). Keunggulan penggunaan TPP dibandingkan dengan NaOH adalah struktur butiran akan lebih rigid karena reaksi dari gugus amine kitosan dengan $P_3O_{10}^{5-}$ seperti pada gambar 4. Waktu yang diperlukan untuk pembuatan butiran juga akan lebih cepat dengan TPP. Setelah proses berikatan silang dan dikeringkan, kitosan butiran dengan TPP menunjukkan kestabilan yang lebih baik dimana untuk kitosan butiran TPP akan menyusut dan mengeras sedangkan kitosan butiran NaOH dapat pecah kembali menjadi *flakes* (Chiou dan Li, 2003).

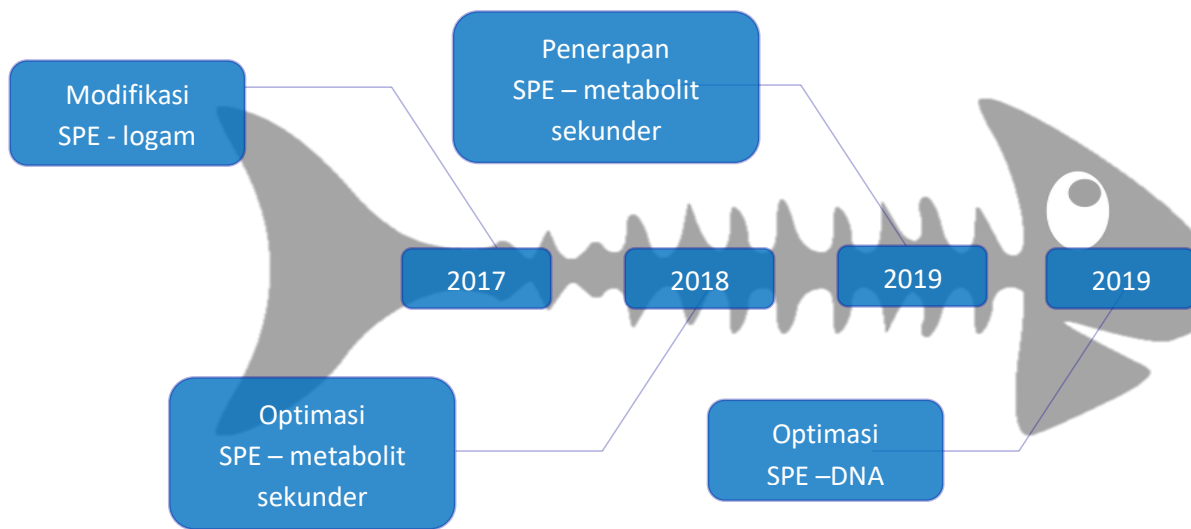


Gambar 4 Ikatan Kitosan dengan TPP

Pada saat pembuatan butiran, konsentrasi TPP, pH dan lama perendaman akan mempengaruhi kualitasnya (Mi, *et al*, 2001). Pada pH basa, interaksi TPP dengan kitosan akan berkompetisi dengan proses deprotonasi. Selain itu, jika TPP-kitosan direaksikan pada pH asam maka protonasi gugus NH_2 kitosan menjadi NH_3^+ akan lebih sempurna sehingga interaksi elektrostatis TPP-kitosan akan lebih baik (Lee, *et al*, 2001).

2.3 Road Map Penelitian

Penelitian ini merupakan tahap awal pemanfaatan kitosan berikatan silang yang berbentuk butiran sebagai ekstraksi fasa padat. Pada tahap awal akan diterapkan pada air limbah logam berat laboratorium, selanjutnya maka akan dilakukan modifikasi lebih lanjut sehingga dapat dimanfaatkan untuk ekstraksi fasa padat untuk senyawa-senyawa metabolit sekunder dari bahan alam hingga pada akhirnya dapat digunakan dalam mengekstrak DNA. *Road Map* penelitian akan disajikan dalam bentuk *fishbone diagram* berikut ini



Gambar 5 *Road map* Penelitian

BAB III

METODOLOGI

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilaksanakan pada Maret - Juni 2017 di Laboratorium Kimia Analitik Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

3.2 Alat dan Bahan

2.2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan, CH_3COOH , NaOH , HCl , glutaraldehyde(GA), epiklorohidrin (ECH), tripolyfosfat (TPP), $\text{Pb}(\text{NO}_3)$ dan akuades

3.2.2 Alat Penelitian

Alat- alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pH meter, neraca, oven, *shaker*, Spektroskopi Serapan Atom, Spektroskopi inframerah (FTIR) , *scanning electron microscopy* (SEM), dan peralatan gelas.

3.2.3 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang dilakukan pada penelitian ini yaitu:

1. Optimasi pembuatan butiran kitosan terkatisilang
 - a. Optimasi variasi jenis pengikat silang ECH (1%, 2,5% dan 5%) dan GA(2,5%)
2. Kemampuan ekstraksi butiran kitosan terikatsilang dengan metode *batch*
 - a. Pengujian pengaruh pH (pH 2-8) sampel terhadap kemampuan ekstraksi
 - b. Penentuan pengaruh waktu kontak (maksimal 6 jam) terhadap jumlah logam yang terekstraksi pada pH optimum
 - c. Penentuan pengaruh konsentrasi logam yang terekstrasi pada pH dan waktu kontak optimum
3. Karakterisasi butiran kitosan dengan menggunakan SEM dan FTIR
4. Analisa data

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Optimasi Penambahan pengikatsilang

Kitosan ditimbang sebanyak 1 g, dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 5% v/v untuk mendapatkan larutan kitosan 1% b/v. Kemudian 5 mL larutan kitosan dimasukkan kedalam syringe dan selanjutnya diteteskan pada 10 mL larutan TPP 1%(w/v) dan direndam selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan ikat silang dengan direndam dalam ECH 5% v/v dan dioven selama 2 jam pada suhu 50-60 °C. Kitosan yang telah berikatan dengan ECH disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C. Kemudian dilakukan hal yang sama dengan memvariasi konsentrasi larutan ECH dengan konsentrasi 1% dan 2,5% dan larutan pengikat silang diganti menjadi GA (2,5). Untuk *crosslinker* GA, proses pengikatan silang tanpa dilakukan pemanasan hanya dilakukan dengan perendaman selama 24 jam. Uji optimasi dengan cara uji ekstraksi sebanyak 25 ml larutan limbah logam laboratorium 25 ppm dengan metode *batch* selama 1,5 jam, dikocok dengan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 100 rpm dan pH tidak dikondisikan. Setelah adsorpsi, larutan diambil sebanyak 5 mL dan diukur langsung logam Pb menggunakan SSA. Untuk masing-masing perlakuan dilakukan perulangan sebanyak 6 kali.

3.3.2 Kemampuan Ekstraksi Butiran Kitosan Air Limbah dengan Metode *Batch*

3.3.2.1 Pengujian Pengaruh pH Sampel Terhadap Kemampuan Ekstraksi Logam

50 mL larutan limbah 100 ppm yang telah dikondisikan pada berbagai pH (pH 2-8) dengan penambahan HNO₃ 0,1 M dan NaOH 0,1 M ditambahkan 0,02 gram butiran kitosan. Kemudian dikocok dengan menggunakan *shaker* pada kecepatan 100 rpm selama 2 jam. Setelah itu, larutan diambil sebanyak 5 mL, dikondisikan pada pH 7 kemudian ditambahkan pelarut hingga volume 25 mL. Larutan tersebut diukur menggunakan SSA

3.3.2.2 Penentuan pengaruh waktu kontak terhadap jumlah logam yang teradsorpsi pada pH optimum

100 mL larutan limbah 100 ppm dengan pH larutan diatur pada kondisi optimum hasil dari metode sebelumnya dengan menggunakan HNO₃ 0,1 M dan NaOH 0,1 M. Kemudian ditambahkan 0,02 gram butiran

kitosan dan dikocok dengan menggunakan *shaker* pada kecepatan 100 rpm selama 6 jam. Setelah itu larutan diambil sebanyak 5 mL pada waktu tertentu ($x = 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360$) dikondisikan pada pH 7 dan ditambahkan pelarut hingga volume 25mL. Larutan tersebut diukur menggunakan SSA.

3.3.2.3 Penentuan pengaruh konsentrasi air limbah logam yang terekstraksi pada pH dan waktu kontak optimum

100 mL larutan limbah dengan berbagai konsentrasi (50, 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm) dengan pH larutan diatur pada kondisi optimum hasil dari metode sebelumnya dengan menggunakan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M. Kemudian ditambahkan 0,02 gram butiran kitosan dan dikocok dengan menggunakan *shaker* pada kecepatan 100 rpm selama waktu kontak optimum. Setelah itu, larutan diambil sebanyak 5 mL dikondisikan pada pH 7 dan ditambahkan pelarut hingga volume 25mL. Larutan tersebut diukur menggunakan SSA.

4.4.3 Karakterisasi kitosan *beads*

4.4.4.1 SEM

Morfologi butiran kitosan pada kondisi optimum diketahui dengan pengamatan langsung dengan menggunakan SEM. Butiran kitosan variasi optimum yang akan dikarakterisasi direkatkan dalam suatu kaca preparat dengan menggunakan perekat ganda dan kemudian dipreparasi dan dilapisi dengan logam emas dalam kondisi vakum. Selanjutnya sampel dimasukkan ke dalam instrumen lalu diatur dan difoto dengan perbesaran tertentu.

4.4.4.2 FTIR

Karakterisasi kitosan makropori dengan menggunakan spektroskopi inframerah (FT-IR) dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi pada tiap-tiap proses pembuatan butiran kitosan. Butiran kitosan, kitosan dengan penambahan TPP dan kitosan tanpa dimodifikasi masing-masing dicampurkan dengan KBr dan ditumbuk hingga halus, dan kemudian diletakkan pada sebuah

cetakan untuk dibuat pellet. Karakterisasi terhadap kepingan sampel dilakukan dengan spektrometer FT-IR Varian.

4.4.4.3 Jumlah logam berat yang teradsorpsi

Untuk setiap tahapan optimasi maka akan dihitung jumlah logam berat yang teradsorpsi (Q) melalui perhitungan :

$$Q = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m} \quad 4.1$$

Dimana C_o adalah konsentrasi awal logam, C_e adalah konsentrasi logam setelah proses ekstraksi, V adalah volume logam dan m adalah massa adsorben.

Besar sampel penelitian dihitung berdasarkan rancangan acak lengkap dimana secara sederhana dirumuskan :

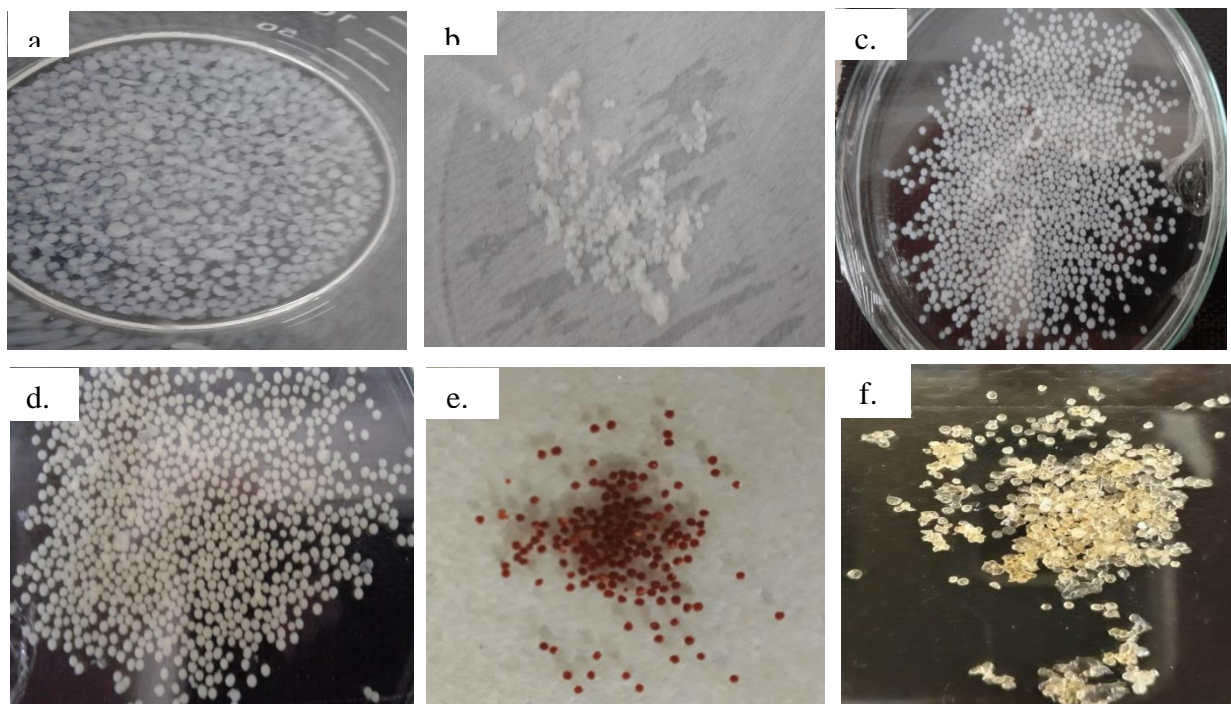
$$(t-1)(r-1) > 15$$

Dimana t adalah banyaknya kelompok perlakuan dan r adalah jumlah replikasi. Selanjutnya, untuk mengetahui pengaruh dari perlakuan terhadap besarnya konsentrasi logam yang terserap maka akan diuji dengan uji statistik **One Way Anova** dan Uji BNT pada masing-masing variasi perlakuan.

BAB IV

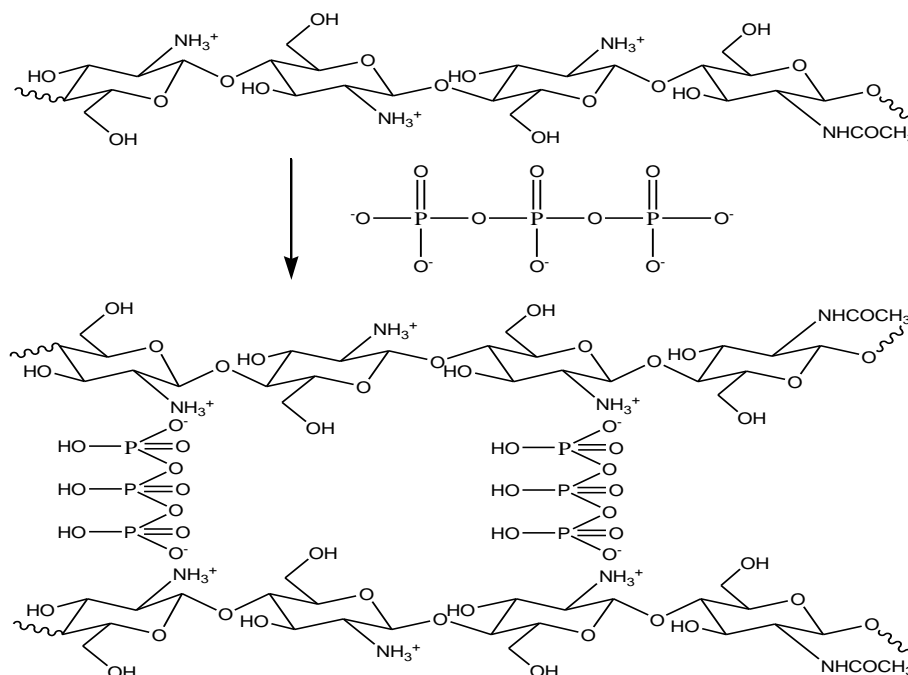
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan butiran kitosan diawali beberapa tahapan pembuatan yaitu pertama kitosan yang telah dilarutkan dalam asam asetat dimasukkan ke dalam syringe, kemudian ditetaskan ke dalam larutan TPP sehingga terbentuklah butiran. Selanjutnya butiran yang didapatkan, disaring dan ditambahkan dalam larutan ECH (1%, 2,5% dan 5%) untuk proses ikatan silang dan di oven selama 2 jam pada suhu 50-60°C. Untuk pengikat silang glutaraldehid (GLA), setelah terbentuk butiran maka langsung dimasukkan ke dalam larutan GLA 2,5% dan direndam selama 24 jam dan terdapat perubahan beads menjadi kekuningan dan lama kelamaan menjadi coklat. Setelah dilakukan proses pengikatan silang baik dengan ECH maupun GLA, butiran kitosan disaring dan dicuci menggunakan aquades dan dikeringkan pada suhu kamar. Proses pembuatan ini dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6. Proses pembuatan butiran kitosan terikatsilang
(a. larutan kitosan menjadi butiran dalam larutan TPP, b. butiran kitosan setelah disaring setelah perendaman dalam TPP selama 3 jam, c. butiran kitosan dalam ECH, d. butiran kitosan dalam GLA, e. butiran kitosan dengan pengikat silang GLA setelah dikeringkan, f. butiran kitosan dengan pengikat silang GLA setelah dikeringkan)

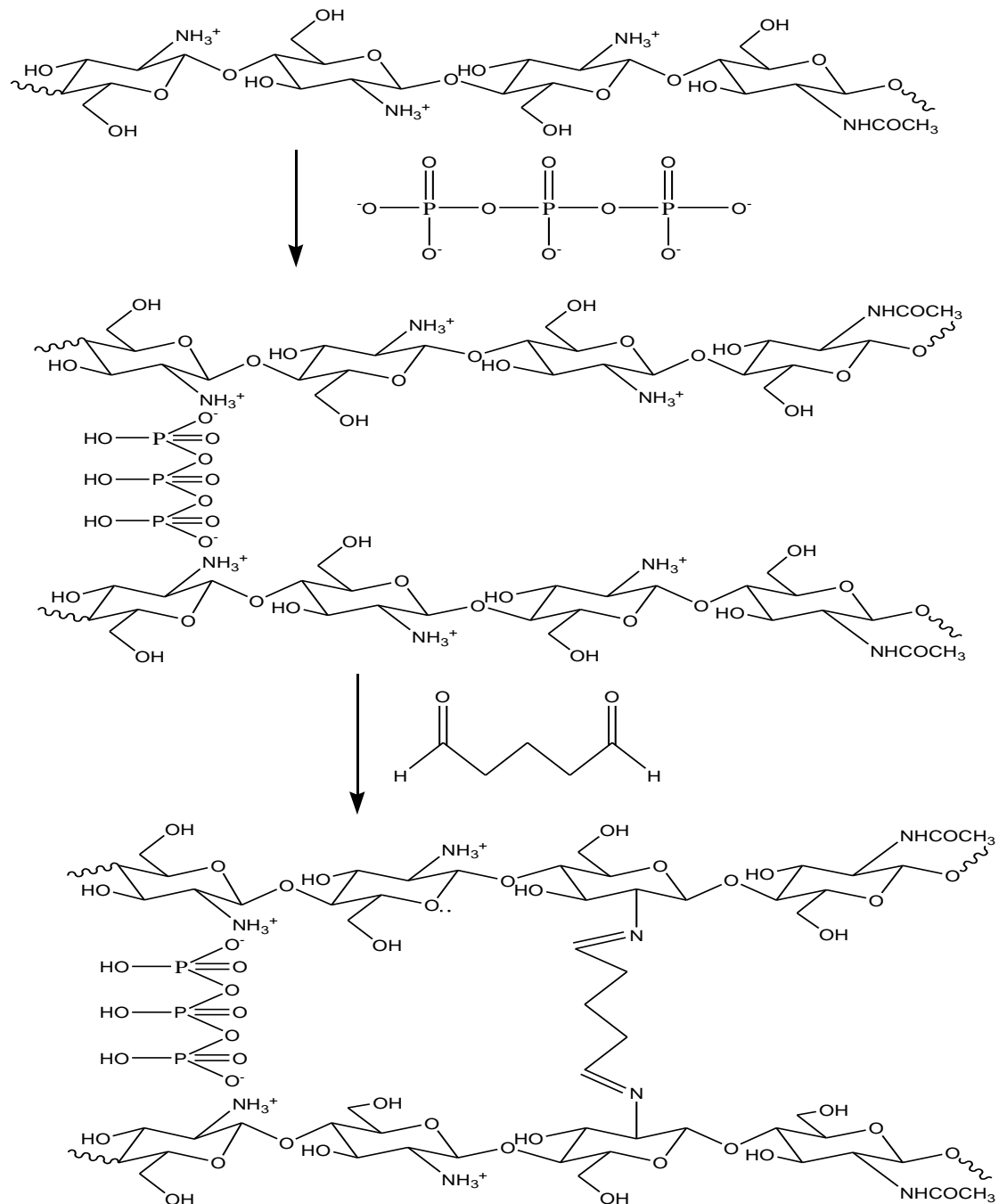
Kitosan sebagai adsorben perlu dimodifikasi sebelum digunakan yaitu dengan penambahan *crosslinker* seperti Glutaraldehyde (GLA) ataupun epiklorohydrin (ECH) agar lebih stabil dalam asam dan selain itu, kitosan secara fisik akan dibuat dalam bentuk butiran dengan mereaksikan dengan Tripolyphosphat(TPP). Kitosan perlu dilarutkan terlebih dahulu dengan asam asetat 5% kemudian dibuat menjadi butiran dengan meneteskannya pada larutan TPP 1% selanjutnya dibiarkan selama 3 jam. Reaksi yang terjadi antara kitosan dengan TPP adalah sebagai berikut:



Gambar 7. Reaksi Kitosan dengan TPP

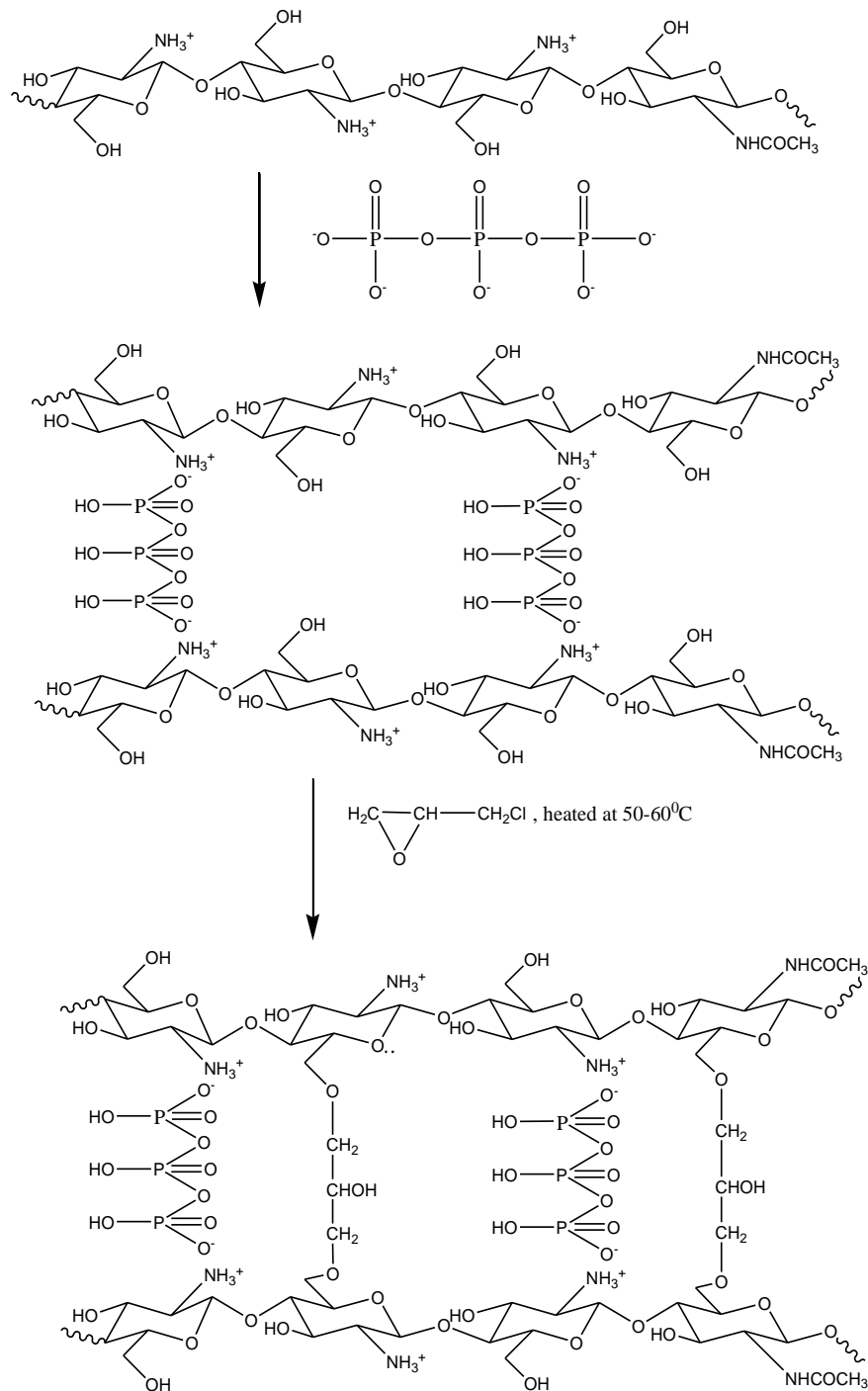
Melalui reaksi di atas diketahui bahwa reaksi antara kitosan dengan TPP terjadi secara kimia dimana tidak terjadi ikatan kimia hanya berupa ikatan elektrostatis. Namun, dapat saat larutan kitosan ditetaskan ke dalam larutan TPP maka akan langsung terbentuk butiran-butiran seperti yang telah ditunjukkan dalam gambar 6 (a) dan (b). Konsentrasi TPP dan lama perendaman dalam kitosan akan menentukan kekerasan dari butiran kitosan dan saat proses pengeringan maka butiran dapat dipertahankan. Pada penelitian ini dipilih konsentrasi TPP 1% dengan lama perendaman 3 jam dengan pertimbangan akan mempermudah proses pengkonsentrasian dan pengayaan logam sebab jika terlalu lama dengan konsentrasi TPP terlalu tinggi maka butiran kitosan akan kaku sehingga mempersulit baik proses adsorpsi maupun desorpsi logam ke dan dari butiran kitosan.

Butiran kitosan yang telah terbentuk selanjutnya akan direaksikan dengan 2 agen pengikat silang yang berbeda. Agen pengikat silang yang digunakan adalah Glutaraldehyde (GLA). Proses pengikatan silang tidak memerlukan pemanasan hanya direndam selama 24 jam. Setelah 24 jam, Butiran kitosan menjadi lebih kecoklatan (gambar 6 e). Reaksi yang terjadi antara butiran kitosan dengan GLA ditunjukkan pada gambar 8.



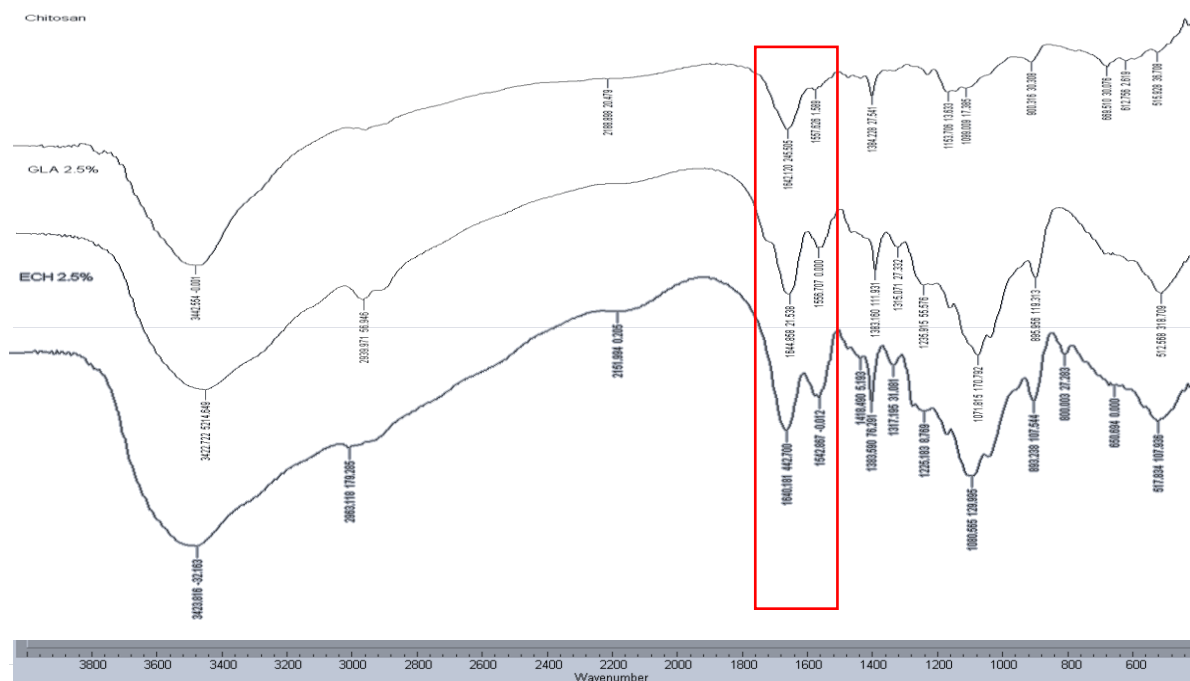
Gambar 8. Reaksi Butiran Kitosan dengan Glutaralhid (GLA)

Berbeda dengan glutaraldehid yang terikat pada gugus amina (NH_2), ECH berikatan dengan gugus hidroksil (OH). Selain itu, waktu untuk pengikatan silang dilakukan lebih cepat yaitu selama 2 jam tetapi membutuhkan pemanasan pada suhu 50-60°C. Reaksi antara Kitosan dengan ECH ditunjukkan pada gambar 9.



Gambar 9 Reaksi Butiran Kitosan dengan ECH

Jika dilihat dari gambar tersebut maka menunjukkan bahwa setelah kering (gambar 6 e. dan f.), butiran dengan pengikat silang GLA berbentuk bulat sempurna sedangkan untuk kitosan dengan pengikat silang ECH butirannya tidak sempurna bahkan cenderung pecah menjadi *flake* atau serpihan. Jika melihat dari proses pengikat silang yang lebih lama pada GLA (24 jam) dibandingkan dengan ECH mempengaruhi bentuk setelah kering. Selain itu, jika semakin banyak yang bereaksi dengan gugus amina dari kitosan maka akan keras butiran kitosan yang terbentuk. Setelah proses pengeringan, air yang terperangkap dalam butiran kitosan akan hilang sehingga jika proses pengikatan silang tidak maksimal maka bentuk butiran tidak dapat dipertahankan. Sehingga dapat menjadi pertimbangan dalam pembuatan selanjutnya, khususnya untuk butiran kitosan ECH perlu untuk ditambahkan lama waktu perendaman dalam TPP mengingat prosedur pengikatan silang dengan ECH dengan pemanasan pada suhu 50-60°C telah cukup umum dilakukan dan tidak terdapat jurnal yang memvariasi prosedur tersebut. Untuk mengkonfirmasi proses pembuatan tersebut, dilakukan analisa untuk dengan menggunakan spektroskopi inframerah untuk melihat proses perubahan ikatan atau penambahan gugus fungsi.



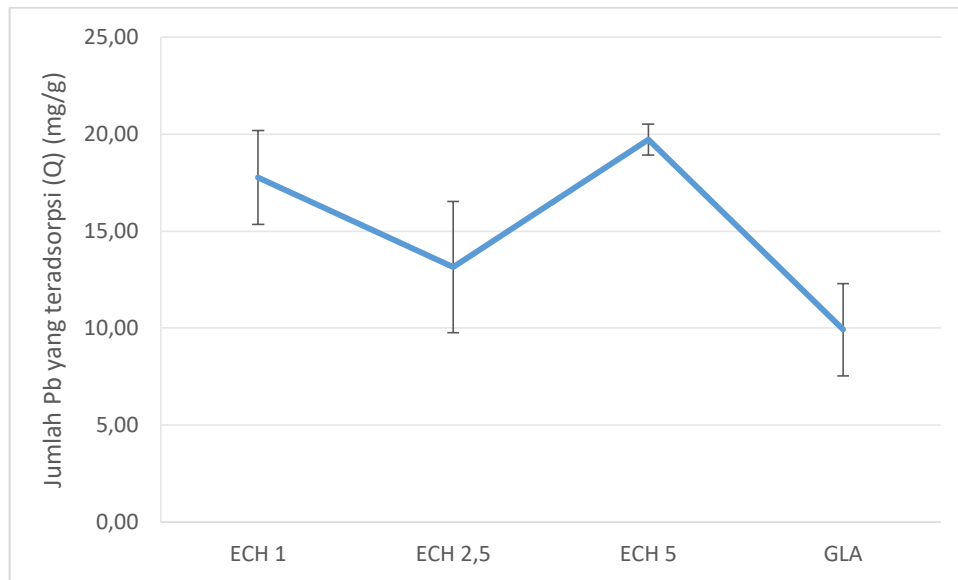
Gambar 10 Spektra Infra Merah dari kitosan, Butiran kitosan-GLA dan Butiran Kitosan dengan ECH

Berdasarkan reaksi yang telah ditunjukkan pada gambar 7, 8 dan 9 maka terjadi penambahan gugus fungsi yang nampak juga dari spektra IR. Adanya serapan pada daerah sekitar 1640 cm^{-1} dan 1540 cm^{-1} menunjukkan keberadaan dari TPP. Namun, secara umum tidak terdapat perbedaan dari butiran kitosan dengan pengikat silang ECH dan GLA. Pembentukan gugus imine pada butiran kitosan dengan pengikat silang GLA muncul di daerah yang sama dengan gugus $\text{P}=\text{O}$ dari TPP dan sedangkan butiran kitosan dengan pengikat silang ECH tidak terdapat gugus fungsi yang spesifik yang berbeda dari kitosan tetapi secara nyata telah terdapat perbedaan dari butiran kitosan awal yang menjadi butiran serta munculnya perubahan warna butiran pada butiran kitosan GLA menunjukkan proses pengikatan silang berjalan seperti yang diharapkan.

Proses ekstraksi logam untuk pengayaan logam pada limbah akan ditentukan semakin banyaknya proses adsorpsi logam ke dalam butiran kitosan. Oleh karena itu perlu dilakukan proses optimasi adsorpsi sebelum dilakukan proses desorpsi. Langkah optimasi proses adsorpsi dilakukan mengujicobakan kitosan beads yang telah dibuat pada larutan logam buatan (larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) dengan metode *Batch* yaitu dengan menambahkan sejumlah butiran kitosan ke dalam larutan PbNO_3 kemudian dikocok menggunakan *shaker* dengan kecepatan 100 rpm. Dengan membandingkan konsentrasi Pb sebelum dan sesudah proses adsorpsi maka metode adsorpsi yang memiliki selisih terbesar atau jumlah logam yang terserap (Q) adalah metode adsorpsi yang terbaik. Optimasi pertama adalah dengan membandingkan agen pengikat silang. Telah dibuat butiran kitosan dengan GLA (2,5%) dan ECH (1%, 2,5% dan 5%) dan telah dilakukan proses optimasi sehingga didapatkan data yang seperti pada gambar 11.

Dari gambar 11 menunjukkan pengaruh jumlah Pb yang teradsorpsi pada butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH maupun GLA. Angka yang ditunjukkan setelah ECH mewakili konsentrasi ECH yang digunakan dalam proses pembuatan butiran kitosan. Metode penambahan ECH ke dalam kitosan dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu dengan penambahan ECH pekat ke dalam kitosan seperti yang dilakukan oleh Chen, *et al* (2008) dan Laus, *et al* (2010) atau dilarutkan dalam larutan basa (NaOH) seperti oleh Chiou dan Li (2003) dan Obeid, *et al* (2013). Namun, kedua cara tersebut tidak dapat dilakukan karena ingin menjaga agar TPP tetap terikat pada gugus NH_2

kitosan. Mengingat kelarutan ECH yang rendah dalam air (6,6% pada suhu 20⁰C) maka variasi konsentrasi ECH yang dapat digunakan dalam pembuatan butiran kitosan terbatas pada 1%, 2,5% dan 5%. Untuk GLA, konsentrasi yang digunakan adalah 2,5%.



Gambar 11. Pengaruh Agen Pengikat Silang dan konsentrasinya

Pada gambar 11 menunjukkan bahwa dengan menggunakan agen pengikat silang ECH didapatkan jumlah logam Pb yang terserap lebih banyak dibandingkan dengan GLA dan yang paling tertinggi adalah butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH 5%. Hal tersebut ditinjau dari besarnya jumlah Pb yang teradsorpsi dan jika dilihat dari simpangan deviasinya maka didapatkan yang paling terkecil dari 6 kali ulangan pengukuran walaupun jika dilihat dari uji BNT (*fisherMethod*) ECH 5 dan 1 tidak berbeda nyata dengan derajat kesalahan 5%. Dalam proses transformasi atau pembuatan dibutuhkan konsistensi perlakuan serta kondisi. Oleh karena itu, besarnya simpangan baku sangatlah penting. Selain itu, menurut uji *One Way ANOVA* menunjukkan bahwa memang ada pengaruh dari agen pengikat silang dari pembuatan butiran kitosan terhadap jumlah logam Pb yang teradsorpsi (Q) ($F_{hitung} = 20,02 > F_{tabel} (13,75)$). Maka dari proses optimasi ini dapat disimpulkan bahwa kekakuan butiran kitosan yang muncul diakibatkan dari reaksi antara gugus amina dengan agen pengikat silang harus dikontrol dengan baik sehingga perlu dicoba untuk mengurangi waktu pengikatan silang pada GLA menjadi kurang dari 24 jam selain itu untuk ECH perlu ditambahkan konsentrasi TPP

atau lama perendaman dalam TPP agar butiran kitosan tetap terjaga. Walaupun begitu butiran kitosan dengan pengikat silang ECH 5% dapat diteruskan untuk dioptimasi lebih lanjut seperti pengaruh pH, pengaruh waktu kontak, pengaruh konsentrasi logam, proses desorpsi, karakterisasi SEM serta aplikasi langsung pada limbah laboratorium.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. Terdapat perbedaan pada butiran kitosan yang dibuat menggunakan agen pengikat silang ECH dan GLA, dimana butiran kitosan GLA menjadi berwarna kecoklatan dan ECH lebih mudah pecah menjadi *flake*
2. Spektra IR tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan untuk butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH maupun GLA
3. Butiran kitosan ECH 5% memiliki tingkat adsorpsi logam Pb lebih tinggi jika dibandingkan dengan butiran kitosan ECH 1% , ECH 2,5% serta GLA

5.2 Saran

perlu dicoba untuk mengurangi waktu pengikatan silang pada GLA menjadi kurang dari 24 jam selain itu untuk ECH perlu ditambahkan konsentrasi TPP atau lama perendaman dalam TPP agar butiran kitosan tetap terjaga dan diteruskan untuk dioptimasi lebih lanjut kinerja butiran kitosan ECH 5% seperti pengaruh pH, pengaruh waktu kontak, pengaruh konsentrasi logam, proses desorpsi, karakterisasi SEM serta aplikasi langsung pada limbah laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- Bhatnagar, Amit, dan Mika Sillanpää, 2009, **Applications of Chitin- and Chitosan-Derivatives for The Detoxification of Water and Wastewater -A Short Review**, *Advances in Colloid and Interface Science* 152 p.26–38
- Bhumkar, Devika R. and Varsha B. Pokharkar, 2006, **Studies on Effect of pH on Cross-linking of Chitosan with Sodium Tripolyphosphate: A Technical Note**, *AAPS Pharmacy Science Technology*; 7 (2) Article 50
- Chen, Arh-Hwang, Sheng-Chang Liu, Chia-Yuan Chen, Chia-Yun Chen, 2008, **Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous Solution on The Crosslinked Chitosan With Epiklorohidrin**, *Journal of Hazardous Materials* 154 p.184–191
- Chen, Arh-Hwang , Yao-Yi Huang, 2010, **Adsorption of Remazol Black 5 from Aqueous Solution by The Template Crosslinked-Chitosans**, *Journal of Hazardous Materials* 177 p. 668–675
- Chen, Changfeng, Li Liu, Tao Huang, Qiong Wang, Yue'e Fang, 2013, **Bubble Template Fabrication of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Sponges for Wound Dressing Applications**, *International Journal of Biological Macromolecules* 62 p.188– 193
- Cheung, W.H., Y.S. Szeto and G. McKay, 2007, **Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption onto Chitosan**, *Bioresource Technology* 98 p.2897–2904
- Chiou, M.S., dan H.Y. Li, 2003, **Adsorption Behavior of Reactive Dye in Aqueous Solution on Chemical Cross-Linked Chitosan Beads**, *Chemosphere* 50 p.1095–1105
- Crini, Grègorio, 2006, **Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review**, *Bioresource Technology* 97 p.1061–1085
- Crini, Grègorio, dan Pierre-Marie Badot, 2006, **Application of Chitosan, A Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal From Aqueous Solutions by Adsorption**

Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature, Progress in Polymer Science 33 p.399–447

Dotto, G.L., L.Buriol dan L.A.A Pinto., 2014, **Diffusional Mass Transfer Model for The Adsorption of Food Dyes on Chitosan Films**. Chemical. Engineering Research and Design (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>

Ghaee, A., M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Zarghan., 2012, **Adsorption copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study**, Appl. Surf. Sci., 258:7732-7743.

Gong R, Ding Y, Li M, Yang C, Liu H & Sun Y, 2005, **Utilization of Powdered Peanut Hull as Biosorben for Removal of Anionics Dyes from Aqueous Solution**, Journal of dyes Pigment, 64, p.187

Gonçalves,V.L., M.C.M. Laranjeira, V.T. Fávere, R.C. Pedrosa, 2005, **Effect of Crosslinking Agents on Chitosan Microspheres in Controlled Release of Diclofenac Sodium**, Polimeros 15 p.6–12

Hosseini, Soraya, Moonis Ali Khan, Mohamad Rasool Malekbala, Willie Cheah, Thomas S.Y. Choong , 2011, **Carbon Coated Monolith, A Mesoporous Material for The Removal of MO from Aqueous Phase: Adsorption and Desorption Studies**, Chemical Engineering Journal 171 p.1124– 1131

Huang, Jian-Han, Ke-Long Huang, Su-Qin Liu, A-TingWang, Chen Yan, 2008, **Adsorption Of Rhodamine B and MO on A Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent in Aqueous Solution**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 330 p.55–61

Jialong Wang, Can Chen., 2014, **Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides**, Bioresource Technol.,160:129-141.

Kumar, Subodh, 2006, **Organic Chemistry: Spectroscopy of Organic Compounds**, http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_8282_250.pdf, diakses pada tanggal 20 April 2014

Laus, Rogério, Thiago G. Costa, Bruno Szpoganicz, Valfredo T. Fávere, 2010, **Adsorption and Desorption Of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions Using Chitosan Crosslinked with Epiklorohidrin-Triphosphate as The Adsorbent**, Journal of Hazardous Materials 183 p. 233–241

Lee, Sung-Tao, Fwu-Long Mi, Yu-Ju Shen, Shin-Shing Shyu, 2001, **Equilibrium and Kinetic Studies of Copper(II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin**, Polymer 42 p.1879–1892

Madjid, Armeida DR., M Nitsae, Atikah, A Sabarudin, 2015, **Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat pada Kitosan Beads untuk Adsorpsi Methyl Orange**, Jurnal MIPA 38 (2) (2015) :144-149

Mardila, Vita T, Akhmad Sabarudin, dan Barlah Rumhayati, 2014, **Pembuatan Kitosan Makropori Menggunakan Epichlorohydrin Sebagai Cross-linker dan Aplikasinya Terhadap Adsorpsi Methyl Orange**, Kimia Student Journal, Vol. 1, No. 2, Pp. 182-188

Mi, Fwu-Long, Shin-Shing Shyu, Chin-Ta Chen, Juin-Yih Lai, 2002, **Adsorption of Indomethacin onto Chemically Modified Chitosan Beads**, Polymer 43 p.757-765

Nitsae, Merpiseldin, Armeida D R Madjid, Akhmad Sabarudin, Lukman Hakim, 2016, **Pengaruh Tripolifosfat dan Etilen Glikol Diglisidil Eter pada Pembuatan Kitosan Beads untuk Adsorpsi Cr(VI)**, Natural B, Vol 3 No 3

Ngah, W.S. Wan, C.S. Endud, R. Mayanar, 2002 , **Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution onto Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads**, Reactive & Functional Polymers 50 p.181–190

Ngah, W.S. Wan, S. Ab. Ghani, L. L. Hoon, 2002, **Comparative Adsorption of Lead(II) on Flake and Bead-types of Chitosan**, Journal of the Chinese Chemical Society, 49, p.625-628

Ngah, W.S.Wan, dan S. Fatinathan, 2010, **Adsorption Characterization of Pb(II) and Cu(II) Ions onto Chitosan-Tripolyphosphate Beads: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies**, Journal of Environmental Management 91 p.958–969

Obeid, Layaly , Agnès Bée, Delphine Talbot , Soukeina Ben Jaafar , Vincent Dupuis, Sébastien Abramson, Valérie Cabuil, Mathias Welschbillig, 2013, **Chitosan/Maghemite Composite: A Magsorbent for The Adsorption of MO**, Journal of Colloid and Interface Science 410 p.52–58

Poon, Louis, Lee D. Wilson, John V. Headley, 2014, **Chitosan-Glutaraldehyde Copolymers and Their Sorption Properties**, Carbohydrate Polymers 109 p.92–101

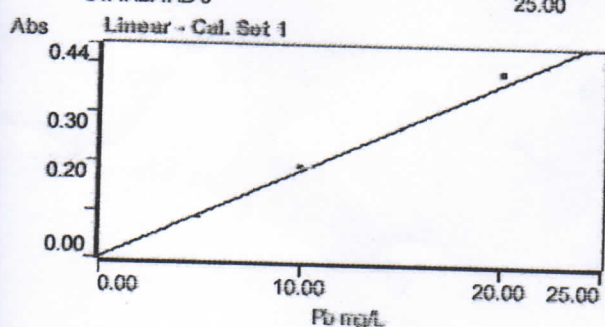
Saha, T.K., Bhoumik, N.C., Karmaker, S., Ahmed, M.G., Ichikawa, H., Fukumori, Y., 2010. **Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution**. J. Water Resour. Prot. 2, p.898–906.

LAB. KIMIA INSTRUMENT UIN MALIKI MALANG

Analyst Moh. Taufiq
 Date Started 7:40 AM 7/13/2017
 Worksheet Bu Armeida
 Comment
 Methods Pb
 Computer name UIN
 Serial Number: EL07103453

Method: Pb (Flame)

Sample ID	Conc mg/L	Mean Abs
CAL ZERO	0.00	0.0002
STANDARD 1	5.00	0.0833
STANDARD 2	10.00	0.1903
STANDARD 3	15.00m	0.2745
STANDARD 4	20.00m	0.3853
STANDARD 5	25.00	0.4387



Curve Fit = Linear
 Characteristic Conc = 0.17 mg/L
 r = 0.9971
 Calculated Conc = -0.07 4.51 10.39 15.02 21.11 24.04
 Residuals = 0.07 0.49 -0.39 -0.02 -1.11 0.98

$$\text{Abs} = 0.01819 \times C + 0.00133$$

ECH11	10.34	0.1894
ECH12	10.38	0.1901
ECH13	11.27	0.2084
ECH14	14.24	0.2604
ECH15	10.07	0.1845
ECH16	8.40	0.1542
ECH2,5 1	17.81	0.3252
ECH2,5 2	12.13	0.2221
ECH2,5 3	15.59	0.2849
ECH2,5 4	10.55	0.1932
ECH2,5 5	14.56	0.2663
ECH2,5 6	16.30	0.2978
ECH5 1	8.87	0.1628
ECH5 2	9.49	0.1739
ECH5 3	10.04	0.1840
ECH5 4	8.59	0.1576
ECH5 5	6.65	0.1586
ECH5 6	9.29	0.1704
GLA 1	18.40	0.3360
GLA 2	18.33	0.3347
GLA 3	13.32	0.2437

GLA 4	17.90	0.3209
GLA 5	17.15	0.3133
GLA 6	17.20	0.3190

DATA MINITAB ANALISA DATA

One-way ANOVA: Q versus pembuatan

Source	DF	SS	MS	F	P
pembuatan	3	354,47	118,16	20,02	0,000
Error	20	118,03	5,90		
Total	23	472,50			

S = 2,429 R-Sq = 75,02% R-Sq(adj) = 71,27%

Individual 99% CIs For Mean Based on
Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
1	6	17,771	2,420	(-----*-----)
2	6	13,138	3,382	(-----*-----)
3	6	19,713	0,798	(-----*-----)
4	6	9,921	2,382	(-----*-----)

8,0 12,0 16,0 20,0

Pooled StDev = 2,429

Grouping Information Using Fisher Method

pembuatan	N	Mean	Grouping
3	6	19,713	A
1	6	17,771	A
2	6	13,138	B
4	6	9,921	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Fisher 95% Individual Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of pembuatan

Simultaneous confidence level = 80,83%

pembuatan = 1 subtracted from:

pembuatan	Lower	Center	Upper	
2	-7,559	-4,633	-1,708	(---*---)
3	-0,984	1,942	4,867	(---*---)
4	-10,776	-7,850	-4,924	(---*---)

-7,0 0,0 7,0 14,0

pembuatan = 2 subtracted from:

pembuatan	Lower	Center	Upper	
3	3,649	6,575	9,501	(---*---)
4	-6,142	-3,217	-0,291	(---*---)

-7,0 0,0 7,0 14,0

pembuatan = 3 subtracted from:

pembuatan	Lower	Center	Upper	
4	-12,717	-9,792	-6,866	(---*---)

-7,0 0,0 7,0 14,0

Jadwal Seminar Progres Report Penelitian

EKSTRAKSI FASA PADAT MENGGUNAKAN BUTIRAN KITOSAN TERIKATSILANGKAN UNTUK PENGAYAAN LOGAM LIMBAH LABORATORIUM

Seminar Tahap I : PEMAPARAN PROSES PEMBUATAN BUTIRAN KITOSAN
TERIKATSILANGKAN

Hari/Tanggal : Kamis, 18 Mei 2017

Waktu	Kegiatan	Narasumber
09.00-11.00 WIB	Pemaparan Proses Pembuatan Butiran Kitosan Terikatsilangkan	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si

Seminar Tahap II : PEMAPARAN EKSTRAKSI FASA PADAT UNTUK PENGAYAAN
LOGAM

Hari/Tanggal : Selasa, 30 Mei 2017

Waktu	Kegiatan	Narasumber
08.30-10.30 WIB	Pemaparan Ekstraksi Fasa Padat Untuk Pengayaan Logam	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si

Seminar Tahap III : PEMBAHASAN OPTIMASI EKSTRAKSI FASA PADAT
MENGGUNAKAN BUTIRAN KITOSAN
TERIKATSILANGKAN UNTUK PENGAYAAN LOGAM
LIMBAH LABORATORIUM

Hari/Tanggal : Senin, 19 Juni 2017

Waktu	Kegiatan	Narasumber
08.00-10.00 WIB	Pembahasan Optimasi Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan Butiran Kitosan Terikatsilangkan Untuk Pengayaan Logam Limbah Laboratorium	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si

Ketua Peneliti

Armeida D R Madjid,S.Si.,M.Si

CURRICULUM VITAE

Ketua Peneliti

1. Nama : Armeida D R Madjid, SSi., M.Si
NIDT : 19890527 20160801 2 071
Pangkat/Gol. : Penata Muda Tk. I/IIIb
2. Tempat dan Tanggal Lahir : Malang, 27 Mei 1989
Jenis Kelamin : Perempuan
3. Program Studi : Kimia
Fakultas : Sains dan Teknologi
Perguruan Tinggi : UIN Maulana Malik Ibrahim Malang
No. Telp / Fax Kantor : (0341) 558933 / (0341) 558933
Alamat Kantor : Jl. Gajayana 50, Malang
Alamat Rumah : Griyashanta A 19 Malang 65142
Email : armeida.romalover@gmail.com
armeida.romalover@uin-malang.ac.id
No. Handphone : 081233402334/082143183579

5. Riwayat Pendidikan

Pendidikan Formal :

- 2013 – 2015** S2 Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang
2007 – 2011 S1 Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang
2004 – 2007 SMAN 3 Malang
2001 – 2004 MTsN Malang I
1995 – 2001 MIN Malang I

6. Pengalaman Penelitian:

- Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Selektif Ion Dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) berbasis Aliquat-366 Dichromate
- Pembuatan Kitosan Beads Menggunakan Tripolyfosfat dan Epiklorohidrin Sebagai Crosslinker Untuk Adsorpsi Methyl Orange

DAFTAR HADIR NARASUMBER
PROGRES REPORT PENELITIAN

Hari : Kamis
Tanggal : 18 Mei 2017
Jam : 09.00-11.00 WIB
Tempat : Gedung B Ruang 107

No	Nama	Judul Presentasi	Tandatangan
1.	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si	Pemaparan Proses Pembuatan Butiran Kitosan Terikatsilangkan	1. _____

Malang, 18 Mei 2017
Ketua Peneliti,

Armeida D R Madjid,S.Si.,M.Si
NIDN. 19890527 20160801 2 071

DAFTAR HADIR NARASUMBER
PROGRES REPORT PENELITIAN

Hari : Selasa
Tanggal : 30 Mei 2017
Jam : 08.30-10.30 WIB
Tempat : Gedung B Ruang 107

No	Nama	Judul Presentasi	Tandatangan
1.	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si	Pemaparan Ekstraksi Fasa Padat Untuk Pengayaan Logam	1. _____

Malang, 30 Mei 2017
Ketua Peneliti,

Armeida D R Madjid,S.Si.,M.Si
NIDN. 19890527 20160801 2 071

DAFTAR HADIR NARASUMBER
PROGRES REPORT PENELITIAN

Hari : Senin
Tanggal : 19 Juni 2017
Jam : 08.00-10.00 WIB
Tempat : Gedung B Ruang 105

No	Nama	Judul Presentasi	Tandatangan
1.	Armeida Dwi Ridhowati Madjid,S.Si.,M.Si	Pembahasan Optimasi Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan Butiran Kitosan Terikatsilangkan Untuk Pengayaan Logam Limbah Laboratorium	1. _____

Malang, 19 Juni 2017

Ketua Peneliti,

Armeida D R Madjid,S.Si.,M.Si
NIDN. 19890527 20160801 2 071

DOKUMENTASI



DOKUMENTASI



DOKUMENTASI

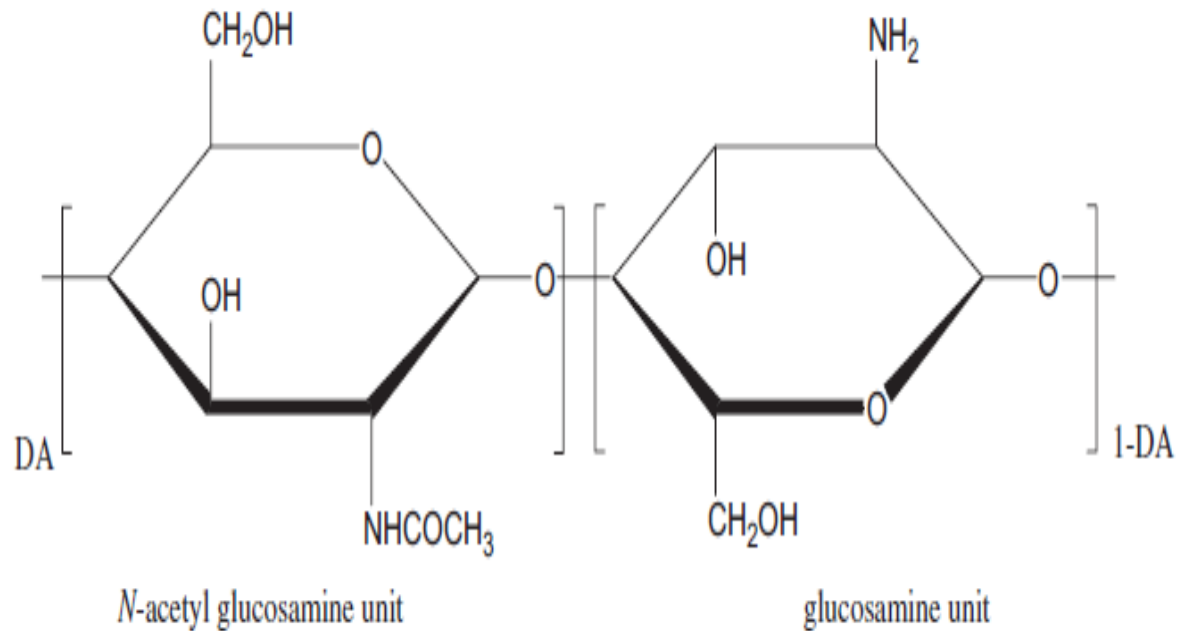




PEMBUATAN BUTIRAN KITOSAN TERIKATSILANGKAN

Armeida Dwi Ridhowati Madjid

KITOSAN



- Ditemukan oleh C.Rouget pada tahun 1958. Kitosan adalah hasil deasetilasi dari kitin yang banyak ditemukan pada kepiting, udang, dan cumi
- Terdiri atas glucosamine unit dan N acetylglucosamine unit
- pKa kitosan berkisar antara 5,5 – 6,5 bergantung pada derajat asetilasinya dan berat molekul yang tercakup antara $1-5 \times 10^5$ g/mol
- Sisi aktif dari kitosan berada pada gugus amina ($-\text{NH}_2$) dan gugus hidroksil ($-\text{OH}$)

MODIFIKASI KITOSAN

CROSSLINKER

MENINGKATKAN STABILITAS KIMIA

MENINGKATKAN KEMAMPUAN ADSORPSI

FISIKA

KIMIA

BUTIRAN

GRAFTING → penambahan gugus

COMPOSITE → penambahan polimer lain

CROSSLINKER → pengikat silang antara monomer yang sama

MODIFIKASI KITOSAN

BUTIRAN KITOSAN (BEADS)

TPP

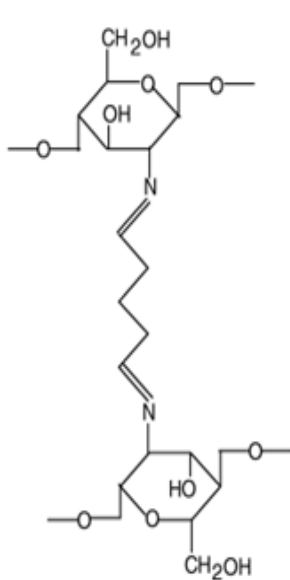
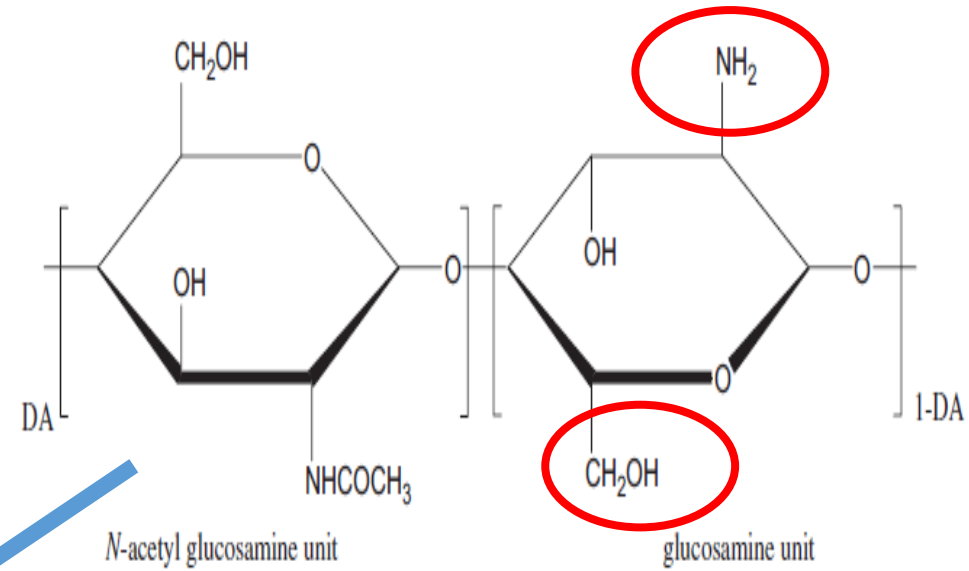
- struktur *beads* akan lebih rigid
- Pembuatan *beads* lebih cepat
- Menunjukkan kestabilan yang lebih baik dimana untuk kitosan *beads* TPP akan menyusut dan mengeras sedangkan kitosan *beads* NaOH dapat pecah kembali menjadi *flakes*

konsentrasi TPP, pH dan lama perendaman akan mempengaruhi kualitasnya

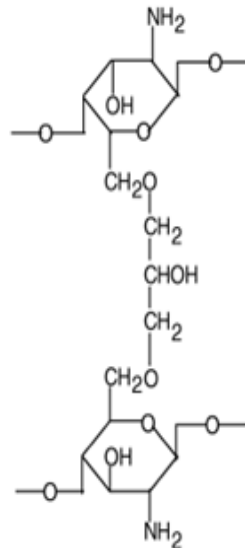
Agen pengikatsilang

CROSSLINKER

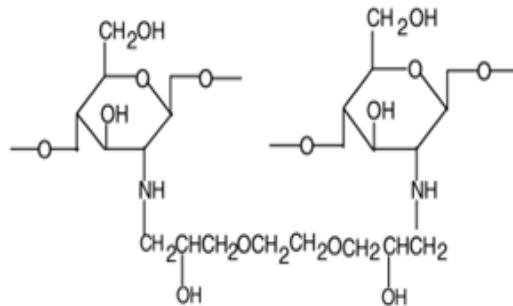
**Sisi
aktif**



A



B



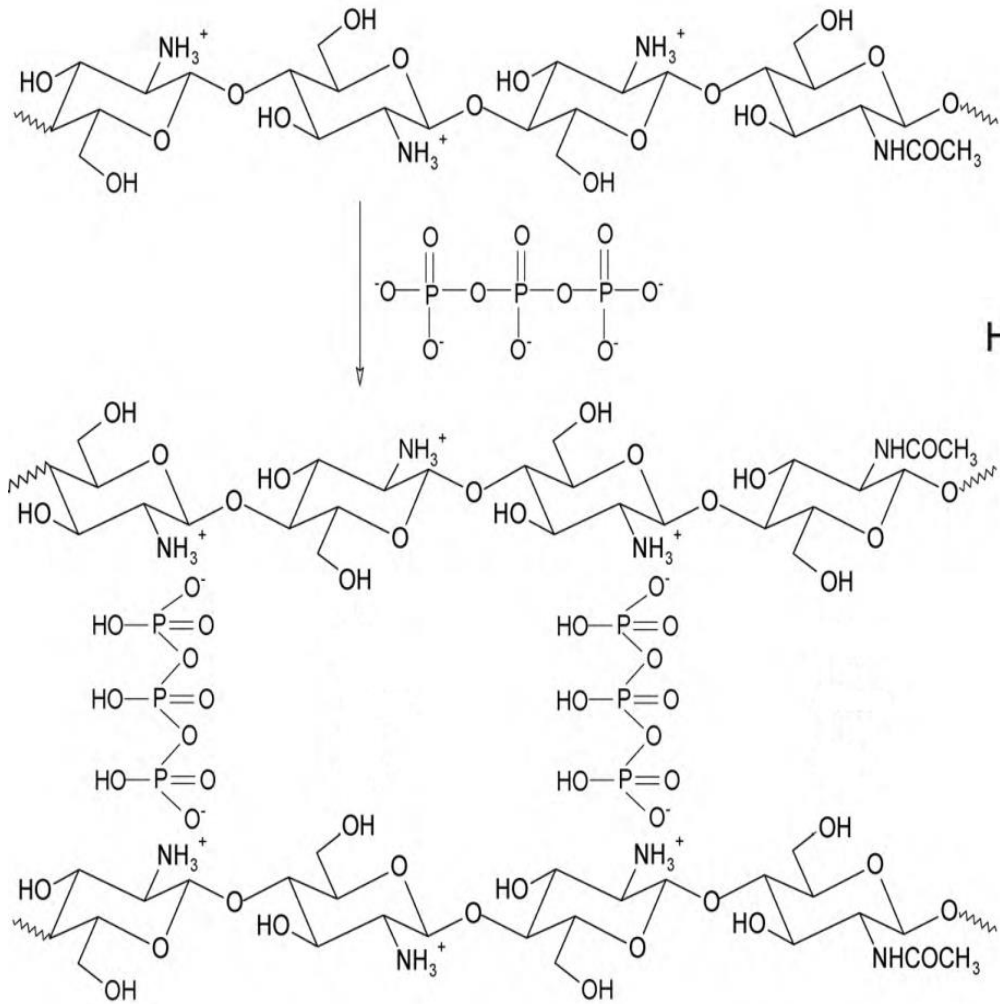
C

A → Glutaraldehyd(GA)

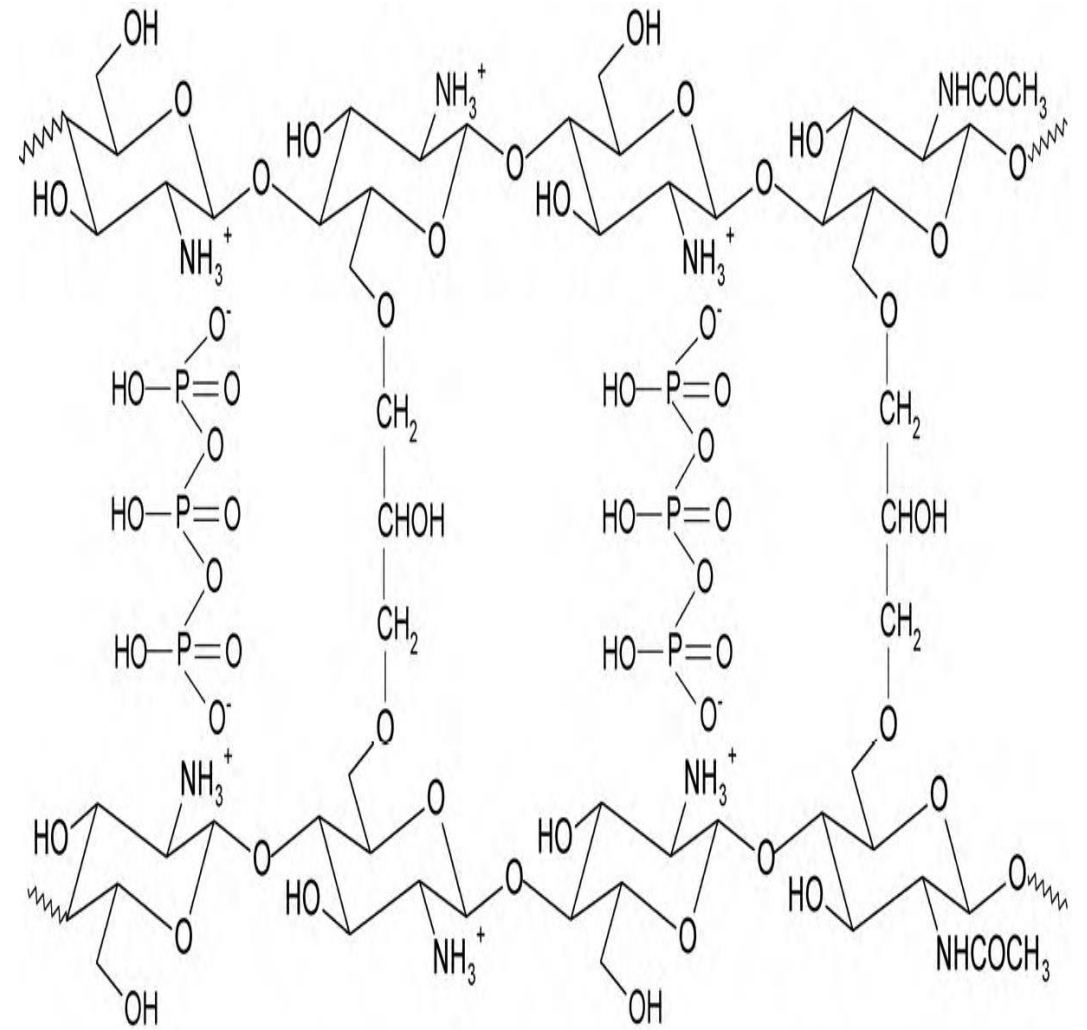
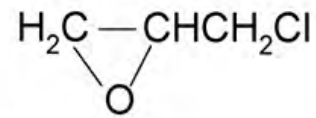
B → Epichlorohydrine(ECH)

C → Ethylene glycol diglycidyl ether (EDGE)

REAKSI

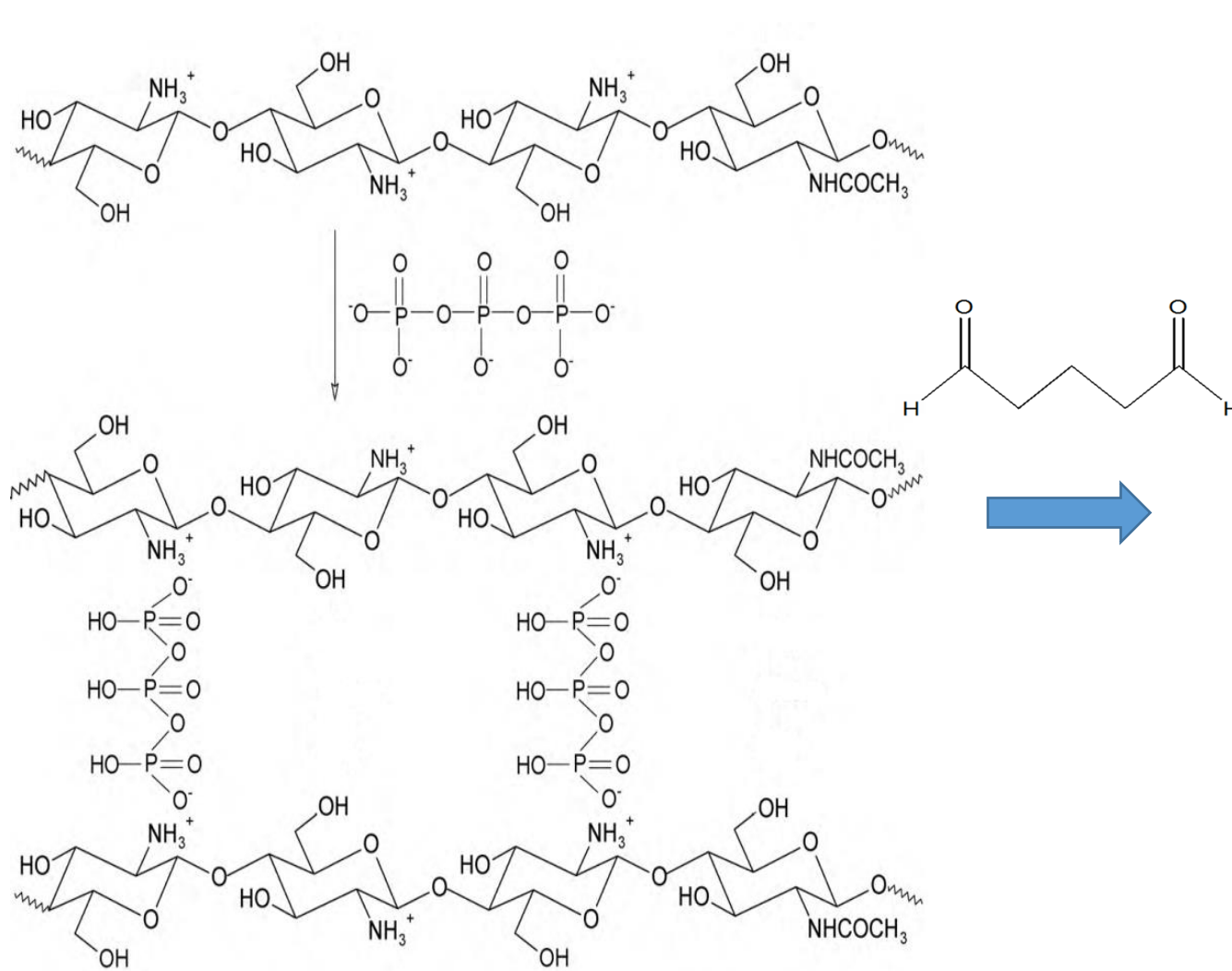


TPP - KITOSAN

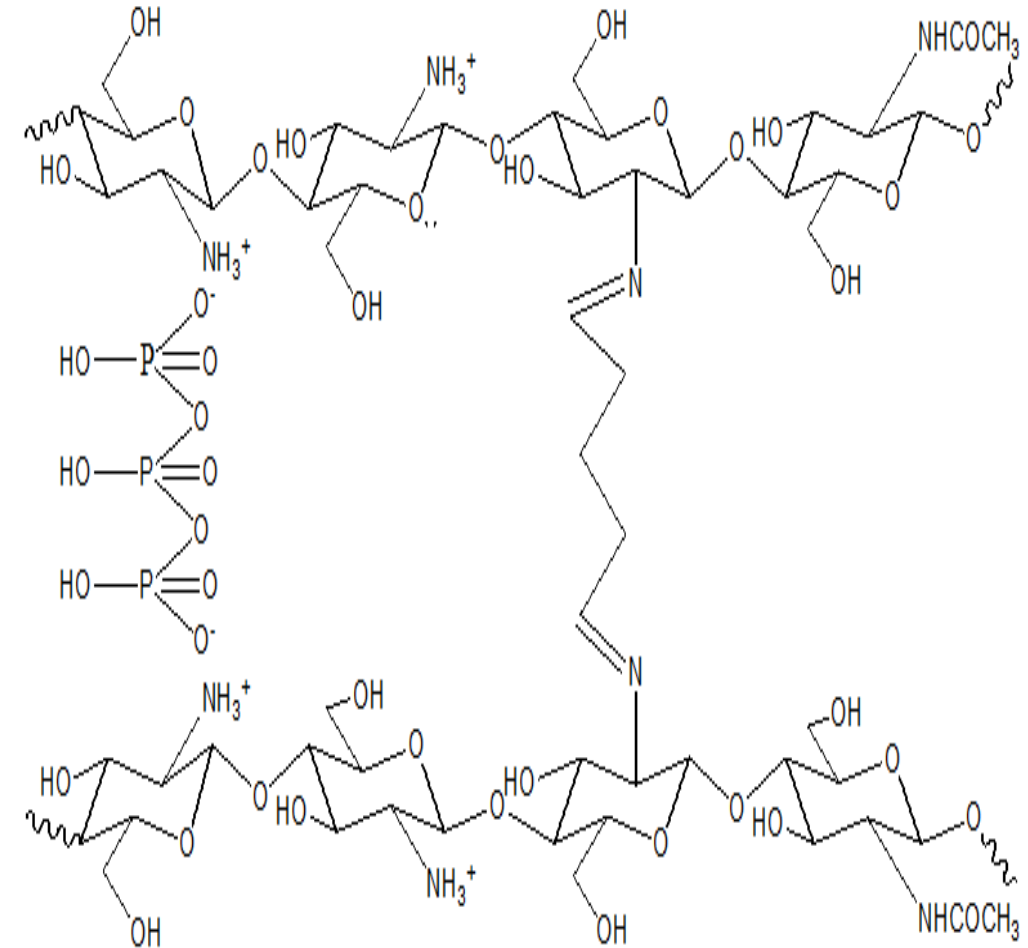


TPP -ECH- KITOSAN

REAKSI



TPP - KITOSAN



TPP -GLA- KITOSAN

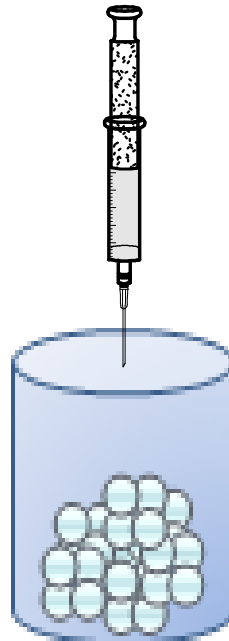
PROSEDUR KERJA

KITOSAN BEADS

KITOSAN

ASAM ASETAT

LARUTAN KITOSAN



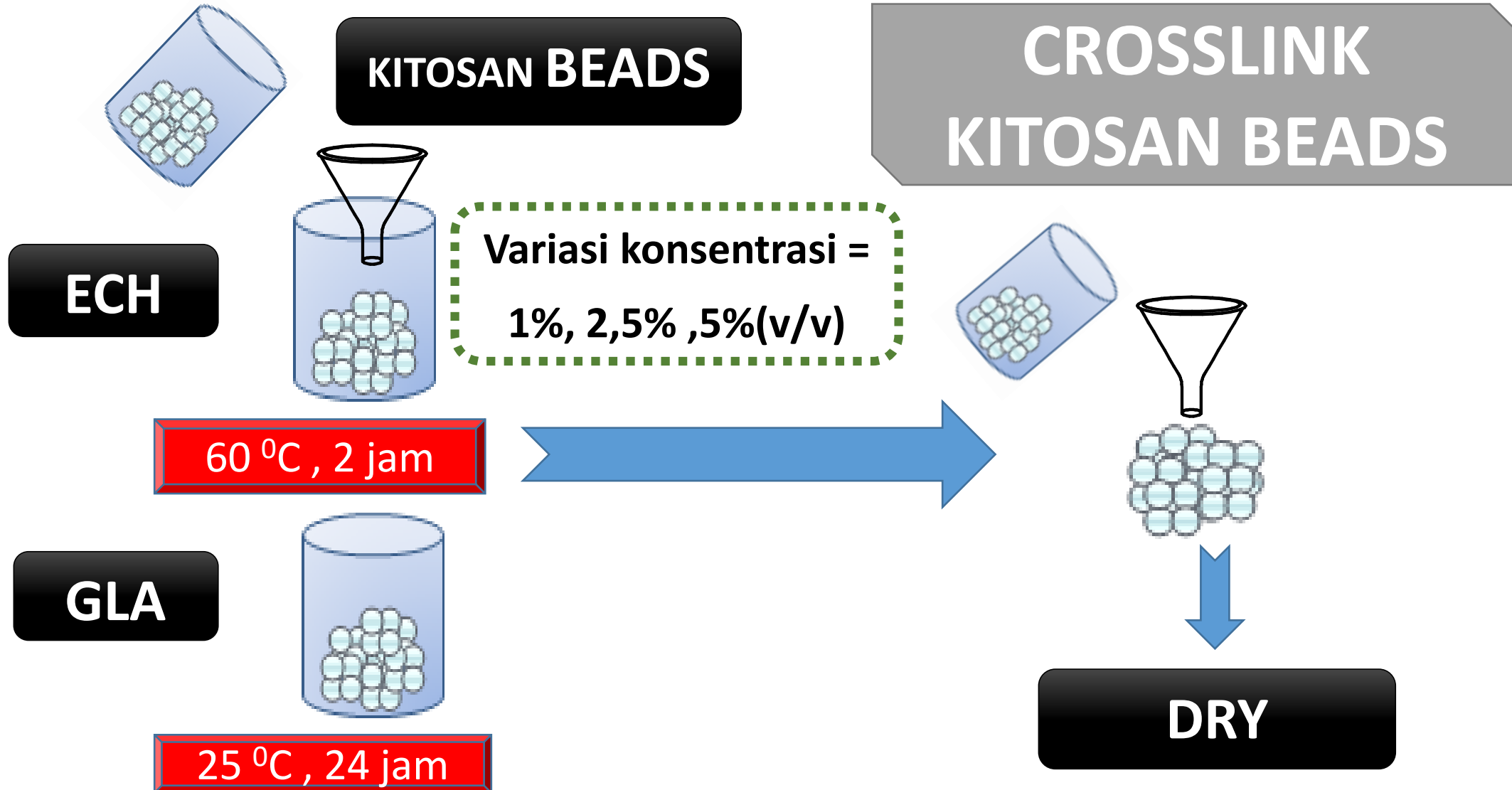
konsentrasi =

1% (w/v)

Lama perendaman =

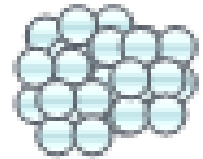
3jam

PROSEDUR KERJA



KARAKTERISASI

**CROSSLINK KITOSAN
BEADS**



GOLD PLATING

SEM

KBr

FTIR

KITOSAN

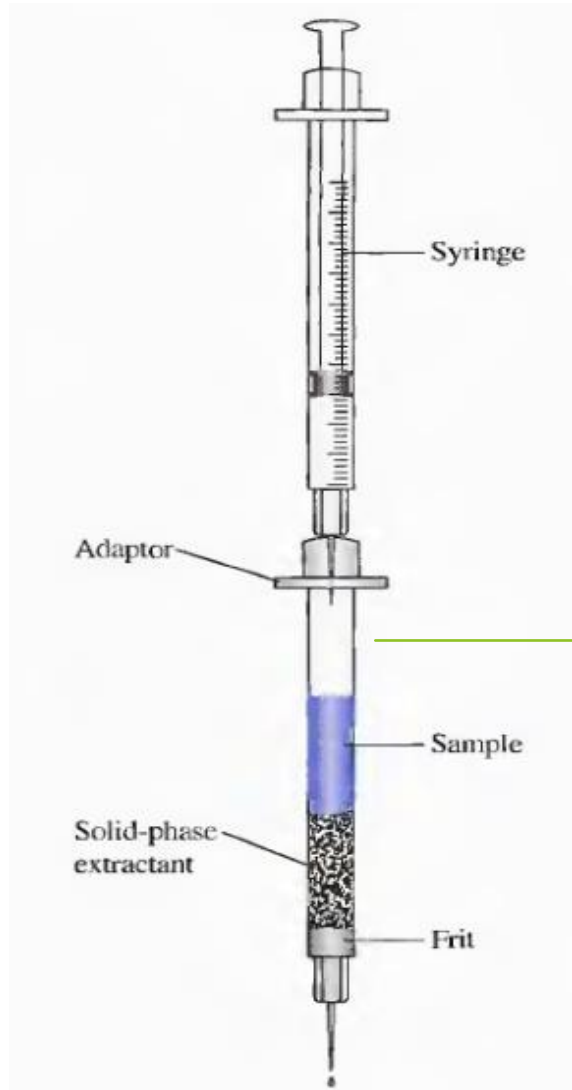


EKTRAKSI FASA PADAT UNTUK PENGAYAAN LOGAM

ARMEIDA DWI RIDHOWATI MADJID

At A Glance,,,

► Solid Phase Extraction



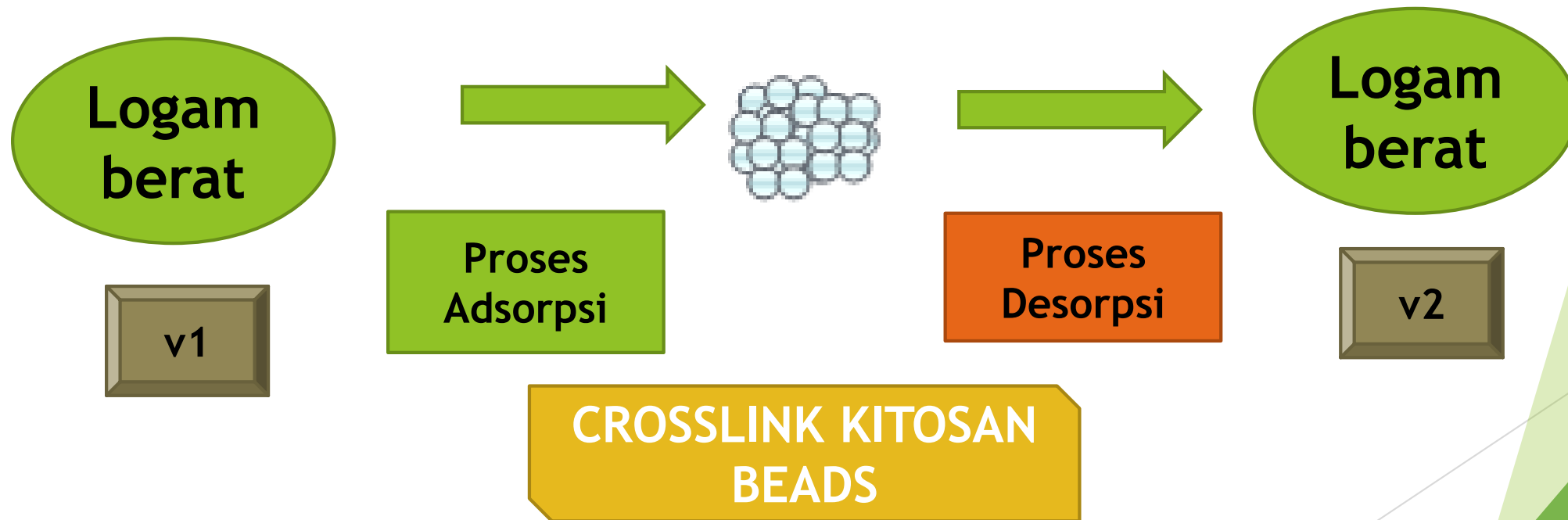
Octadecyl (C_{18}) Bonded Silica or
Octadecyl Silane (ODS)

For preconcentration /
enrichment to minimize
organic solvent and reduce
extracting time

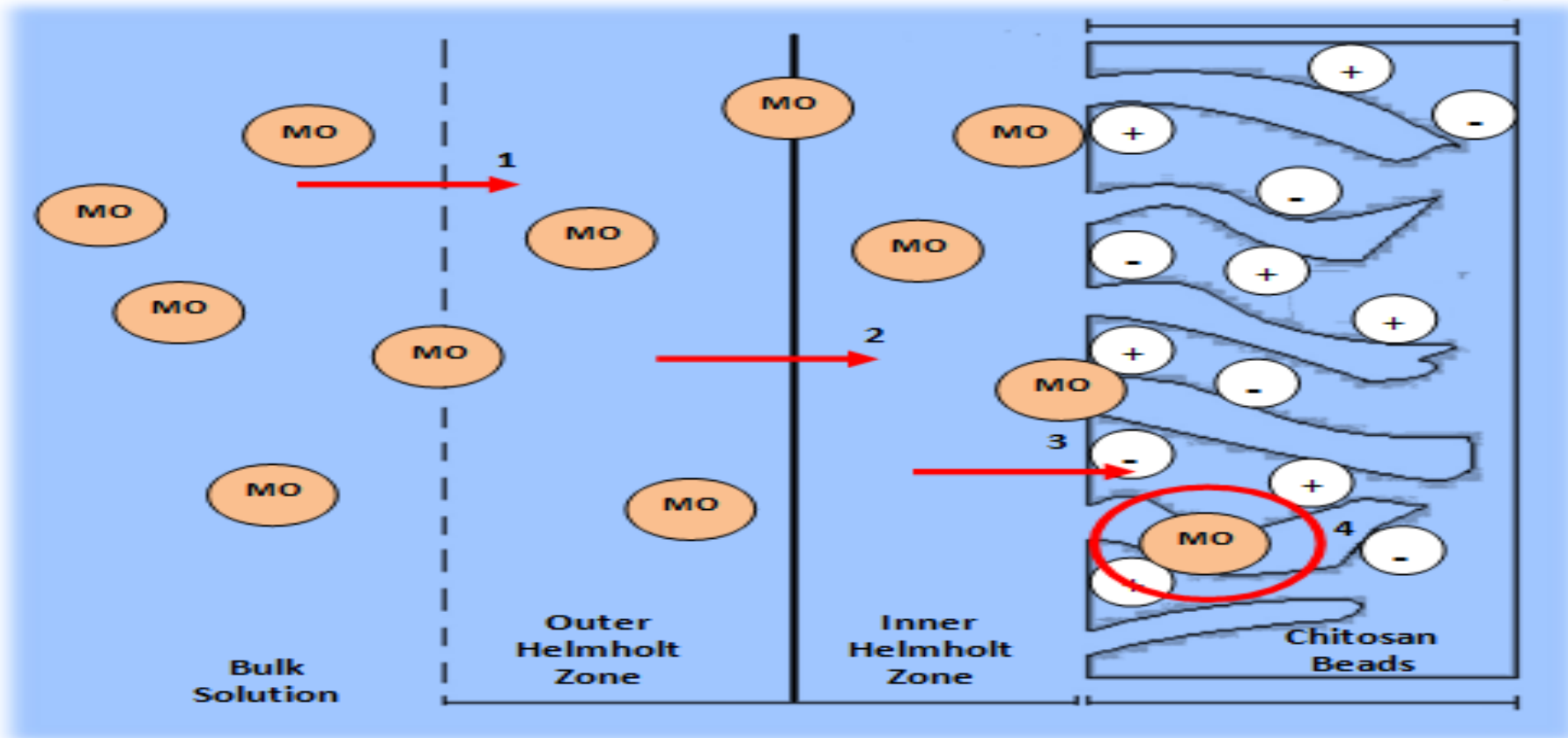
**BUTIRAN KITOSAN
TERIKATSILANGKAN**

Ekstraksi fasa padat

- Agar proses ekstraksi berjalan optimal adalah ketika proses adsorpsi sebuah senyawa maksimal ke dalam adsorben selanjutnya secara maksimal pula proses desorpsinya



JIKA Volume 1 >>> Volume 2 maka terjadilah pengayaan/prekonsentrasi



Bulk
diffusion

Film
diffusion

Difusi
Intrapartikel

Proses
Adsorpsi

Proses
Desorpsi



DIFUSI / ADSORPSI DIPENGARUHI OLEH

- ▶ DERAJAT KESAMAN (pH)
- ▶ LAMA WAKTU KONTAK
- ▶ KONSENTRASI SENYAWA YANG DIADSORPSI
- ▶ PORI ADSORBEN / KEKAKUAN ADSORBEN

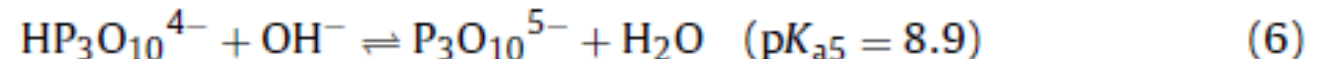
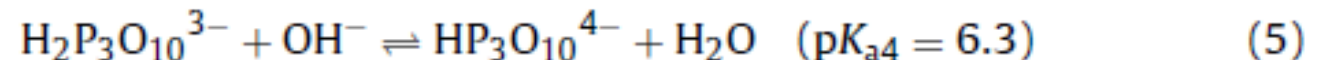
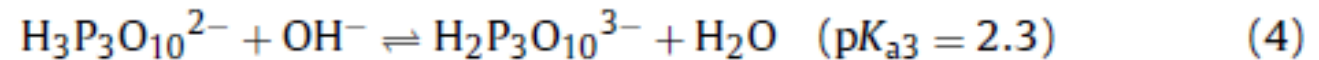
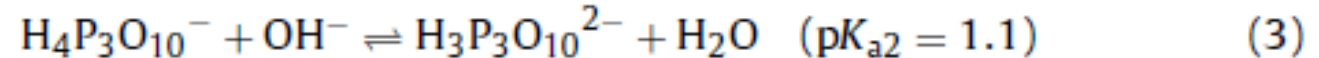
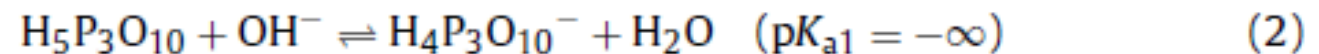
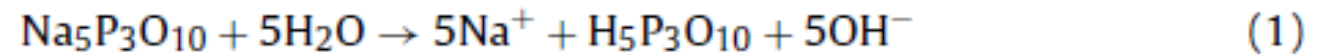
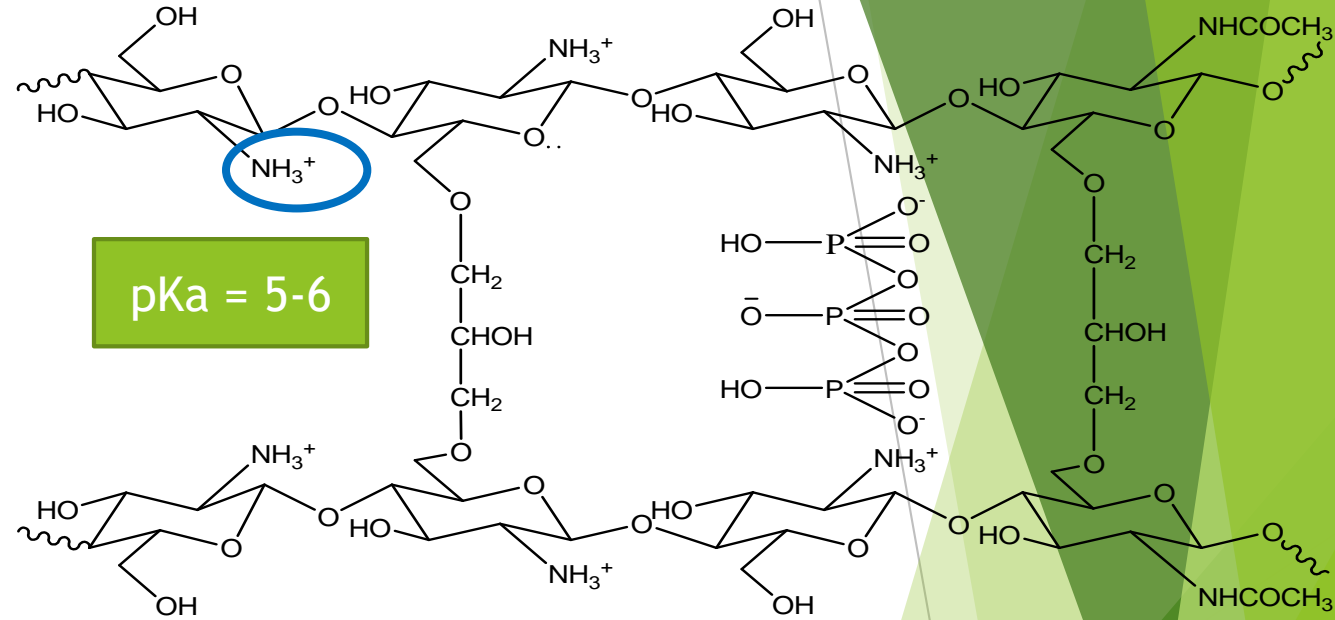
PENGARUH DERAJAT KEASAMAN pH

pH

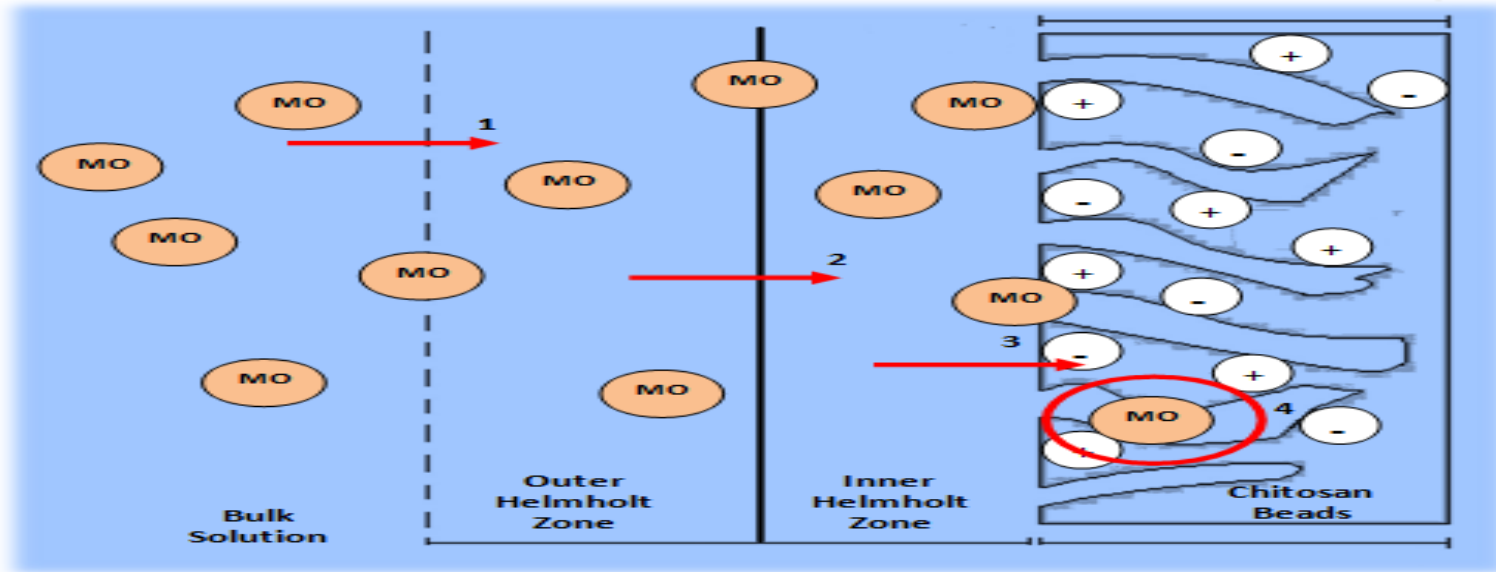
SENYAWA

Kitosan

TPP



PENGARUH LAMA WAKTU KONTAK



- PSEUDO ORDE 1
- PSEUDO ORDE 2
- DIFUSI INTRAPARTIKEL



PENGARUH KONSENTRASI SENYAWA

- Konsentrasi adalah *driving force* atau pendorog dari adanya proses difusi dari larutan ruah menuju adsorben dan begitu juga sebaliknya



TERMODINAMIKA



ADSORPTION ISOTHERMS

- LANGMUIR
- FREUNDLICH

PORI ADSORBEN/KEKAKUAN

- ▶ JIKA PORI SEMAKIN BESAR MAKA SENYAWA AKAN MUDA MASUK KE DALAM ADSORBEN TETAPI JUGA MUDAH LEPAS
- ▶ SEMAKIN KAKU MAKA AKAN SEMAKIN SUSAH SEBUAH ADSORBEN UNTUK *SWELLING* DAN SENYAWA AKAN SEMAKIN SULIT UNTUK MENGISI PORI DARI ADSORBEN



KARAKTERISASI

B E T

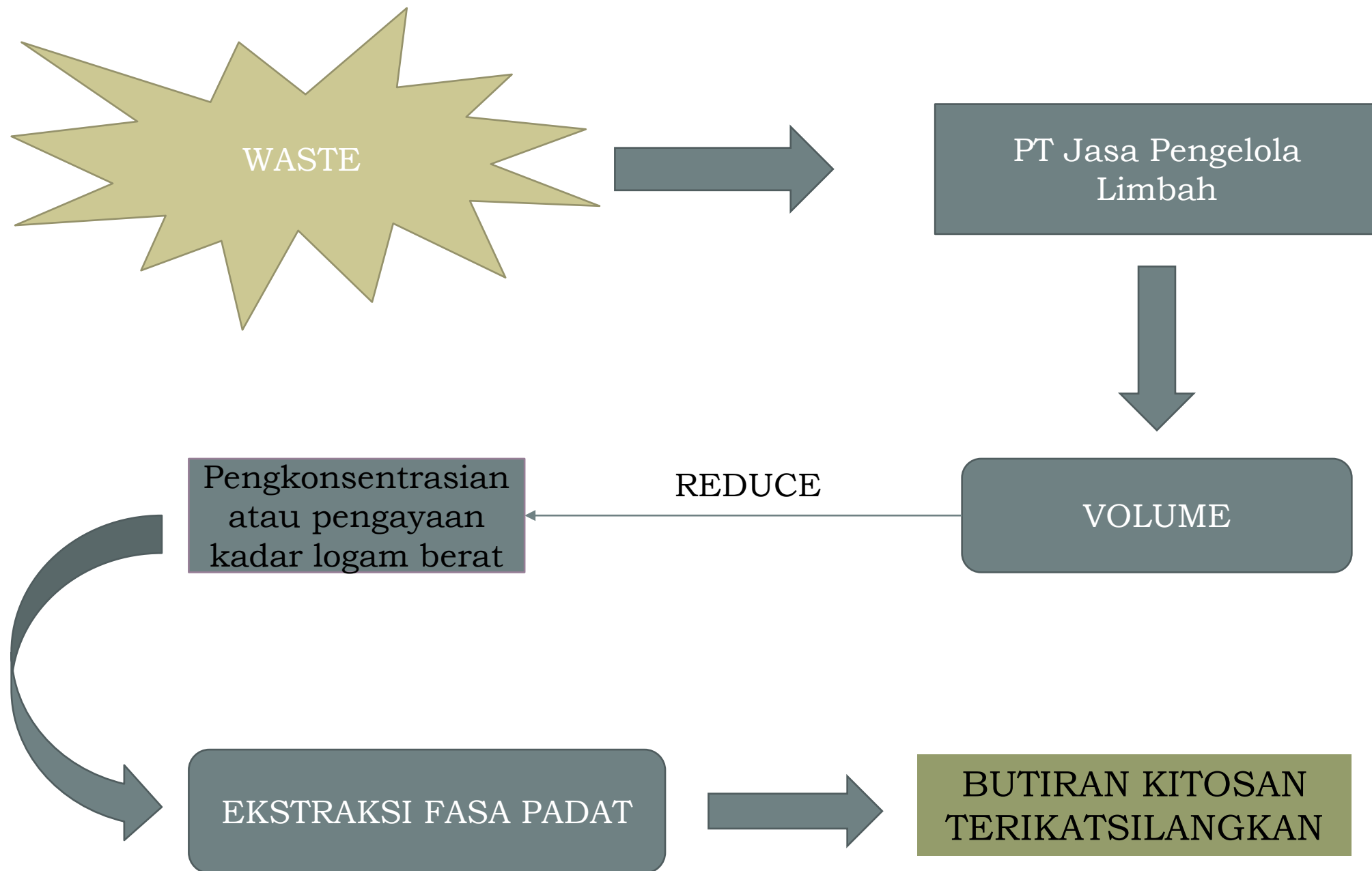
S E M

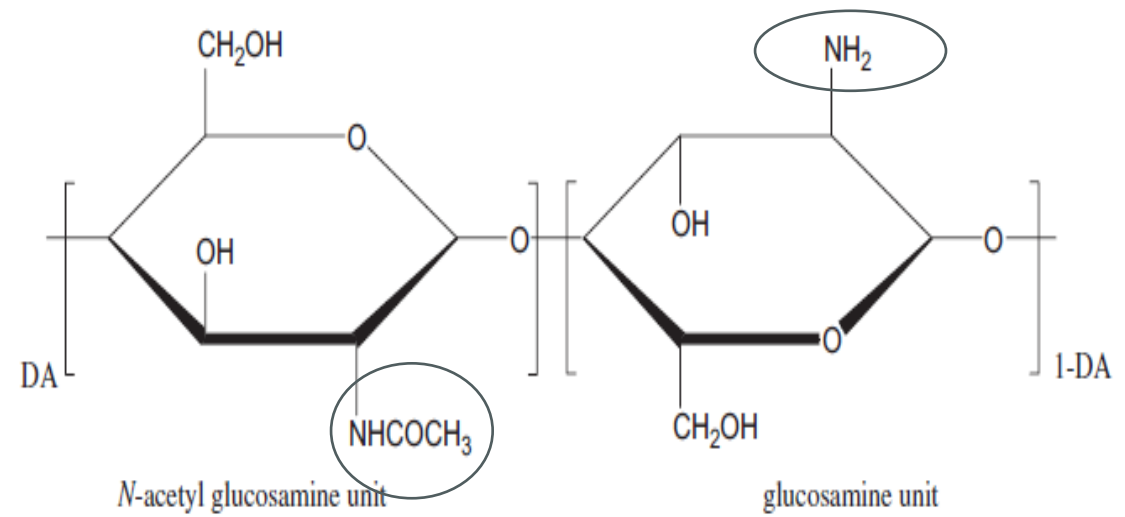
EKSTRAKSI FASA PADAT MENGUNAKAN BUTIRAN KITOSAN TERIKATSILANGKAN UNTUK PENGAYAAN LOGAM LIMBAH LABORATORIUM

ARMEIDA D R MADJID, S.Si.,M.Si



PENELITIAN KOMPETITIF INDIVIDUAL





MODIFIKASI

KIMIA

Pengikatsilang

EPICHLOROHYDRIN
(ECH)

GLUTARALDEHYDE
(GLU)

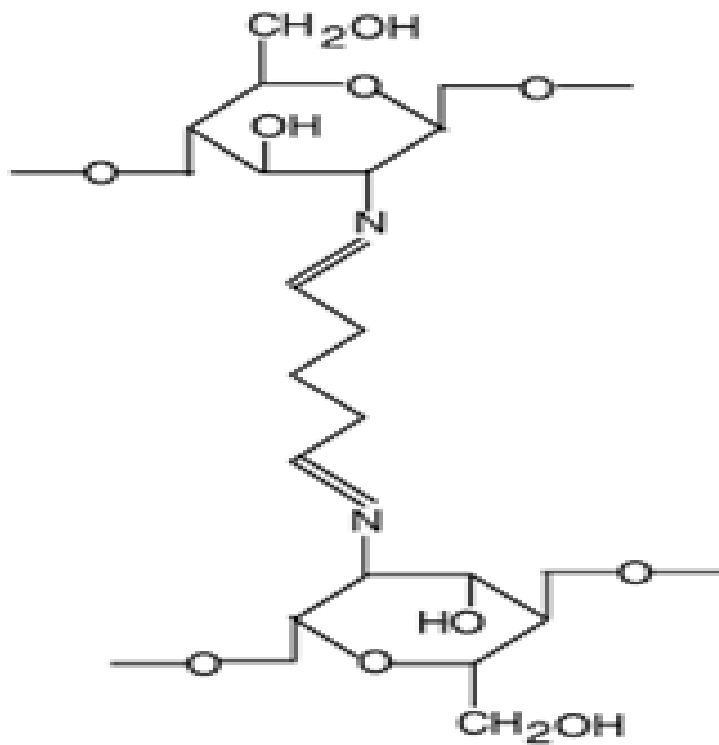
FISIKA

KITOSAN
Butiran

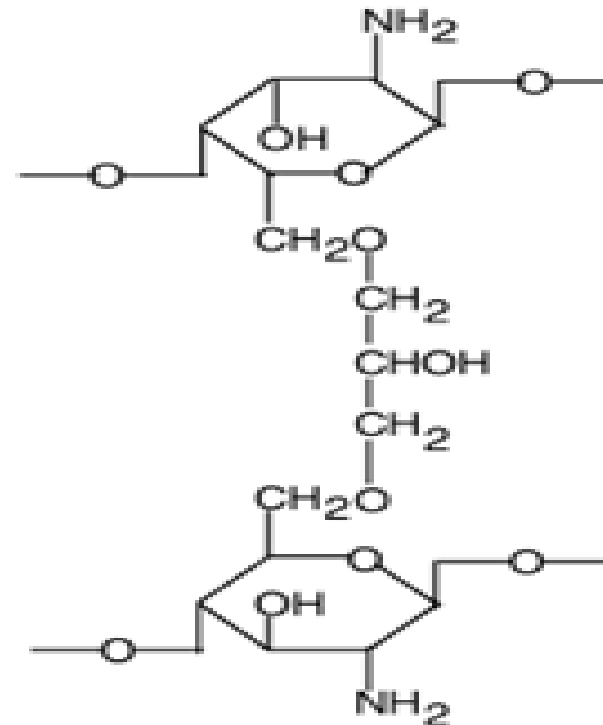
TRIPOLYPHOSPATE (TPP)



CROSSLINKER



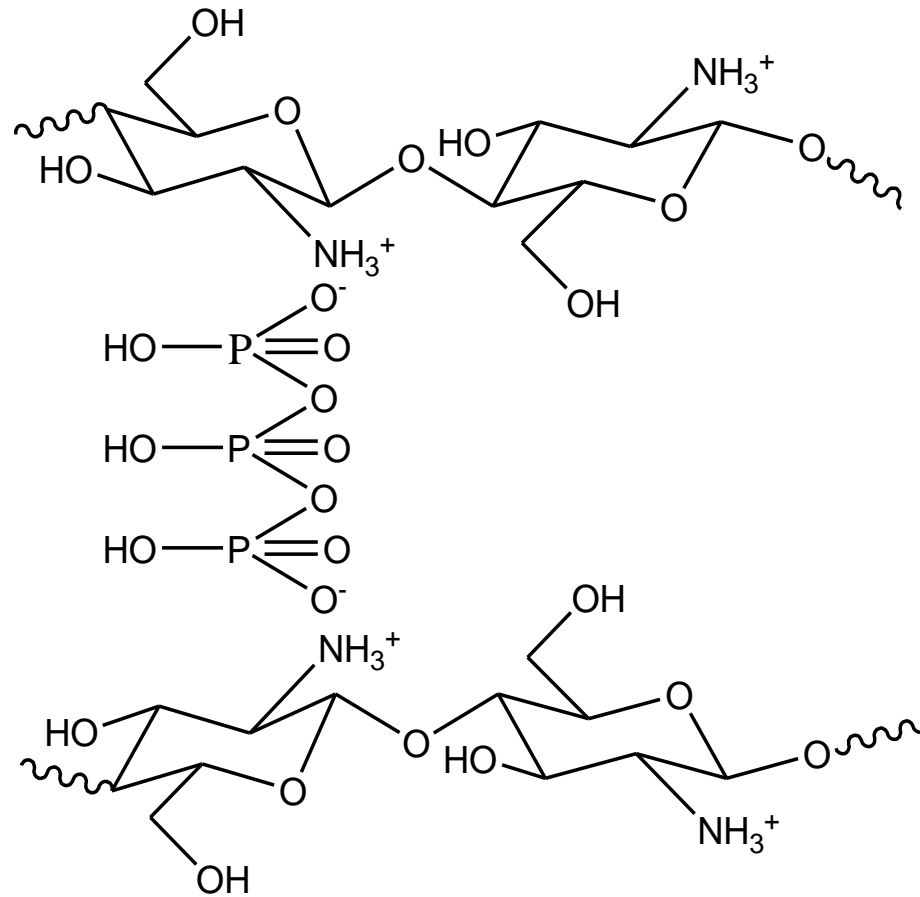
Glutaraldehyde



Epichlorohydrin



Pembentuk Butiran



Chitosan -
Tripolyphosphate



RUMUSAN MASALAH

1. Bagaimana morfologi butiran kitosan terikatsilang dengan variasi jenis pengikatsilang dan konsentrasi pengikatsilang?
2. Bagaimanakah kapasitas adsorpsi dan faktor pengayaan pada masing-masing pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi air limbah logam laboratorium?

BATASAN MASALAH

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah jenis kitosan yang digunakan adalah kitosan dengan memiliki berat molekul rendah dan logam berat yang diamati adalah Fe, Cd dan Pb.



TUJUAN PENELITIAN

1. Mengetahui morfologi butiran kitosan dengan variasi jenis pengikatsilang dan konsentrasi pengikat silang
2. Mengetahui kapasitas adsorpsi dan faktor pengayaan untuk masing-masing pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi air limbah logam laboratorium

MANFAAT PENELITIAN

Penelitian ini diharapkan dapat membantu proses pengolahan limbah logam laboratorium menjadi lebih efektif dan efisien.

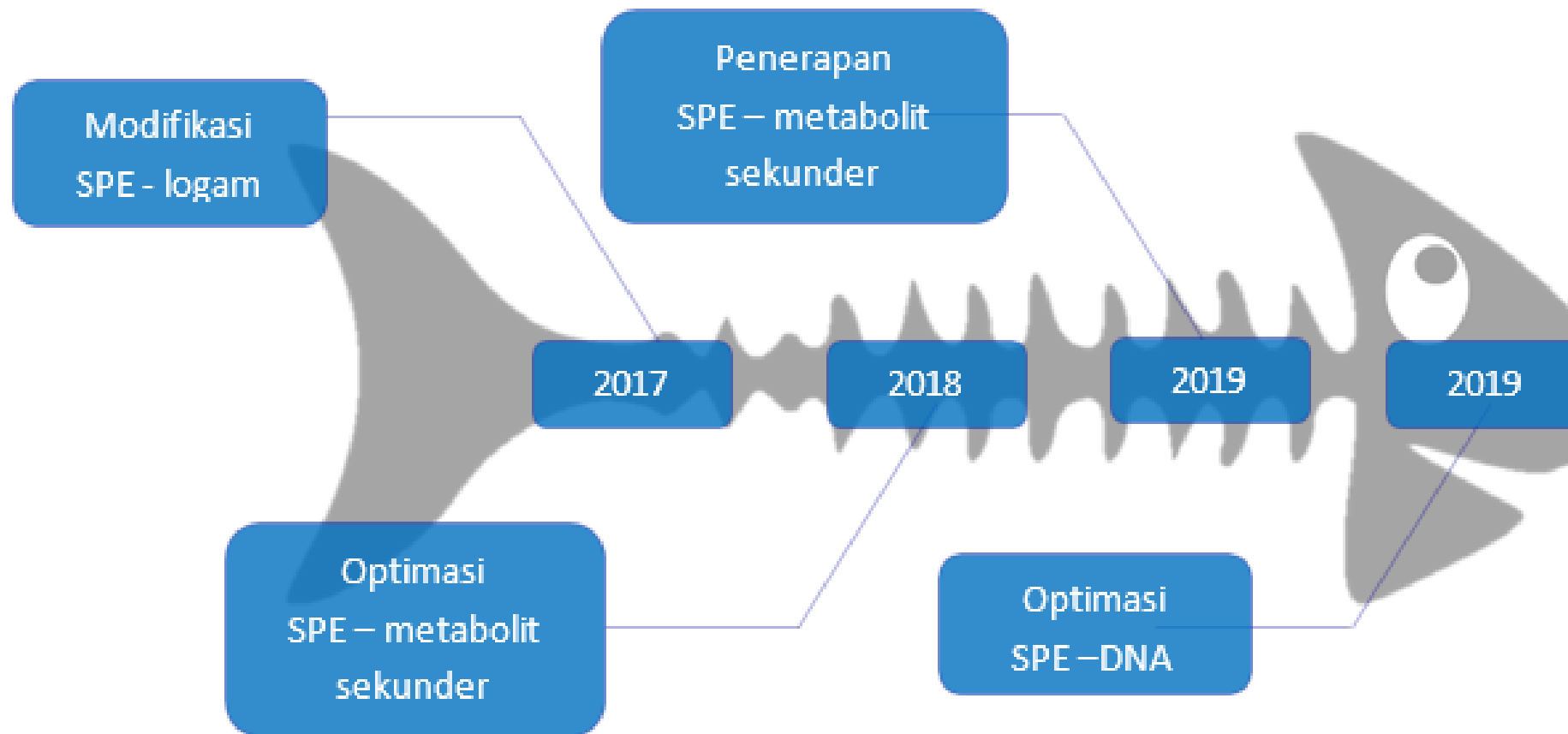


TAHAPAN PENELITIAN

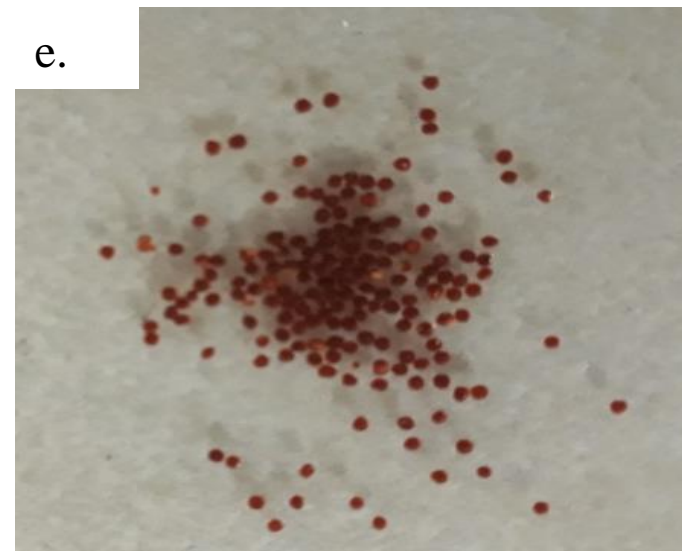
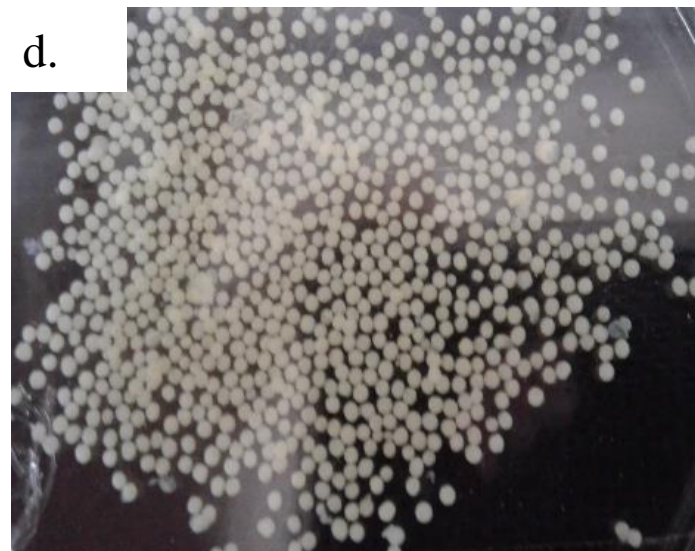
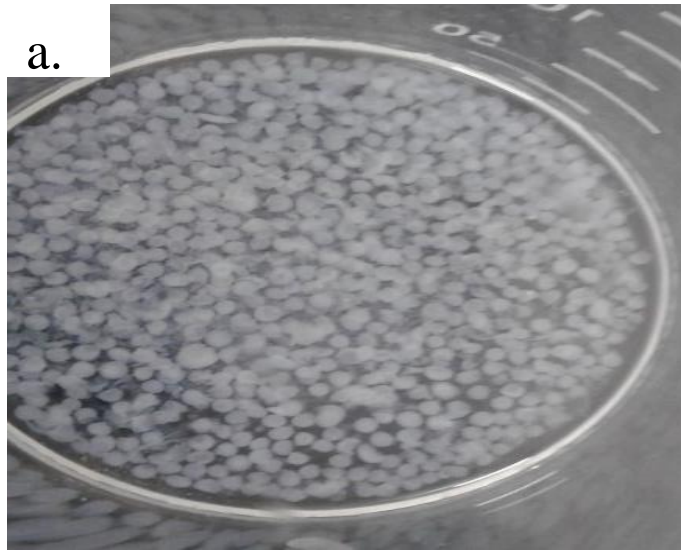
1. Optimasi pembuatan butiran kitosan terkatsilang
 - Optimasi variasi jenis pengikat silang dan (GA dan ECH) dengan masing menggunakan 3 konsentrasi berbeda yaitu 1%, 2,5% dan 5%
2. Kemampuan ekstraksi butiran kitosan terikatsilang dengan metode *batch*
 - Pengujian pengaruh pH (pH 2-8) sampel terhadap kemampuan ekstraksi
 - Penentuan pengaruh waktu kontak (maksimal 6 jam) terhadap jumlah logam yang terekstraksi pada pH optimum
 - Penentuan pengaruh konsentrasi logam yang terekstraksi pada pH dan waktu kontak optimum
 - Optimasi faktor pengayaan (eluen EDTA 5/10 mL dengan berbagai konsentrasi)
3. Karakterisasi butiran kitosan dengan menggunakan SEM dan FTIR
4. Analisa data



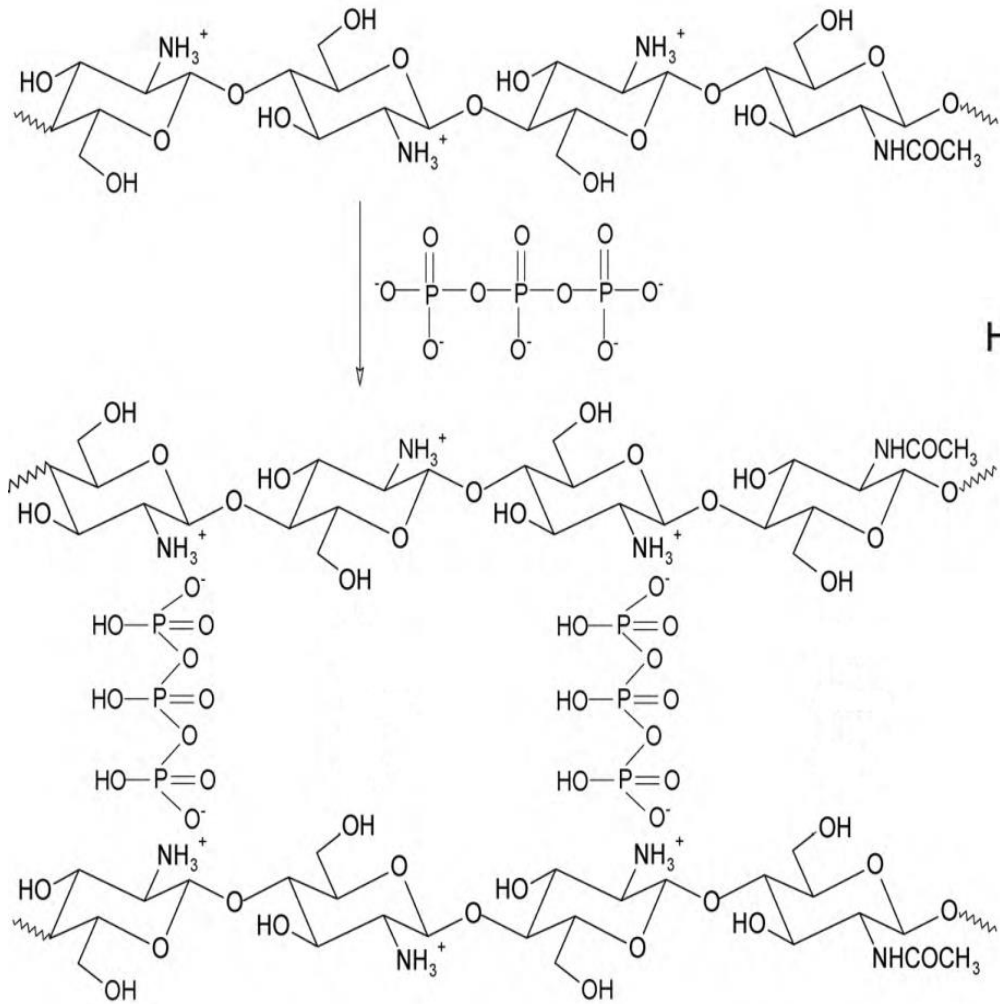
Road Map



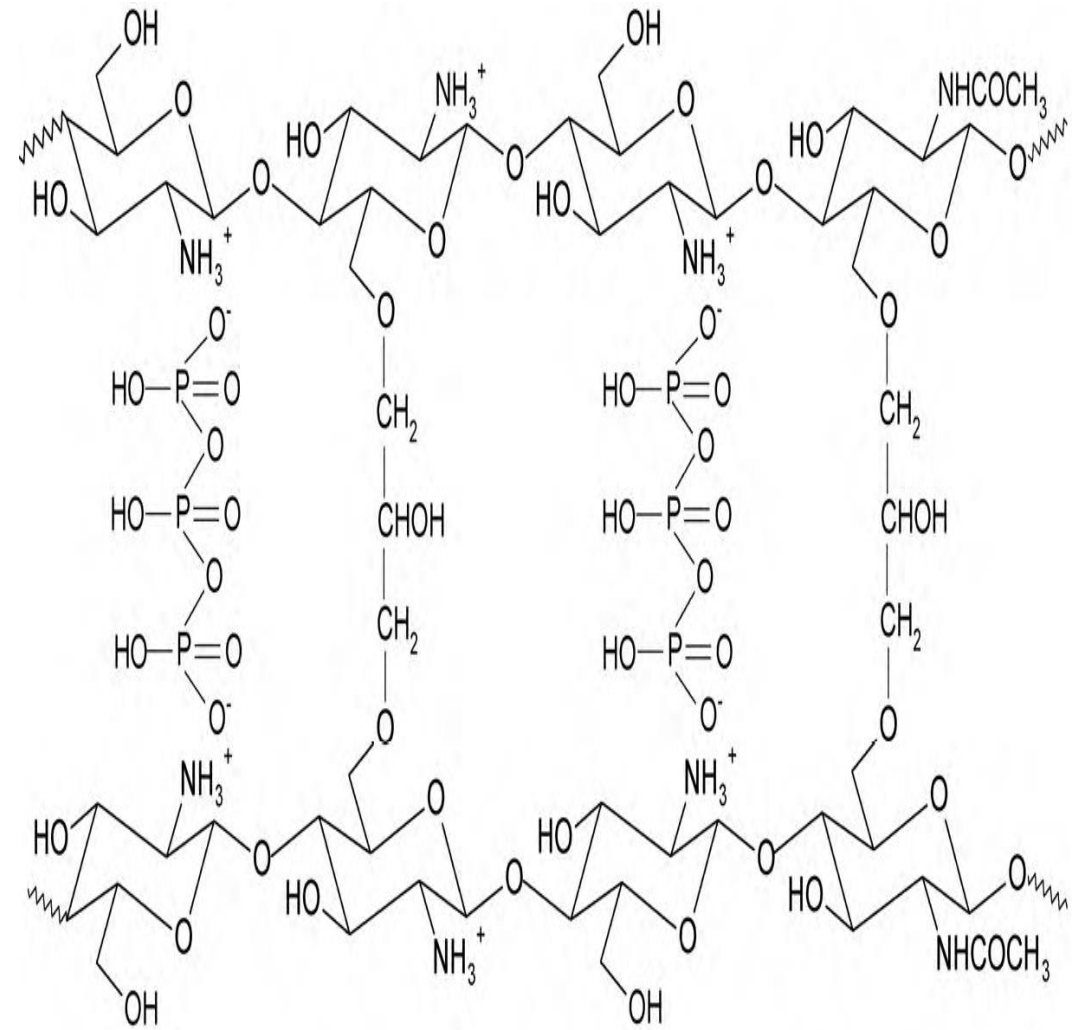
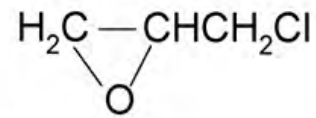
HASIL



REAKSI



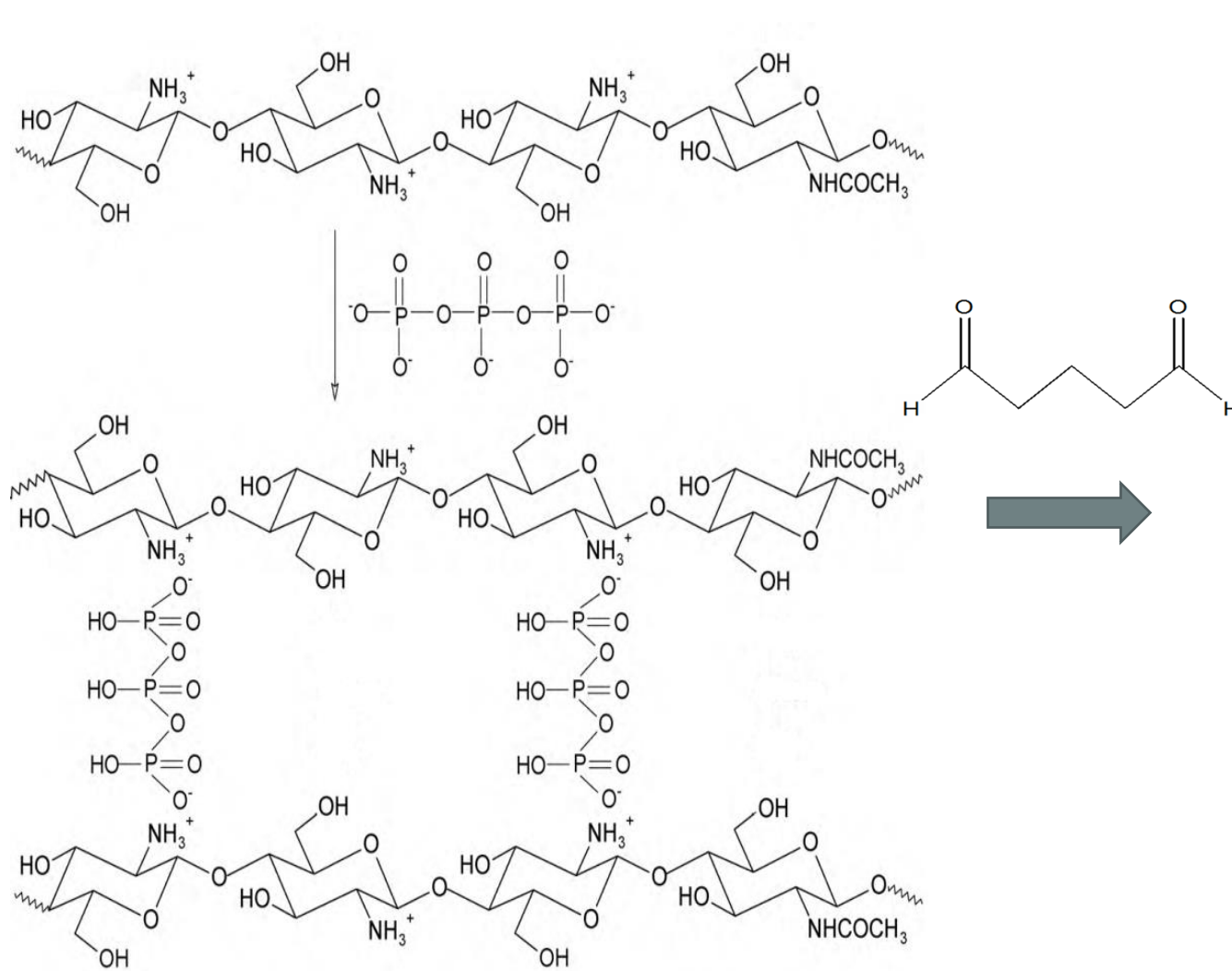
TPP - KITOSAN



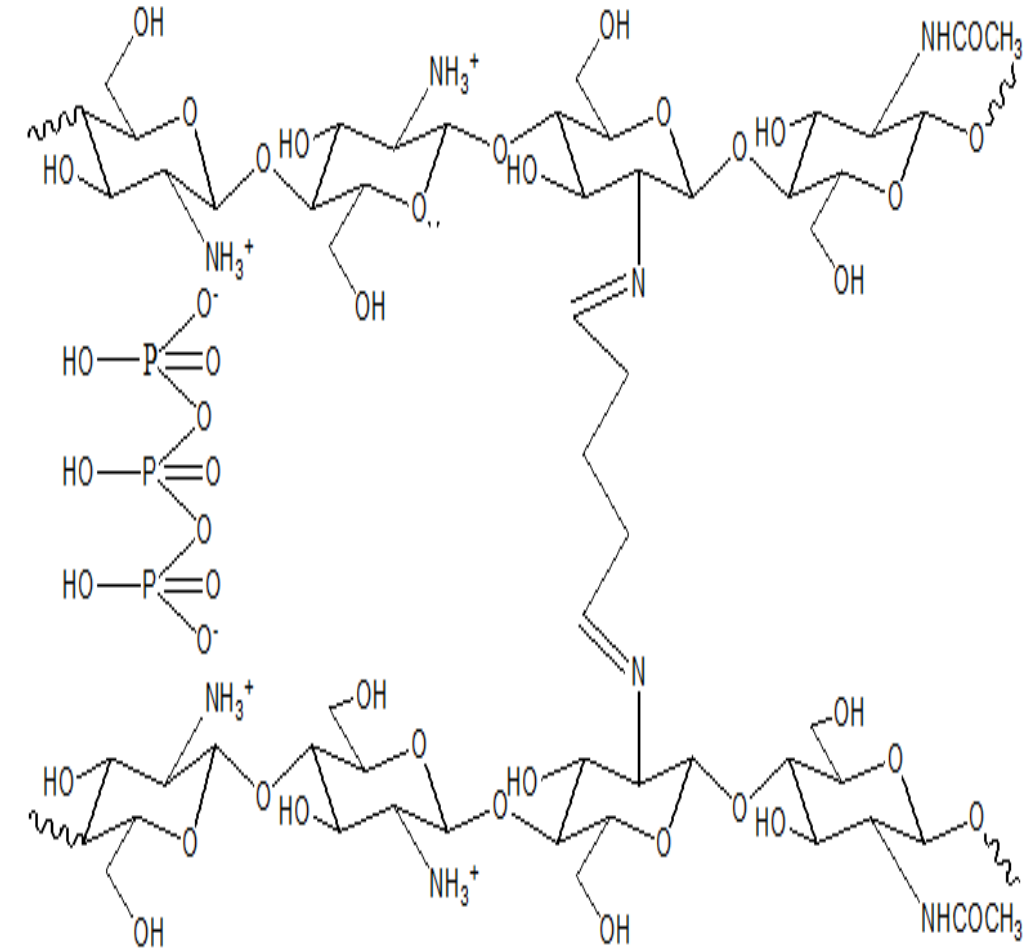
TPP -ECH- KITOSAN



REAKSI



TPP - KITOSAN

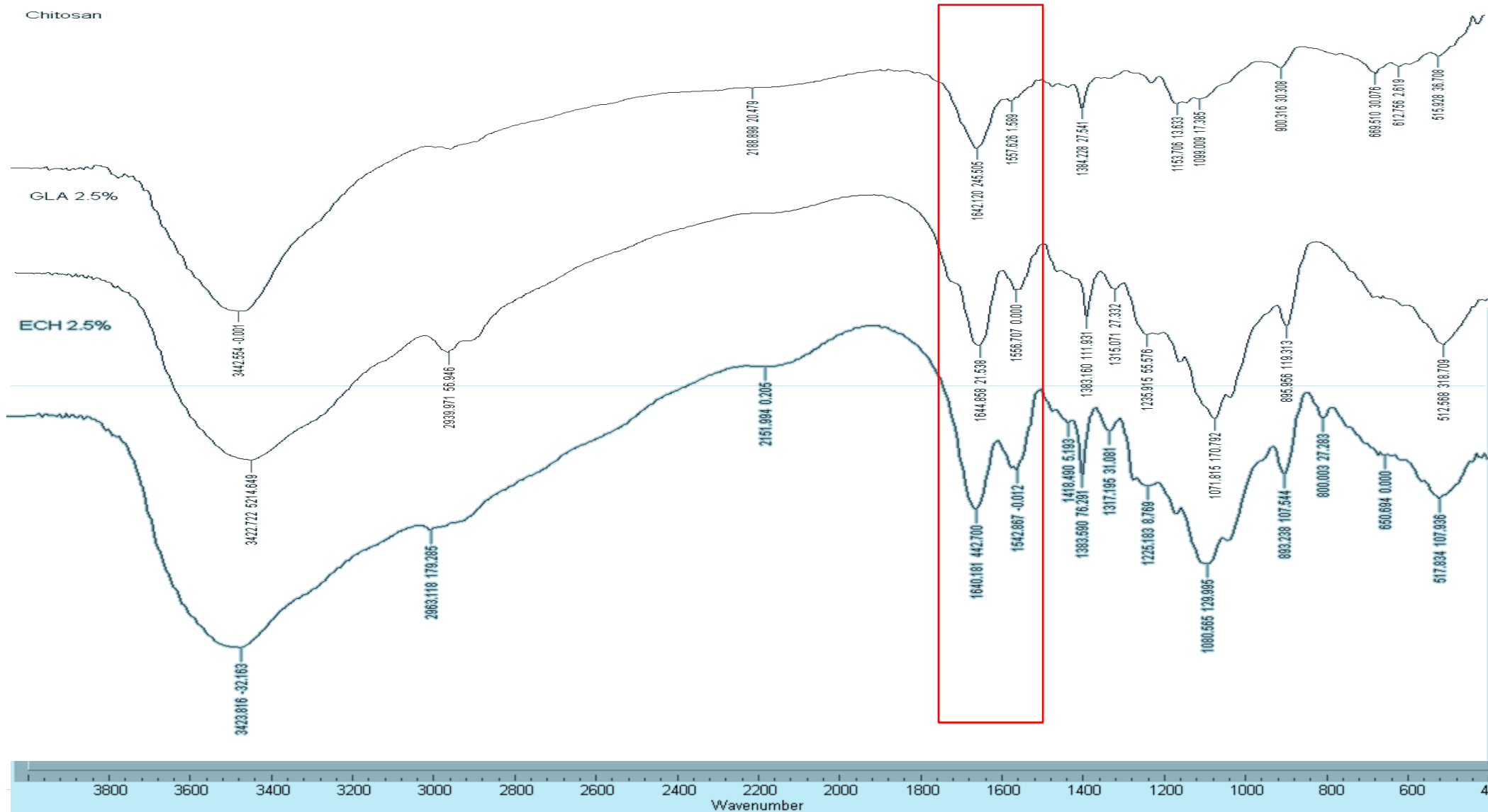


TPP -GLA- KITOSAN

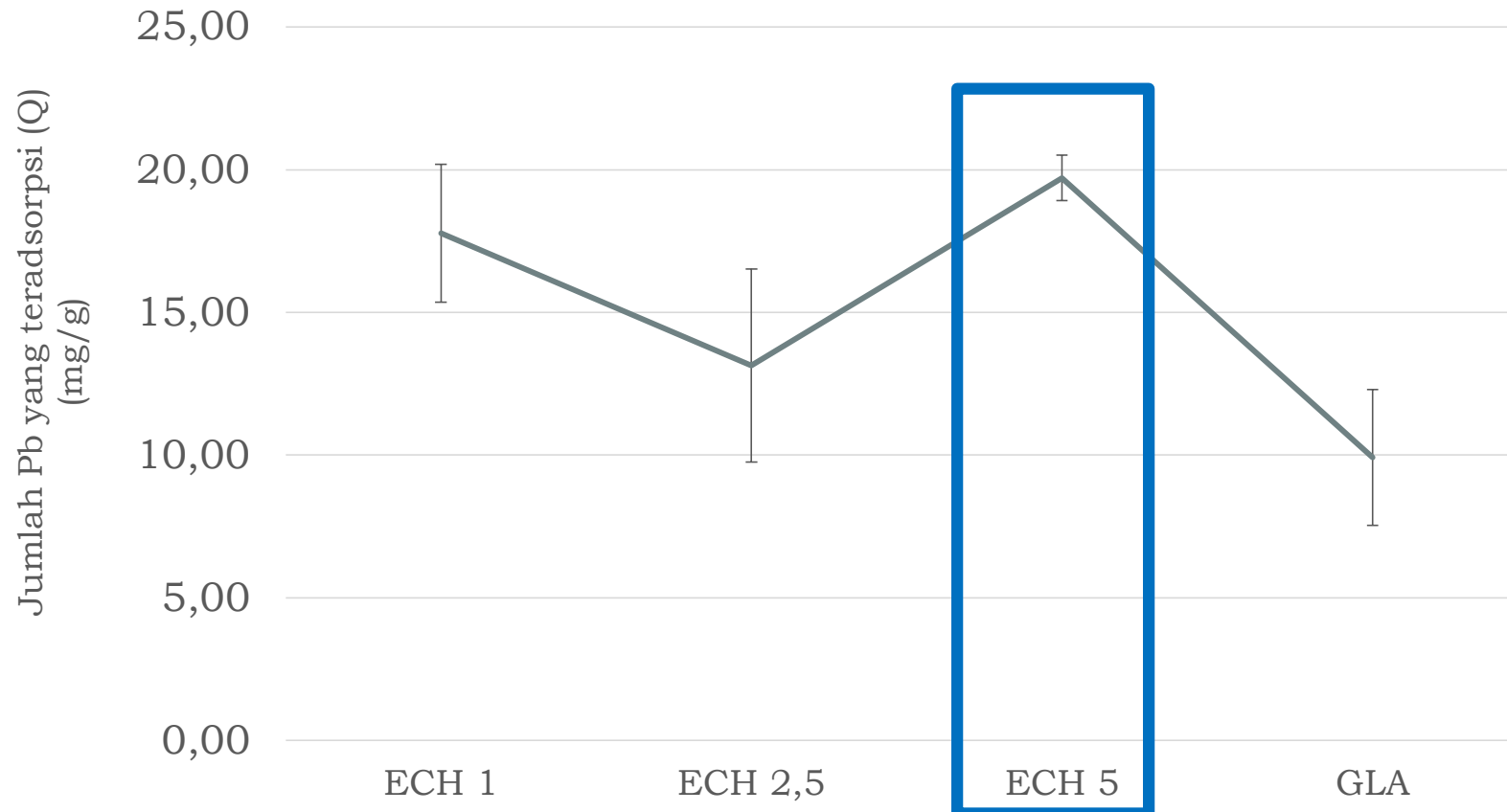


IR SPECTRA

Chitosan



Optimasi agen pengikat silang



KESIMPULAN DAN SARAN

■ KESIMPULAN

- Terdapat perbedaan pada butiran kitosan yang dibuat menggunakan agen pengikat silang ECH dan GLA, dimana butiran kitosan GLA menjadi berwarna kecoklatan dan ECH lebih mudah pecah menjadi *flake*
- Spektra IR tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan untuk butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH maupun GLA
- Butiran kitosan ECH 5% memiliki tingkat adsorpsi logam Pb lebih tinggi jika dibandingkan dengan butiran kitosan ECH 1% , ECH 2,5% serta GLA

■ SARAN

perlu dicoba untuk mengurangi waktu pengikatan silang pada GLA menjadi kurang dari 24 jam selain itu untuk ECH perlu ditambahkan konsentrasi TPP atau lama perendaman dalam TPP agar butiran kitosan tetap terjaga dan diteruskan untuk dioptimasi lebih lanjut kinerja butiran kitosan ECH 5% seperti pengaruh pH, pengaruh waktu kontak, pengaruh konsentrasi logam, proses desorpsi, karakterisasi SEM serta aplikasi langsung pada limbah laboratorium.



EKSTRAKSI FASA PADAT MENGGUNAKAN BUTIRAN KITOSAN TERIKATSILANGKAN UNTUK PENGAYAAN LOGAM LIMBAH LABORATORIUM

Armeida Dwi Ridhowati Madjid*

***UIN Maulana Malik Ibrahim Malang**

Gedung Sains dan Teknologi UIN Malang Lt.2 Jl. Gajayana 50 Malang Telp./Fax +62341558933

Email : armeida@uin-malang.ac.id/ armeida.romalover@gmail.com

ABSTRAK

Laboratorium kimia umumnya menghasilkan cemaran logam berat sehingga pengelolaannya harus diperhatikan dengan baik karena cemarannya tidak boleh dibuang dalam saluran pembuangan sehingga pada umumnya akan melibatkan pihak ketiga dalam pengelolaannya. Pihak ketiga tersebut akan menghitung berdasarkan volume atau tidak berdasarkan konsentrasi logam sehingga perlu dilakukan pengayaan kadar logam berat limbah laboratorium agar biaya pengolahan limbah logam berat lebih efisien. Untuk pengayaan kadar logam dilakukan proses ekstraksi fasa padat menggunakan kitosan. Dilakukan beberapa tahapan optimasi untuk melakukan proses ekstraksi antara lain optimasi agen pengikat silang, pH, lama kontak serta konsentrasi logam sebelum diaplikasikan langsung pada limbah logam laboratorium. Kitosan yang digunakan untuk ekstraksi fasa padat dibuat menjadi adsorben dengan mereaksikannya dengan tripolyphosphate (TPP) menjadi butiran kitosan. Setelah menjadi butiran kitosan diikatsilangkan dengan glutaraldehyde (GLA) menjadi butiran kitosan yang berwarna kecoklatan dan diikatsilangkan dengan epiklorohidrin (ECH) menjadi butiran kitosan yang lebih rapuh menjadi serpihan. Butiran kitosan yang telah diikatsilangkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometri Infra Merah terdapat puncak pada daerah 1640 cm dan 1540 cm yang merupakan serapan khas dari tripolyphosphate sedangkan tidak nampak puncak spektra yang berbeda dari butiran kitosan GLA maupun ECH. Proses optimasi dengan memvariasi agen pengikat silang menunjukkan bahwa butiran kitosan dengan pengikat silang dengan konsentrasi ECH 5% mengadsorpsi Pb paling tinggi sebesar $19,71\% \pm 0,8$ sehingga dapat dilanjutkan untuk proses optimasi lainnya

Kata Kunci : Ekstraksi Fasa Padat, Kitosan, Logam Berat, Agen pengikatsilang

ABSTRACT

Chemistry laboratory generally produces heavy metal waste which must handle carefully and cannot be vanished directly into watercourse consequently need the third party to handle it. Third party will calculate the cost based on the total volume or does not based on concentration, therefore enrichment is needed to reduce the cost. Solid phase extraction was chosen as enrichment heavy metal process. There was several step to optimize the extraction ability such as cross-linker agent, pH, contact time, metal concentration before it can be applied to heavy metal laboratory waste. As solid phase extraction, chitosan was made as chitosan beads adsorbent by reacting with tripolyphosphate. After chitosan beads formed, it became brownish beads by crosslinking with glutaraldehyde (GLA) and flake chitosan beads by crosslinking with epichlorohydrine (ECH). From IR spectra, there was 2 signature peaks of tripolyphosphate at 1640 cm and 1540 cm and there was not difference peaks between GLA or ECH chitosan beads. Optimization by varying cross-linker agent showed chitosan beads ECH 5% adsorbed highest amount of metal Pb until $19,71\% \pm 0,8$ and can be proceeded for other optimization process.

Keywords : Solid Phase Extraction, Chitosan, Heavy Metal, Crosslinker

PENDAHULUAN

Logam berat yang terkandung dalam limbah laboratorium harus dikelola dengan baik. Jika sebuah institusi tidak memiliki Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) sendiri, maka diharuskan untuk menyimpan kemudian diserahkan kepada pihak lain yang dapat mengelola limbah tersebut. Permasalahan muncul ketika proses penyimpanan dimana akan membutuhkan tempat penyimpanan yang cukup luas. Selain itu, pihak lain yang mengelola air limbah akan menghitung jumlah limbah berdasarkan volume dan bukan konsentrasi atau banyaknya logam yang terkandung. Oleh karena itu, untuk memperkecil volume penyimpanan dan mengefisiensi biaya pengolahan limbah logam berat maka peneliti menyarankan untuk melakukan pengkonsentrasian atau pengayaan kadar logam berat limbah laboratorium melalui ekstraksi fasa padat.

Bahan ekstraksi fasa padat dapat dibuat dengan menggunakan kitosan sebagai adsorben. Terdapat berbagai macam sumber adsorben antara lain: karbon aktif, *peat*, biomass, limbah padat pertanian, produk samping industri, silica, zeolit, tanah liat dan kitosan. Diantara semua bahan tersebut, kitosan menunjukkan kapasitas adsorpsi yang paling tinggi. Kitosan mudah dibentuk menjadi berbagai macam material seperti *films*, membran, *fibers*, *sponges*, gel, *butiran*, partikel nano serta diimbangkan pada material inert. Ketersediaan sumber bahan kitosan juga berlimpah (Crini dan Badot, 2008).

Kitosan adalah biopolimer hasil deasetilasi dari kitin, terdiri atas rantai poly (β -1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose yang mengandung gugus amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) sebagai pusat afinitasnya (Ngah dan Fatinathan, 2010). Kinerja adsorpsi dari kitosan dapat ditingkatkan dengan berbagai cara antara lain: *grafting* (penambahan gugus aktif), *crosslink* (pengikatsilangan) dan *composite* (penambahan polimer lain) (Crini dan Badot, 2008, Obeid, *et al*, 2013, Chen, *et al*, 2013). Proses pengikatsilangan dapat meningkatkan stabilisasi secara kimia yaitu tidak larut dalam asam pekat (pH 1) maupun basa (Chen dan Huang, 2010). Pada penelitian ini akan membandingkan kinerja dari kitosan terikatsilang yaitu epiklorohidrin (ECH) dan glutaraldehid (GA) karena kedua pengikatsilang tersebut memiliki jenis ikatan yang berbeda. GA membentuk basa Schiff dengan kitosan sedangkan dengan ECH membentuk ikatan tunggal. Kedua pengikatsilang tersebut dimungkinkan untuk bereaksi dengan gugus NH_2 (Wu, *et al*, 2010) tetapi gugus NH_2 tersebut merupakan sisi aktif yang akan menarik zat warna anionik. Oleh karena itu, gugus NH_2 dari kitosan harus diproteksi terlebih dahulu sebelum direaksikan dengan *crosslinker*.

Selain memodifikasi secara kimia dengan penambahan *crosslinker*, kitosan juga dapat dimodifikasi secara fisika untuk meningkatkan adsorpsinya. Modifikasi secara fisika yang

akan dilakukan adalah dengan pembuatan *butiran*. Dalam bentuk *butiran*, akan mempengaruhi kemampuan kinerja kitosan sebagai adsorben. Dalam bentuk *butiran*, kitosan akan memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dan mempercepat kinetiknya dibandingkan dengan kitosan yang berbentuk *flake*.

Tripolyfosfat (TPP) digunakan sebagai protektor gugus NH_2 karena dapat berperan ganda yaitu selain dapat memproteksi gugus NH_2 juga dapat membentuk struktur *butiran* yang lebih baik jika dibandingkan dengan NaOH (Laus, *et al*, 2010). TPP akan berikatan secara intramolekuler dan intermolekuler sehingga struktur kitosan akan menjadi lebih *rigid* dan terbentuklah butiran kitosan. Konsentrasi TPP dan lama waktu perendaman dalam TPP akan mempengaruhi kekakuan dari butiran, ukuran pori serta morfologi kitosan *butiran* yang terbentuk. Selanjutnya, butiran kitosan akan dikeringkan untuk menghilangkan kandungan air sehingga meningkatkan difusi adsorbat ke dalam kitosan. TPP akan dipertahankan dalam butiran karena dimungkinkan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan karena memiliki gugus negatif ($\text{P}_3\text{O}_{10}^-$) sehingga membantu pengadsorpsian logam berat dalam kitosan (Madjid, A D R, dkk, 2015).

Proses modifikasi akan diamati menggunakan FTIR untuk mengamati perubahan kitosan setelah dan sebelum proses modifikasi. Morfologi permukaan butiran serta struktur pori kitosan butiran akan diamati dengan menggunakan SEM. Jumlah logam berat yang teradsorpsi dan tingkat pengayaan faktor merupakan ukuran kinerja dari adsorben ekstraksi fasa padat butiran kitosan pengikatsilang. Konsentrasi kadar logam berat akan diukur menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (SSA). Kinetika adsorpsi dipilih dalam perhitungan kapasitas adsorpsi karena selain mendapatkan nilai kapasitas adsorpsi juga dapat diketahui pula mekanisme adsorpsi yang terjadi. Evaluasi proses optimasi dilakukan dengan mengadsorpsi logam berat limbah laboratorium dengan metode *batch* yang akan dipengaruhi oleh beberapa padahal antara lain pH dan lama waktu kontak serta konsentrasi logam (Obeid, *et al*, 2013; Huang, *et al*, 2008).

Dalam penelitian ini, akan dilakukan optimasi pembuatan kitosan butiran dengan berbagai variasi konsentrasi pengikatsilang dan evaluasi proses optimasi pembuatan dilakukan dengan adsorpsi logam berat secara metode *batch* dengan memperhatikan pH dan lama waktu kontak. Karakterisasi proses modifikasi dilakukan dengan menggunakan FTIR, morfologi permukaan dan struktur pori dengan SEM.

METODE

Optimasi Penambahan pengikatsilang

Kitosan ditimbang sebanyak 1 g, dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 5% v/v untuk mendapatkan larutan kitosan 1% b/v. Kemudian 5 mL larutan kitosan dimasukkan kedalam syringe dan selanjutnya diteteskan pada 10 mL larutan TPP 1%(w/v) dan direndam selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan ikat silang dengan direndam dalam ECH 5% v/v dan dioven selama 2 jam pada suhu 50-60 °C. Kitosan yang telah berikatan dengan ECH disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C. Kemudian dilakukan hal yang sama dengan memvariasi konsentrasi larutan ECH dengan konsentrasi 1% dan 2,5% dan larutan pengikat silang diganti menjadi GA (2,5). Untuk *crosslinker* GA, proses pengikatan silang tanpa dilakukan pemanasan hanya dilakukan dengan perendaman selama 24 jam. Uji optimasi dengan cara uji ekstraksi sebanyak 25 ml larutan limbah logam laboratorium 25 ppm dengan metode *batch* selama 1,5 jam, dikocok dengan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 100 rpm dan pH tidak dikondisikan. Setelah adsorpsi, larutan diambil sebanyak 5 mL dan diukur langsung logam Pb menggunakan SSA. Untuk masing-masing perlakuan dilakukan perulangan sebanyak 6 kali.

Karakterisasi Menggunakan FTIR

Karakterisasi kitosan makropori dengan menggunakan spektroskopi inframerah (FT-IR) dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi pada tiap-tiap proses pembuatan butiran kitosan. Butiran kitosan dan kitosan tanpa dimodifikasi masing-masing dicampurkan dengan KBr dan ditumbuk hingga halus, dan kemudian diletakkan pada sebuah cetakan untuk dibuat pellet. Karakterisasi terhadap kepingan sampel dilakukan dengan spektrometer FT-IR Varian

Jumlah logam berat yang teradsorpsi

Untuk setiap tahapan optimasi maka akan dihitung jumlah logam berat yang teradsorpsi (Q) melalui perhitungan :

$$Q = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m}$$

Dimana C_o adalah konsentrasi awal logam, C_e adalah konsentrasi logam setelah proses ekstraksi, V adalah volume logam dan m adalah massa adsorben.

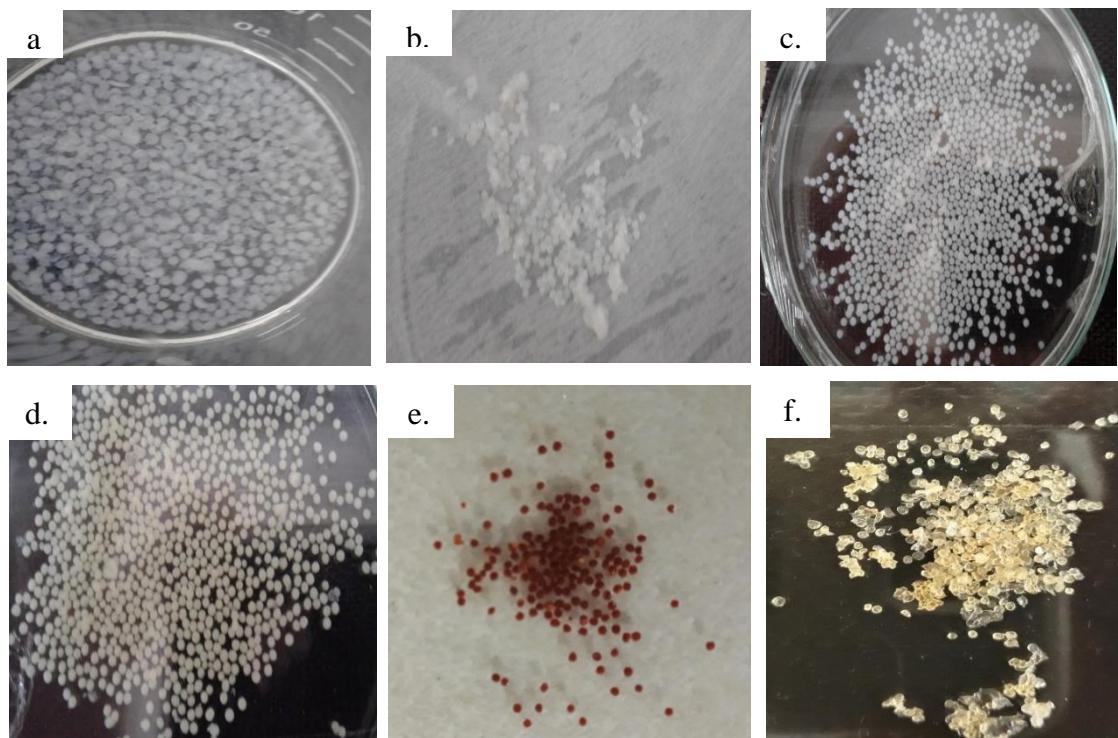
Besar sampel penelitian dihitung berdasarkan rancangan acak lengkap dimana secara sederhana dirumuskan :

$$(t-1)(r-1) > 15$$

Dimana t adalah banyaknya kelompok perlakuan dan r adalah jumlah replikasi. Selanjutnya, untuk mengetahui pengaruh dari perlakuan terhadap besarnya konsentrasi logam yang terserap maka akan diuji dengan uji statistik *One Way Anova* pada masing-masing variasi perlakuan serta Uji BNT.

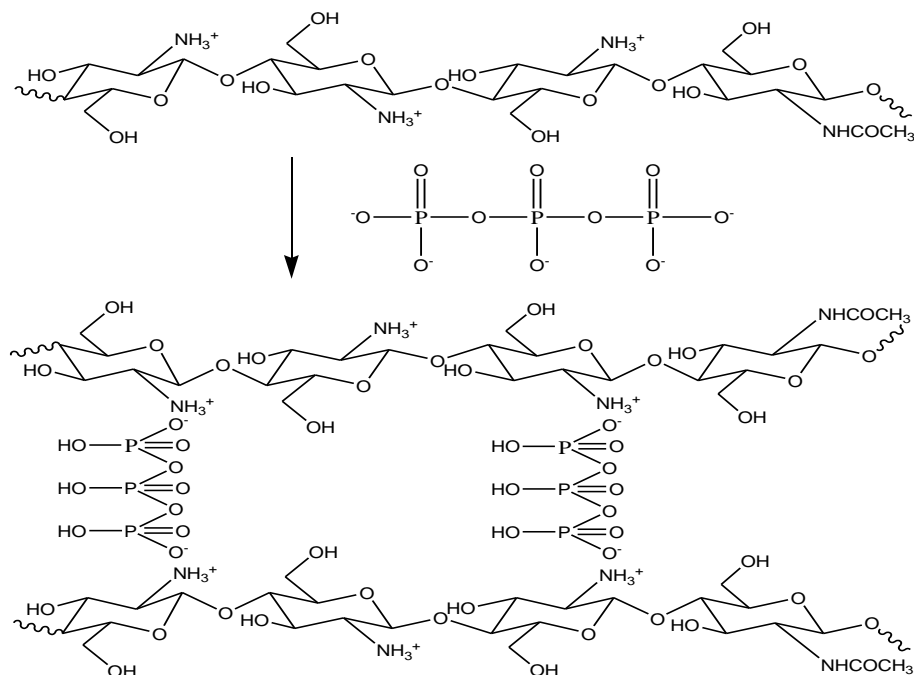
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan butiran kitosan diawali beberapa tahapan pembuatan yaitu pertama kitosan yang telah dilarutkan dalam asam asetat dimasukkan ke dalam syringe, kemudian ditetaskan ke dalam larutan TPP sehingga terbentuklah butiran. Selanjutnya butiran yang didapatkan, disaring dan ditambahkan dalam larutan ECH (1%, 2,5% dan 5%) untuk proses ikatan silang dan di oven selama 2 jam pada suhu 50-60°C. Untuk pengikat silang glutaraldehid (GLA), setelah terbentuk butiran maka langsung dimasukkan ke dalam larutan GLA 2,5% dan direndam selama 24 jam dan terdapat perubahan beads menjadi kekuningan dan lama kelamaan menjadi coklat. Setelah dilakukan proses pengikatan silang baik dengan ECH maupun GLA, butiran kitosan disaring dan dicuci menggunakan aquades dan dikeringkan pada suhu kamar. Proses pembuatan ini dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Proses pembuatan butiran kitosan terikatsilang
(a. larutan kitosan menjadi butiran dalam larutan TPP, b. butiran kitosan setelah disaring setelah perendaman dalam TPP selama 3 jam, c. butiran kitosan dalam ECH, d. butiran kitosan dalam GLA, e. butiran kitosan dengan pengikat silang GLA setelah dikeringkan, f. butiran kitosan dengan pengikat silang GLA setelah dikeringkan)

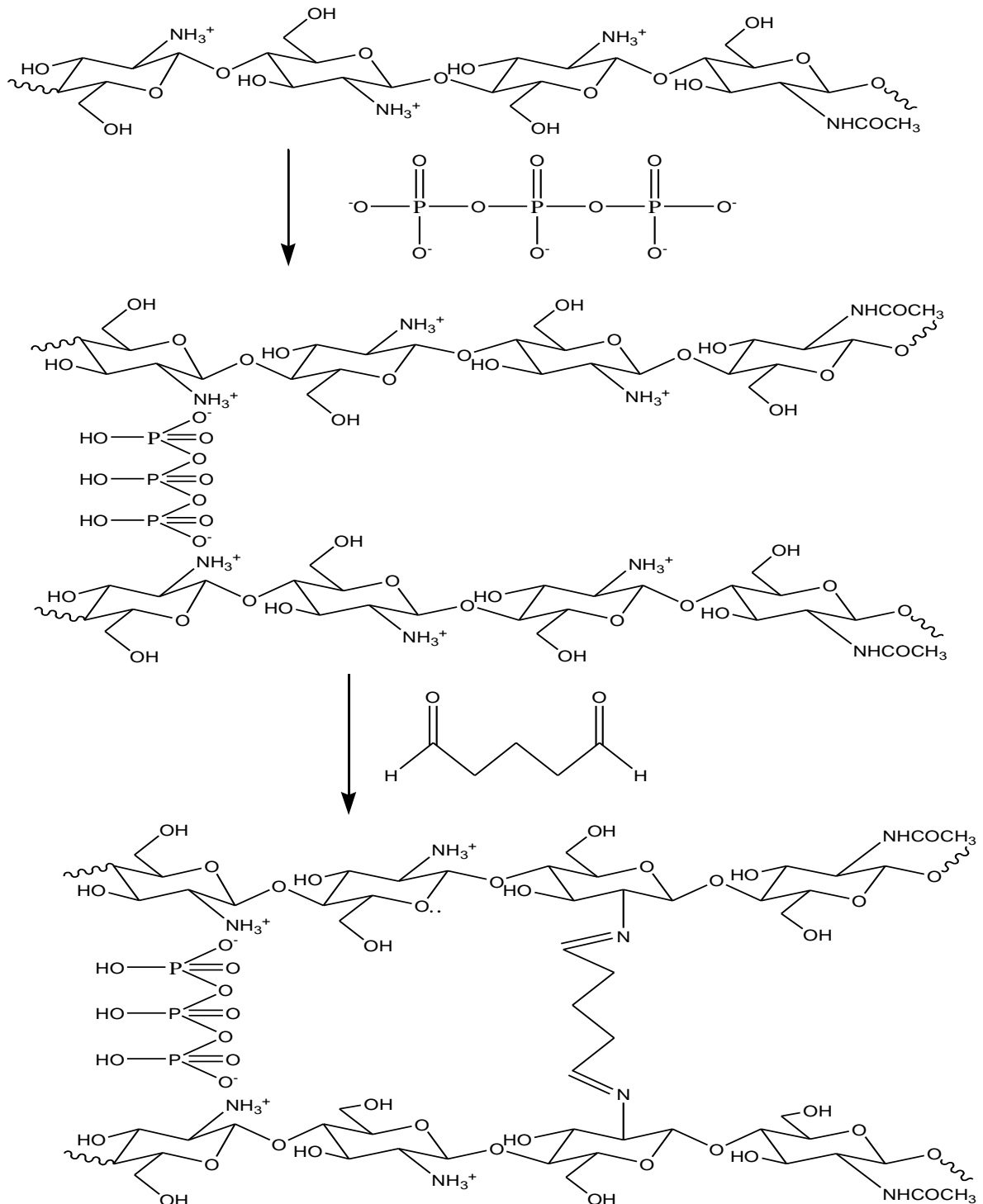
Kitosan sebagai adsorben perlu dimodifikasi sebelum digunakan yaitu dengan penambahan *crosslinker* seperti Glutaraldehyde (GLA) ataupun epiklorohydrin (ECH) agar lebih stabil dalam asam dan selain itu, kitosan secara fisik akan dibuat dalam bentuk butiran dengan mereaksikan dengan Tripolyphosphat (TPP). Kitosan perlu dilarutkan terlebih dahulu dengan asam asetat 5% kemudian dibuat menjadi butiran dengan meneteskannya pada larutan TPP 1% selanjutnya dibiarkan selama 3 jam. Reaksi yang terjadi antara kitosan dengan TPP adalah sebagai berikut:



Gambar 2. Reaksi Kitosan dengan TPP

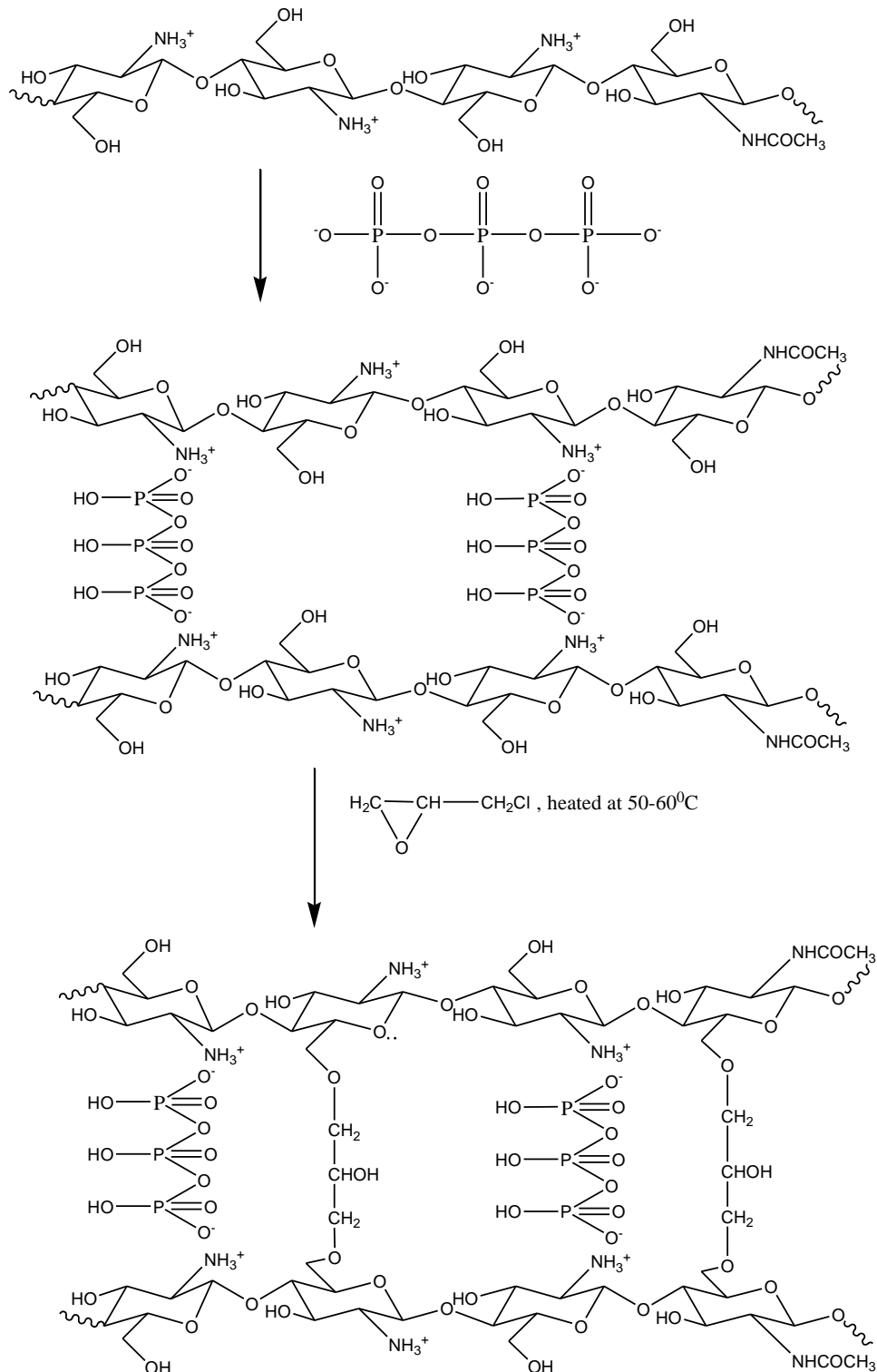
Melalui reaksi di atas diketahui bahwa reaksi antara kitosan dengan TPP terjadi secara kimia dimana tidak terjadi ikatan kimia hanya berupa ikatan elektrostatik. Namun, dapat saat larutan kitosan ditetaskan ke dalam larutan TPP maka akan langsung terbentuk butiran-butiran seperti yang telah ditunjukkan dalam gambar 1 (a) dan (b). Konsentrasi TPP dan lama perendaman dalam kitosan akan menentukan kekerasan dari butiran kitosan dan saat proses pengeringan maka butiran dapat dipertahankan. Pada penelitian ini dipilih konsentrasi TPP 1% dengan lama perendaman 3 jam dengan pertimbangan akan mempermudah proses pengkonsentrasian dan pengayaan logam sebab jika terlalu lama dengan konsentrasi TPP terlalu tinggi maka butiran kitosan akan kaku sehingga mempersulit baik proses adsorpsi maupun desorpsi logam ke dan dari butiran kitosan.

Butiran kitosan yang telah terbentuk selanjutnya akan direaksikan dengan 2 agen pengikat silang yang berbeda. Agen pengikat silang yang digunakan adalah Glutaraldehyde (GLA). Proses pengikatan silang tidak memerlukan pemanasan hanya direndam selama 24 jam. Setelah 24 jam, Butiran kitosan menjadi lebih kecoklatan (gambar 1 e). Reaksi yang terjadi antara butiran kitosan dengan GLA ditunjukkan pada gambar 3.



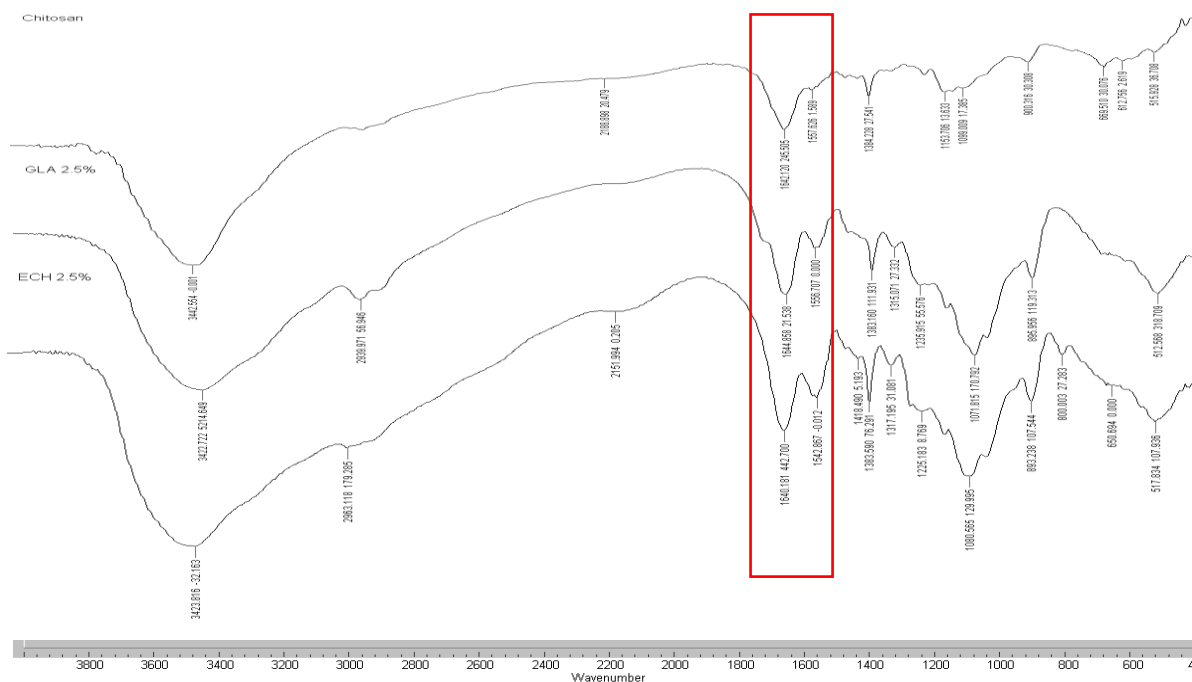
Gambar 3. Reaksi Butiran Kitosan dengan Glutaralhid (GLA)

Berbeda dengan glutaraldehid yang terikat pada gugus amina (NH_2), ECH berikatan dengan gugus hidroksil (OH). Selain itu, waktu untuk pengikatan silang dilakukan lebih cepat yaitu selama 2 jam tetapi membutuhkan pemanasan pada suhu $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Reaksi antara Kitosan dengan ECH ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4 Reaksi Butiran Kitosan dengan ECH

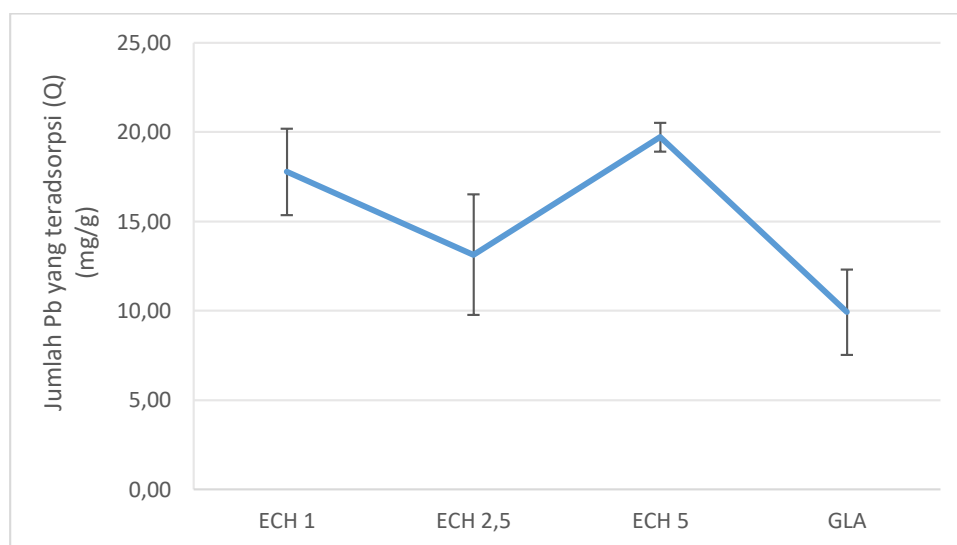
Jika dilihat dari gambar tersebut maka menunjukkan bahwa setelah kering (gambar 6 e. dan f.), butiran dengan pengikat silang GLA berbentuk bulat sempurna sedangkan untuk kitosan dengan pengikat silang ECH butirannya tidak sempurna bahkan cenderung pecah menjadi *flake* atau serpihan. Jika melihat dari proses pengikat silang yang lebih lama pada GLA (24 jam) dibandingkan dengan ECH mempengaruhi bentuk setelah kering. Selain itu, jika semakin banyak yang bereaksi dengan gugus amina dari kitosan maka akan keras butiran kitosan yang terbentuk. Setelah proses pengeringan, air yang terperangkap dalam butiran kitosan akan hilang sehingga jika proses pengikatan silang tidak maksimal maka bentuk butiran tidak dapat dipertahankan. Sehingga dapat menjadi pertimbangan dalam pembuatan selanjutnya, khususnya untuk butiran kitosan ECH perlu untuk ditambahkan lama waktu perendaman dalam TPP mengingat prosedur pengikatan silang dengan ECH dengan pemanasan pada suhu 50-60°C telah cukup umum dilakukan dan tidak terdapat jurnal yang memvariasi prosedur tersebut. Untuk mengkonfirmasi proses pembuatan tersebut, dilakukan analisa untuk dengan menggunakan spektroskopi inframerah untuk melihat proses perubahan ikatan atau penambahan gugus fungsi.



Gambar 4. Spektra Infra Merah dari kitosan, Butiran kitosan-GLA dan Butiran Kitosan dengan ECH

Berdasarkan reaksi yang telah ditunjukkan pada gambar 2, 3 dan 4 maka terjadi penambahan gugus fungsi yang nampak juga dari spektra IR. Adanya serapan pada daerah sekitar 1640 dan 1540 menunjukkan keberadaan dari TPP. Namun, secara umum tidak terdapat perbedaan dari butiran kitosan dengan pengikat silang ECH dan GLA. Pembentukan gugus imine pada butiran kitosan dengan pengikat silang GLA muncul di daerah yang sama dengan gugus P=O dari TPP dan sedangkan butiran kitosan dengan pengikat silang ECH tidak terdapat gugus fungsi yang spesifik yang berbeda dari kitosan tetapi secara nyata telah terdapat perbedaan dari bentukan kitosan awal yang menjadi butiran serta munculnya perubahan warna butiran pada butiran kitosan GLA menunjukkan proses pengikatan silang berjalan seperti yang diharapkan.

Proses ekstraksi logam untuk pengayaan logam pada limbah akan ditentukan semakin banyaknya proses adsorpsi logam ke dalam butiran kitosan. Oleh karena itu perlu dilakukan proses optimasi adsorpsi sebelum dilakukan proses desorpsi. Langkah optimasi proses adsorpsi dilakukan mengujicobakan kitosan beads yang telah dibuat pada larutan logam buatan (larutan $Pb(NO_3)$) dengan metode *Batch* yaitu dengan menambahkan sejumlah butiran kitosan ke dalam larutan $PbNO_3$ kemudian dikocok menggunakan *shaker* dengan kecepatan 100 rpm. Dengan membandingkan konsentrasi Pb sebelum dan sesudah proses adsorpsi maka metode adsorpsi yang memiliki selisih terbesar atau jumlah logam yang terserap (Q) adalah metode adsorpsi yang terbaik. Optimasi pertama adalah dengan membandingkan agen pengikat silang. Telah dibuat butiran kitosan dengan GLA (2,5%) dan ECH (1%, 2,5% dan 5%) dan telah dilakukan proses optimasi sehingga didapatkan data yang seperti pada gambar berikut ini.



Gambar 5. Pengaruh Agen Pengikat Silang dan konsentrasinya

Dari gambar 5 menunjukkan pengaruh jumlah Pb yang teradsorpsi pada butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH maupun GLA. Angka yang ditunjukkan setelah ECH mewakili konsentrasi ECH yang digunakan dalam proses pembuatan butiran kitosan. Metode penambahan ECH ke dalam kitosan dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu dengan penambahan ECH pekat ke dalam kitosan seperti yang dilakukan oleh Chen, *et al* (2008) dan Laus, *et al* (2010) atau dilarutkan dalam larutan basa (NaOH) seperti oleh Obeid, *et al* (2013). Namun, kedua cara tersebut tidak dapat dilakukan karena ingin menjaga agar TPP tetap terikat pada gugus NH_2 kitosan. Mengingat kelarutan ECH yang rendah dalam air (6,6% pada suhu 20°C) maka variasi konsentrasi ECH yang dapat digunakan dalam pembuatan butiran kitosan terbatas pada 1%, 2,5% dan 5%. Untuk GLA, konsentrasi yang digunakan adalah 2,5%.

Pada gambar 11 menunjukkan bahwa dengan menggunakan agen pengikat silang ECH didapatkan jumlah logam Pb yang terserap lebih banyak dibandingkan dengan GLA dan yang paling tertinggi adalah butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH 5%. Hal tersebut ditinjau dari besarnya jumlah Pb yang teradsorpsi dan jika dilihat dari simpangan deviasi maka didapatkan yang paling terkecil dari 6 kali ulangan pengukuran walaupun jika dilihat dari uji BNT (*fisherMethod*) ECH 5 dan 1 tidak berbeda nyata dengan derajat kesalahan 5%. Dalam proses transformasi atau pembuatan dibutuhkan konsistensi perlakuan serta kondisi. Oleh karena itu, besarnya simpangan baku sangatlah penting. Selain itu, menurut uji *One Way ANOVA* menunjukkan bahwa memang ada pengaruh dari agen pengikat silang dari pembuatan butiran kitosan terhadap jumlah logam Pb yang teradsorpsi (Q) ($F_{\text{hitung}} = 20,02 > F_{\text{tabel}} (13,75)$). Maka dari proses optimasi ini dapat disimpulkan bahwa kekakuan butiran kitosan yang muncul diakibatkan dari reaksi antara gugus amina dengan agen pengikat silang harus dikontrol dengan baik sehingga perlu dicoba untuk mengurangi waktu pengikatan silang pada GLA menjadi kurang dari 24 jam selain itu untuk ECH perlu ditambahkan konsentrasi TPP atau lama perendaman dalam TPP agar butiran kitosan tetap terjaga. Walaupun begitu butiran kitosan dengan pengikat silang ECH 5% dapat diteruskan untuk dioptimasi lebih lanjut seperti pengaruh pH, pengaruh waktu kontak, pengaruh konsentrasi logam, proses desorpsi, karakterisasi SEM serta aplikasi langsung pada limbah laboratorium.

KESIMPULAN DAN SARAN

Terdapat perbedaan pada butiran kitosan yang dibuat menggunakan agen pengikat silang ECH dan GLA, dimana butiran kitosan GLA menjadi berwarna kecoklatan dan ECH lebih

mudah pecah menjadi *flake*. Spektra IR tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan untuk butiran kitosan dengan agen pengikat silang ECH maupun GLA karena spektra serapan tidak dapat dipisahkan dari yang berasal dari kitosan walaupun serapan khas dari TPP muncul pada daerah sekitar 1640 cm^{-1} dan 1540 cm^{-1} . Butiran kitosan ECH 5% memiliki tingkat adsorpsi logam Pb lebih tinggi jika dibandingkan dengan butiran kitosan ECH 1% , ECH 2,5% serta GLA. Sehingga perlu dicoba untuk mengurangi waktu pengikatan silang pada GLA menjadi kurang dari 24 jam selain itu untuk ECH perlu ditambahkan konsentrasi TPP atau lama perendaman dalam TPP agar butiran kitosan tetap terjaga dan diteruskan untuk dioptimasi lebih lanjut kinerja butiran kitosan ECH 5% seperti pengaruh pH, pengaruh waktu kontak, pengaruh konsentrasi logam, proses desorpsi, karakterisasi SEM serta aplikasi langsung pada limbah laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

Crini, Grègorio, dan Pierre-Marie Badot, 2008, **Application of Chitosan, A Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal From Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature**, Progress in Polymer Science 33 p.399–447

Ngah, W.S.Wan, dan S. Fatinathan, 2010, **Adsorption Characterization of Pb(II) and Cu(II) Ions onto Chitosan-Tripolyphosphate Beads: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies**, Journal of Environmental Management 91 p.958–969

Obeid, Layaly , Agnès Bée, Delphine Talbot , Soukeina Ben Jaafar , Vincent Dupuis, Sébastien Abramson, Valérie Cabuil, Mathias Welschbillig, 2013, **Chitosan/Maghemite Composite: A Magsorbent for The Adsorption of MO**, Journal of Colloid and Interface Science 410 p.52–58

Chen, Changfeng, Li Liu, Tao Huang, Qiong Wang, Yue'e Fang, 2013, **Bubble Template Fabrication of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Sponges for Wound Dressing Applications**, International Journal of Biological Macromolecules 62 p.188– 193

Chen, Arh-Hwang , Yao-Yi Huang, 2010, **Adsorption of Remazol Black 5 from Aqueous Solution by The Template Crosslinked-Chitosans**, Journal of Hazardous Materials 177 p. 668–675

Wu, Feng-Chin, Ru-Ling Tseng, Ruey-Shin Juang, 2010, **A Review and Experimental Verification of Using Chitosan and Its Derivatives as Adsorbents for Selected Heavy Metals**, Journal of Environmental Management 91 p.798–806

Laus, Rogério, Thiago G. Costa, Bruno Szpoganicz, Valfredo T. Fávere, 2010, **Adsorption and Desorption Of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions Using Chitosan Crosslinked with Epichlorohidrin-Triphosphate as The Adsorbent**, Journal of Hazardous Materials 183 p. 233–241

Madjid, Armeida DR., M Nitsae, Atikah, A Sabarudin, 2015, **Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat pada Kitosan Beads untuk Adsorpsi Methyl Orange**, Jurnal MIPA 38 (2) (2015) :144-149

Chen, Arh-Hwang, Sheng-Chang Liu, Chia-Yuan Chen, Chia-Yun Chen, 2008, **Comparative Adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) Ions in Aqueous Solution on The Crosslinked Chitosan With Epiklorohidrin**, Journal of Hazardous Materials 154 p.184–191

Huang, Jian-Han, Ke-Long Huang, Su-Qin Liu, A-TingWang, Chen Yan, 2008, **Adsorption Of Rhodamine B and MO on A Hypercrosslinked Polymeric Adsorbent in Aqueous Solution**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 330 p.55–61