



Sintesis Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ sebagai Adsorben Zat Warna Methyl Orange

Arrossy Fannymia Kusumaning P., Realita Dini Mustika*, RR. Endang Sulistyawati

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, UPN "Veteran" Yogyakarta
Jln. SWK 104 (Ring Road Utara) Yogyakarta

*E-mail: rltdini@gmail.com

Abstract

Modified chitosan into microcapsules that crosslinked with potassium peroxodisulfate (KPS) is intended to improve the quality, stability, durability and absorption of chitosan as an adsorbent. Microcapsules of chitosan that crosslinked were prepared using solvent evaporation method with 2 gram chitosan, coating material Carboxy Methyl Cellulose (CMC) that dissolved in acetone with mass variations and 200 ml crosslinking material KPS 2%. The dispersing medium used was mixture of 60 ml of liquid paraffin and 1.2 ml of tween 80. The solution was decanted using n-hexane to remove paraffin. The effectiveness of microcapsules of crosslinked chitosan as adsorbent was carried out on methyl orange dyes. The surface characteristics and morphology of modified chitosan were tested using FTIR and SEM. The results of the analysis showed that microcapsules of chitosan crossed KPS with 1 gram CMC coating relatively good increased deacetylation degree from 49.89% to 52.22%, had absorption capacity of 3.6415mg/g with 6 hours adsorption time. The diameter of chitosan microcapsules is around 1246 μm and there is a coating wall on the surface, thus increasing the resistance of chitosan.

Keywords: adsorption, chitosan, crosslinked, methyl orange, microcapsules, potassium peroxodisulfate.

Pendahuluan

Bahan-bahan alami dapat disintetis dan mampu menggantikan bahan-bahan sintetis *nonbiodegradable*. Kitosan adalah polimer alami hasil deasetilasi kitin yang tidak beracun dan banyak dikembangkan karena aplikasinya yang luas (Laila, 2012). Kitosan mempunyai gugus amina ($-\text{NH}_2$) dan hidroksil ($-\text{OH}$) yang menjadikannya bersifat polielektrolit. Pada kondisi asam, gugus amina akan mengikat ion hidrogen (H^+) menjadi NH_3^+ . Gugus NH_3^+ ini yang menyebabkan kitosan bertindak sebagai garam sehingga mudah larut dalam air dan dapat dimanfaatkan untuk adsorpsi zat warna *methyl orange* dengan mengikat gugus azo ($\text{N}=\text{N}$) yang bermuatan negative. Sebagaimana senyawa azo, *methyl orange* sulit terdegradasi tapi lebih mudah diadsorpsi (Singh et al., 2008). Keunggulan adsorben kitosan yaitu jumlahnya melimpah, mudah diperoleh dan ramah lingkungan (Guibal et al., 1999), akan tetapi mempunyai kelemahan yaitu kelarutan yang tinggi pada kondisi asam, maka perlu dilakukan suatu cara untuk lebih meningkatkan kualitasnya dengan cara sambung silang (Li and Bai, 2006) dan mikroenkapsulasi (Fei et al., 2005).

Proses sambung silang merupakan penggabungan rantai polimer dengan suatu senyawa penyambung silang secara ionik maupun secara kovalen yang dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan stabilitas kitosan dalam suasana asam (T. Kusumaningsih, et al., 2012). Sambung silang dilakukan dengan menggunakan senyawa yang mempunyai lebih dari 1 gugus fungsi, salah satunya kalium persulfat (KPS) dengan rumus molekul $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Reaksi ionik cross-linking berperan dalam pembentukan partikel kitosan karena gugus amino pada kitosan berikatan silang dengan gugus amino kitosan lain yang terhubung oleh ion sulfat. Ion sulfat dari KPS mampu memotong rantai panjang dari kitosan (Hsu, 2002).

Mikroenkapsulasi dilakukan untuk menghasilkan mikrokapsul yang merupakan partikel kecil mengandung zat aktif atau bahan inti yang dikelilingi oleh suatu penyalut atau *shell* (Lachman, 1994). Mikroenkapsulasi ini dilakukan dengan tujuan agar material di dalam kapsul ini memiliki ketahanan yang lebih baik terhadap lingkungan karena adanya dinding yang melapisi. Mikrokapsul dapat dibuat dengan berbagai metode, salah satunya adalah metode penguapan pelarut. Pada metode penguapan pelarut bahan penyalut dilarutkan dalam pelarut organik yang mudah menguap, kemudian bahan aktif didispersikan di dalamnya lalu dibuat emulsi dalam fase air. Penyalut yang digunakan adalah *Carboxymethyl Cellulose* (CMC) yang mudah didapatkan dan harganya yang lebih murah. Emulsi tersebut kemudian diuapkan pelarutnya sambil terus diaduk dengan kecepatan tertentu. Menurut T. Kusumaningsih (2012), modifikasi kitosan tersambung silang etilen glikol diglisidil eter (PSF-EGDE-CTS) dengan metode



penguapan pelarut memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih bagus apabila dibandingkan dengan kitosan saja tanpa modifikasi yaitu sebesar 19,03 mg/g.

Metode Penelitian

Bahan

Kitosan (kadar air = 11,5%), Asam Asetat p.a, Tween 80, *Carboxymethyl Cellulose* (CMC), Kalium Peroksodisulfat Merck, NaOH, Metanol, Methyl Orange, Paraffin, N-heksana, Aquades.

Perlakuan Bahan Baku

Butiran kitosan dibuat dengan melarutkan 2 gram kitosan di dalam 100 ml 2% (b/b) asam asetat. Larutan yang terbentuk diteteskan dengan pipet tetes secara perlahan ke dalam suatu *gelation medium* terdiri dari 20% (b/b) NaOH, 30% (b/b) metanol, 50% (b/b) aquades. Butiran kitosan yang terbentuk dibiarkan dalam medium ini selama 24 jam, selanjutnya dicuci dengan aquades.

Mikroenkapsulasi dengan *Carboxy Methyl Cellulose* (CMC)

Butiran kitosan yang sudah dicuci, disambung silang dengan $K_2S_2O_8$ dengan ditambahkan 200 ml $K_2S_2O_8$ dengan konsentrasi 2% kemudian didiamkan selama 12 jam. *Carboxy Methyl Cellulose* (CMC) sebanyak 1 gram, 2 gram, 3 gram masing-masing dilarutkan dalam aseton. Kitosan gel dimasukan kedalam 60 ml paraffin cair yang mengandung 1,2 ml tween 80, kemudian diaduk dalam homogenizer dengan kecepatan 700 rpm selama 6 jam sampai seluruh aseton menguap. Mikro kapsul yang terbentuk dikumpulkan melalui dekantansi dan ditambahkan n-heksan sebanyak 50 ml untuk menghilangkan paraffin cair yang melekat sebanyak 2 kali. Kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven besuhu $60^\circ C$ selama 30 menit.

Proses Adsorpsi

Hasil mikro kapsul diuji daya serapnya terhadap 50 ml larutan *Methyl Orange* 10 ppm, menggunakan kitosan 0,05 g dan waktu kontak 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 jam. Menganalisis larutan dengan spektrofotometer. Hasil optimasi daya serap, dianalisis diameter dan kenampakan permukaannya dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Hasil dan Pembahasan

Pembentukan Kitosan Termodifikasi

Formulasi mikro kapsul kitosan dibuat dalam tiga formula dengan menggunakan penyalut *carboxymethyl cellulose* (CMC) dengan metode emulsifikasi penguapan pelarut. Aseton sebagai pelarut CMC, parafin cair sebagai fasa pendispersi, tween 80 sebagai penstabil dalam formula sekaligus berfungsi sebagai emulgator yang berguna untuk membantu proses mikroenkapsulasi dengan menurunkan tegangan antar muka, dan n-heksan untuk pencucian mikro kapsul dan memadatkan mikro kapsul.



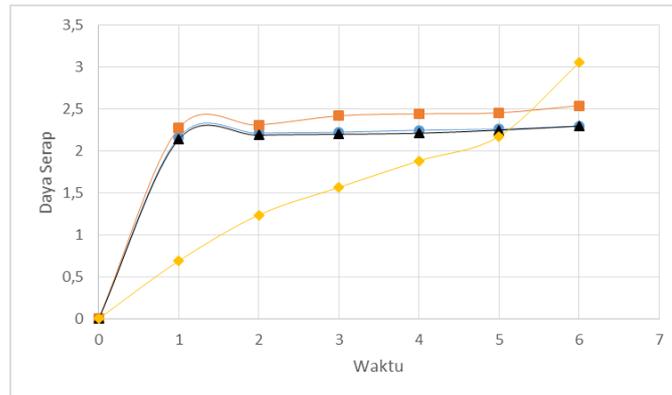
Gambar 1. Butiran Kitosan



Gambar 2. Mikro kapsul Kitosan

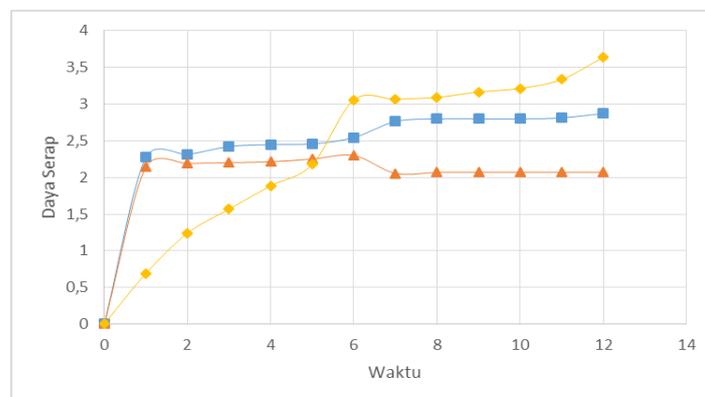
Daya Serap Kitosan

Pengujian daya serap kitosan dan kitosan termodifikasi dilakukan menggunakan zat warna *methyl orange* sebagai bahan uji. Hasil uji daya serap selama 6 jam diperoleh tiga kitosan termodifikasi terbaik yaitu pada kitosan tersambung silang, mikro kapsul kitosan dengan CMC 1 gram, dan mikro kapsul kitosan tersambung silang dengan CMC 1 gram seperti tersaji dalam gambar 3.



Gambar 3. Grafik Hubungan Daya Serap Kitosan dan Kitosan Termodifikasi Terhadap Waktu Kontak.
Note: ●= Kitosan, ■= Kitosan Tersambung Silang, ▲= Mikro kapsul Kitosan dengan CMC 1 gram, ◆= Mikro kapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ dengan CMC 1 gram

Dari gambar 3 dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan daya serap pada kitosan termodifikasi, yaitu sebesar 10,6% untuk kitosan tersambung silang dan 32,87% untuk mikro kapsul kitosan tersambung silang. Sedangkan untuk mikro kapsul kitosan tanpa sambung silang daya serapnya hampir sama dengan kitosan bahan baku karena mikro kapsul tidak tersalut sempurna. Pada grafik diatas masih terjadi kenaikan daya serap pada mikro kapsul kitosan tersambung silang, sehingga dilakukan pengujian kembali terhadap kitosan termodifikasi dengan menambah waktu adsorpsi menjadi 12 jam dan diperoleh hasil sebagai berikut :



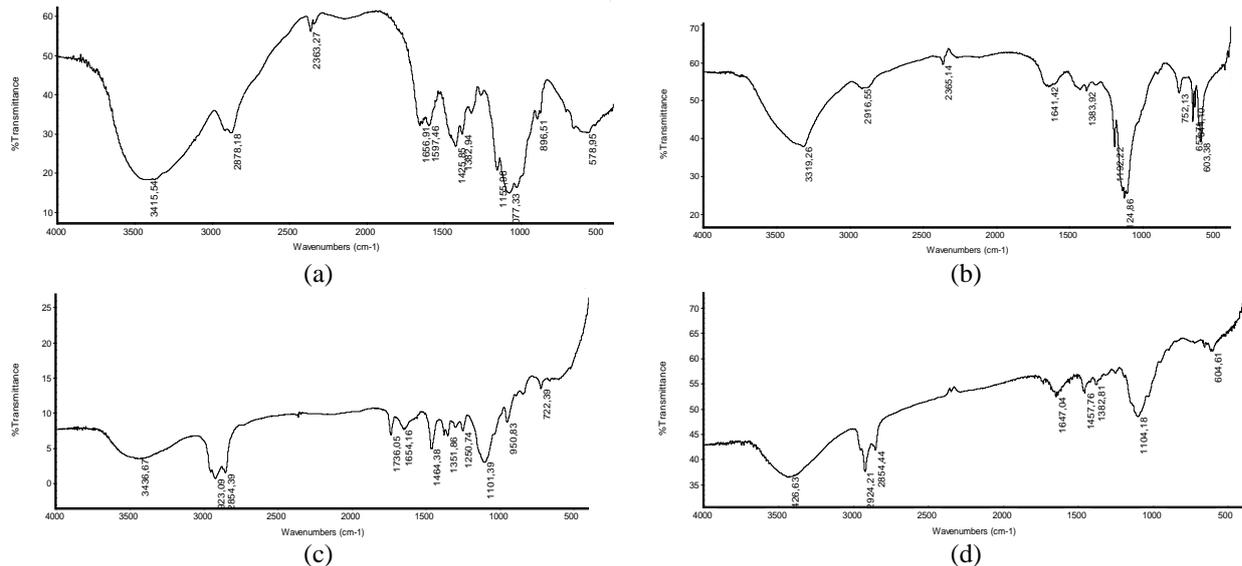
Gambar 4. Grafik Hubungan Daya Serap Kitosan Termodifikasi Terhadap Waktu Kontak. Note: ■= Kitosan Tersambung Silang, ▲= Mikro kapsul Kitosan dengan CMC 1 gram, ◆= Mikro kapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ dengan CMC 1 gram

Gambar 4 menunjukkan bahwa mikro kapsul kitosan yang tersambung silang dengan $K_2S_2O_8$ mempunyai daya serap lebih besar dibandingkan kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dan mikro kapsul kitosan tanpa sambung silang, walaupun membutuhkan waktu yang lebih lama namun daya serap mikro kapsul kitosan yang tersambung silang terus meningkat. Hal tersebut disebabkan karena mikro kapsul kitosan mempunyai dinding pelapis dari polimer yang menghalangi pelepasan kitosan tersambung silang sehingga daya serapnya tidak terlalu besar tetapi efektif menyerap dalam waktu lama. Sedangkan, daya serap pada kitosan tersambung silang dan mikro kapsul kitosan tanpa sambung silang tinggi pada awal waktu adsorpsi saja, tetapi semakin lama semakin menurun. CMC pada mikro kapsul kitosan tanpa sambung silang tidak dapat menyalut sempurna pada kitosan tanpa sambung silang sehingga dinding penyalut sangat rapuh dan mudah memudar.

Karakterisasi Mikro kapsul Kitosan

1. Derajat Deasetilasi

Derajat Deasetilasi (DD) menunjukkan banyaknya amino bebas dalam polisakarida kitosan. Secara langsung, DD akan mempengaruhi sifat fisik-kimia dari produk kitosan dan juga mempengaruhi biodegradabilitas serta aktifitas imunologinya. Derajat deasetilasi kitosan dapat diukur dengan berbagai metode dan yang lazim digunakan adalah metode *base line* spektroskopi IR transformasi Fourier (FTIR).



Gambar 5. Spektrum FT-IR untuk (a) Kitosan Bahan Baku, (b) Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$, (c) Mikrokapsul Kitosan, dan (d) Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$

Kitosan berdasarkan struktur molekulnya mempunyai gugus fungsi hidroksil $-OH$ dan gugus amina $-NH_2$. Penyusuran dilakukan dengan analisis FTIR pada daerah frekuensi $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Gambar 5a menunjukkan gugus $-OH$ dan $-NH_2$ kitosan masing-masing terletak pada angka gelombang 3415 dan 1656 cm^{-1} . Derajat deasetilasi kitosan dengan metode *base line* diperoleh nilai $49,89\%$ sehingga belum memenuhi standar mutu kitosan komersial yaitu $\geq 70\%$. Gambar 5b menunjukkan gugus $-OH$ dan $-NH_2$ kitosan tersambung silang KPS masing-masing terletak pada angka gelombang $3319,26$ dan $1641,42\text{ cm}^{-1}$. Derajat deasetilasi kitosan tersambung silang KPS meningkat $1,14\%$ menjadi $51,03\%$. Gambar 5c menunjukkan gugus $-OH$ dan $-NH_2$ mikrokapsul kitosan masing-masing terletak pada angka gelombang $3436,67$ dan $1654,16\text{ cm}^{-1}$ dengan derajat deasetilasi menurun menjadi $42,78\%$. Sedangkan, gambar 5d menunjukkan gugus $-OH$ dan $-NH_2$ mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ masing-masing terletak pada angka gelombang $3426,63$ dan $1647,04\text{ cm}^{-1}$ dengan derajat deasetilasi meningkat menjadi $52,22\%$. Peningkatan derajat deasetilasi dikarenakan adanya pemutusan rantai polimer menjadi monomer-monomer akibat proses gelasi ionik sehingga gugus amino mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ bertambah dan daya serapnya menjadi lebih baik.

Tabel 1. Ikatan-ikatan pada FTIR yang terbentuk

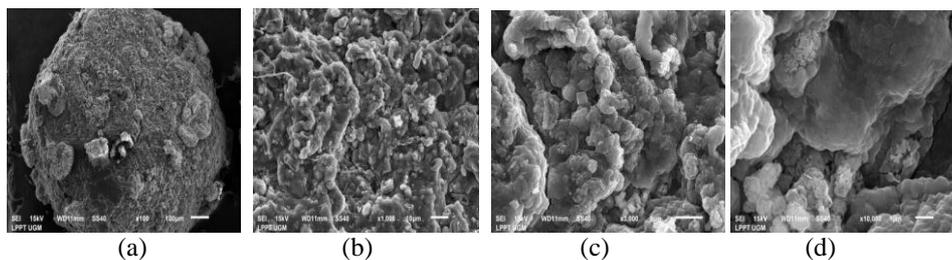
Ikatan	Literatur	Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang
S=O	615	604,61
S-O	1123	1104,18
N-H	1590	1647,04

Menurut Periasamy (2009), sambung silang kitosan dengan KPS menyebabkan munculnya ion sulfat yang ditemukan pada puncak 1123 cm^{-1} dan 615 cm^{-1} . Dari spektrum FTIR gambar 5b dan 5d terlihat puncak sulfat pada kitosan tersambung silang adalah $1124,86\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada mikrokapsul kitosan tersambung silang berada pada angka gelombang $1104,18\text{ cm}^{-1}$. Gugus amino pada kitosan ditandai dengan puncak pada panjang gelombang 1590 cm^{-1} , namun pada mikrokapsul kitosan tersambung silang ditemukan pada $1647,04\text{ cm}^{-1}$. Pergeseran ke panjang gelombang yang lebih tinggi tersebut mengindikasikan interaksi dengan anion sulfat.

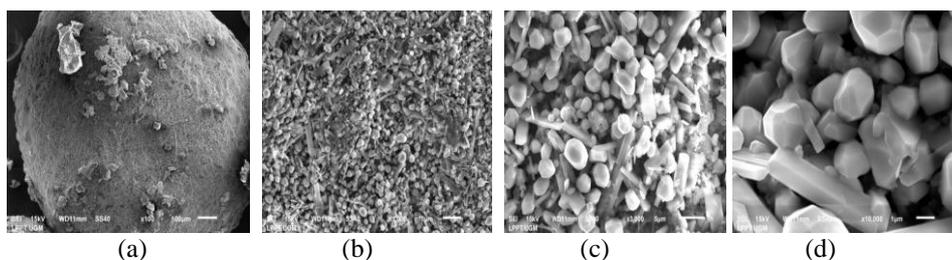
2. Morfologi Permukaan Kitosan

Pada pengadukan yang lambat akan menghasilkan mikrokapsul dengan ukuran partikel yang lebih besar, sebaliknya pada pengadukan yang lebih tinggi dapat menyebabkan terbentuknya mikrokapsul dengan ukuran yang lebih kecil. Kondisi optimum yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan menggunakan kecepatan pengadukan 700 rpm selama 6 jam (Febriyenti et al., 2013). Hasil analisis SEM menunjukkan karakterisasi morfologi permukaan kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dan mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dengan berat penyalut CMC 1 gram . Perbesaran $\times 100$ sampai $\times 10.000$ terlihat terbentuk partikel kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ berukuran sekitar $1083\text{ }\mu\text{m}$ dan mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ berukuran sekitar $1246\text{ }\mu\text{m}$, lebih besar dari kitosan sambung silang $K_2S_2O_8$ karena terdapat penyalut pada

permukaan. Hasil Analisis SEM pada Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ dan Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ dapat dilihat pada gambar 6 dan gambar 7.



Gambar 6. Foto SEM Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ pada perbesaran (a) x100, (b) x1000, (c) x3000, dan (d) x10000



Gambar 7. Foto SEM Kitosan Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang $K_2S_2O_8$ pada perbesaran (a) x100, (b) x1000, (c) x3000, dan (d) x10000

Pada gambar 6a dengan perbesaran x100 terlihat permukaan kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ terdapat beberapa retakan dan pori-pori yang besar tetapi tidak merata, sedangkan pada permukaan mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ lebih halus dan pori-pori yang dihasilkan lebih seragam. Pori-pori yang besar dan beberapa retakan pada kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ ini yang menyebabkan kemampuan menyerapnya cepat pada awal waktu namun semakin lambat seiring bertambahnya waktu adsorpsi dan membuat kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ menjadi mudah rusak.

Pada perbesaran x1000, x3000, dan x10.000 memperlihatkan perbedaan permukaan kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dengan permukaan setelah dibuat menjadi mikrokapsul. Kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ tidak terdapat butiran-butiran yang menempel pada permukaan, sedangkan pada mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ terdapat butiran-butiran yang menempel yang membuktikan bahwa penyalut CMC menempel dan menyalut kitosan yang tersambung silang $K_2S_2O_8$. Penyalut membuat proses adsorpsi berjalan lama karena adanya lapisan pada permukaan kitosan sehingga kitosan tidak langsung menyerap zat warna, namun daya tahan (kekuatan) dari kitosan bertambah karena kitosan menjadi tidak mudah rusak. Kitosan mampu menyerap zat warna lebih banyak dalam waktu yang lama karena adanya lapisan penyalut yang melindunginya.

Kesimpulan

Sintesis mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ berhasil dibuat dengan menggunakan penyalut *carboxymethyl cellulose* (CMC) dengan metode penguapan pelarut. Mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ mampu meningkatkan derajat deasetilasi kitosan menjadi 52,22% dan mempunyai kemampuan daya serap yang relatif tinggi terhadap zat warna *methyl orange* (MO) dibandingkan dengan butiran kitosan, kitosan tersambung silang dengan $K_2S_2O_8$, dan mikrokapsul kitosan tanpa sambung silang dengan $K_2S_2O_8$ yaitu sebesar 3,0561 mg/g. Mikrokapsul dengan massa penyalut relatif baik dicapai dengan berat penyalut 1 gram, kitosan sebanyak 2 gram, pelarut asam asetat 2% sebanyak 100 ml, $K_2S_2O_8$ 2% sebanyak 200 ml, pengadukan selama 6 jam dan kecepatan pengadukan 700 rpm. Hasil analisis SEM, mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dengan massa penyalut CMC 1 gram berukuran sekitar 1246 μm . Kondisi optimum adsorpsi zat warna methyl orange oleh mikrokapsul kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ adalah 12 jam.



Daftar Pustaka

- Arrascue, M. L., Garcia, H. M., Horna, O., and Guibal, E., 2003, *Gold Sorption on Chitosan Derivatives*, Hydrometallurgy, 71, 191-200.
- Bazrafshan E., Zarei A. A., Nadi H. and Zazouli M. A. *Adsorptive removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by Moringa peregrina ash*. Indian Journal of Chemical Technology 2014; 21: 105–113.
- Febriyenti, Elfi Sahlan Ben, dan Tiara Prima. *Formulasi Mikrokapsul Glikuidon Menggunakan Penyalut Etil Selulosa Dengan Metode Emulsifikasi Penguapan Pelarut*. Padang: Fakultas Farmasi Universitas Andalas, 2013.
- Fei, C., Luo, G S., Wang W W., and Wang Y J. *Preparation and Adsorption Ability of Polysulfone Microcapsules Containing Modified Chitosan Gel*. Tsinghua Science and Technology 2005, vol. 10(5), p. 535-541.
- Hsu, S. C, and Don, T. M. *Free Radical Degradation of Chitosan with Potassium Persulfate*. Polymer Degradation and Stability 2002; 75(1): 73-83.
- Kusumaningsih, Triana, Desi Suci Handayani, dan Yuni Lestari. *Pembuatan Mikrokapsul Kitosan Gel Tersambung Silang Etilen Glikol Diglisidil Eter (Psf-Edge-Cts) Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red Mx 8b*. ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia 2012, Vol. 8, No. 1, hal. 47-56.
- Lachman, L., and Lieberman, H. A. *Teori dan Praktek Farmasi Industri*. Edisi Kedua, Jakarta: UI Press. 1994 :1091-1098
- Li, Nan and Bai, Renbi. *Novel modification of chitosan hydrogel beads for improved properties as an adsorbent*, Singapore: Department of Chemical and Biomolecular Engineering National University of Singapore
- Liu, Z., Zhou, J., Zeng, Y., dan Ouyang, X. *The Enhancement and Encapsulation of Agaricus bisporus Flavor*. Journal of Food Engineering 2004, Vol. 65 (3):391–396.
- Mahatmanti, F. Widhi Dan Woro Sumarni. *Kajian Termodinamika Penyerapan Zat Warna Indikator Metil Oranye (Mo) Dalam Larutan Air Oleh Adsorben Kitosan*. JSKA 2003, Vol. VI, No.2.
- Sugita, Purwantiningsih, dkk. *Kitosan : Sumber Biomaterial Masa Depan*. Bogor : IPB Press. 2009.
- Thies, C. *A Survey of Microencapsulation Processes dalam Benita, S.(ed). Microencapsulation Methods and Industrial Applications*. Marcel Dekker 1996, Inc. New York. 1-19.



Lembar Tanya Jawab

Moderator : **Jayanudin (Universitas Sultan Ageng Tirtayasa)**
Notulen : **Retno Ringgani (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Alfia Virgiandini (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa yang dimaksud metode penguapan pelarut dan mengapa memilih metode penguapan pelarut pada penelitian ini ?
Jawaban : Metode penguapan pelarut adalah penyalut dilarutkan dalam pelarut organik yang udah menguap, dicampur dengan bahan inti (kitosan) dengan media emulsi parafin dan tween 80. Metode ini dipilih karena mudah dijalankan dan peralatannya mudah dicari.
2. Penanya : Bety Alfitamara (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa kegunaan parafin dan tween 80 pada penelitian ini ?
Jawaban : Penggunaan parafin digunakan sebagai media mendispersi sedangkan Tween 80 digunakan sebagai penurun tegangan muka
3. Penanya : Jayanudin (UGM – Universitas Sultan Ageng Tirtayasa)
Pertanyaan : Jelaskan pernyataan Anda yang menyebutkan mikrokapsul melindungi bioaktif, penjelasannya seperti apa ?
Jawaban : Kitosan yang fungsinya sebagai penyerap berperan sebagai bahan aktif, sedangkan CMC sebagai penyalut dalam hal ini adalah mikrokapsulnya. Jika penyalut (mikrokapsul) CMC tidak ada maka kemampuan kitosan sebagai penyerap rapuh. Pada awal proses memiliki kemampuan adsorb yang tinggi selanjutnya kemampuannya akan menurun.