

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KITOSAN BERTAUT SILANG GLUTARALDEHIDA SEBAGAI ADSORBEN PEMURNIAN MINYAK AKAR WANGI

Muhammad Fathurrahman¹, Purwantiningsih Sugita², Henny Purwaningsih²

¹ Department Kimia, FMIPA, Universitas Pakuan, Jl. Pakuan Bogor PO.BOX 452, Indonesia

² Department Kimia, FMIPA, Institut Pertanian Bogor, Darmaga, Bogor 16880, Indonesia

*E-mail: fathur110590@gmail.com

Abstract: Synthesis of glutaraldehyde cross-linked chitosan (chitosan-GA) has been done and characterized by using FTIR and TGA. Adsorption of Fe(III) ion by glutaraldehyde cross-linked chitosan (chitosan-GA) has been studied by using batch method. The objectives of this research are to know optimum adsorption condition of Fe(III) ion by chitosan-GA, then study influence of Cu(II) ion to adsorption of Fe(III) ion and its application to vetiver oil. Optimum conditions are finding out by response surface Box Behnken method. Percent adsorption value of Fe(III) ion by Chitosan-GA (DD = 78%) is about 91,8439% in optimum conditions : weight adsorbent 0,75 gram, temperature 25°C, time contact 360 minutes. Percent adsorption of Fe(III) ion was decreased from 91,9521% to 79,724% because the existence of Cu(II) ion. The color of vetiver oil was changed from dark to reddish brown.

Keywords: adsorption; cross-linked chitosan; glutaraldehyde; Fe(III) ion; vetiver oil

Abstrak: Kitosan bertaut silang glutaraldehida (kitosan-GA) disintesis dan dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan TGA. Adsorpsi ion Fe(III) oleh kitosan-GA telah dipelajari dengan menggunakan metoda Batch. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi optimum dari adsorpsi ion Fe(III) oleh kitosan-GA, kemudian dilanjutkan dengan mempelajari pengaruh ion Cu (II) terhadap adsorpsi Fe(III) dan aplikasinya pada minyak akar wangi. Optimasi dilakukan dengan menggunakan metode respon permukaan desain Box Behnken. Serpih kitosan-GA dengan derajat deasetilisasi 78% mempunyai persen adsorpsi terhadap ion Fe(III) sebesar 91,9521% pada kondisi optimum: bobot adsorben 0,75 gram, suhu 25°C, dan waktu kotak 360 menit. Persen adsorpsi ion Fe(III) yang awalnya 91,9521% mengalami penurunan menjadi 79,7244% akibat adanya ion Cu(II). Minyak akar wangi yang awalnya berwarna gelap kemudian berubah menjadi cokelat kemerahan.

Kata kunci: adsorpsi; kitosan bertaut silang; glutaraldehida; ion Fe(III); minyak akar wangi

PENDAHULUAN

Minyak akar wangi adalah salah satu komoditas ekspor non-migas Indonesia.

Minyak ini dalam dunia perdagangan internasional sering disebut *Java Vetiver oil*. Minyak ini dihasilkan melalui proses

penyulingan terhadap hasil budi daya tanaman akar wangi (*Vetiveria zizanioides*). Minyak akar wangi bermutu tinggi banyak digunakan sebagai zat pengikat bau (*fixative*) untuk parfum, sedangkan minyak akar wangi bermutu rendah banyak digunakan sebagai pewangi sabun.

Pembeli produk minyak akar wangi ini adalah para pengusaha pabrikan atau importir. Sebagian besar konsumen produk ini adalah pembeli luar negeri, walaupun ada pembeli dalam negeri jumlahnya sangat sedikit. Tabel 1 menunjukkan kebutuhan pasar dunia terhadap minyak akar wangi.

Tabel 1. Jumlah kebutuhan pasar dunia terhadap minyak akar wangi

No	Negara Tujuan	Volume/Ton/Tahun
1	Amerika Serikat	80
2	Perancis	60
3	Jepang	15
4	Jerman	6
5	Italia	4
6	Belanda	9
7	Spanyol	4
8	Swiss	15
9	Inggris	7
10	Negara lainnya	70
Jumlah		270

Sumber : Disperindag Kab. Garut (2012)

Tabel 1 menunjukkan bahwa total kebutuhan pasar dunia terhadap minyak akar wangi mencapai 270 ton pertahunnya, sedangkan minyak akar wangi yang diproduksi para penyuling di Kabupaten Garut dapat mencapai 50 - 75

ton/tahun (Disperindag Kab. Garut, 2012). Hal ini tentu saja bergantung kepada ketersediaan bahan baku, cuaca, dan permintaan. Minyak akar wangi dari Garut tidak mempunyai saingan produk sejenis di dalam negeri, namun di luar negeri produk serupa dihasilkan oleh beberapa negara, seperti negara Bourbon, Haiti, China, dan India. Tabel 2 menunjukkan data negara pengekspor utama minyak akar wangi.

Tabel 2. Volume minyak akar wangi yang dihasilkan oleh beberapa negara

No	Negara	Volume (ton/tahun)
1	Bourbon	± 36
2	Indonesia	± 52
3	Haiti	± 82

Sumber : Disperindag Kab. Garut (2012)

Tabel 2 menunjukkan bahwa produksi minyak akar wangi Indonesia dari segi volume dapat bersaing dengan negara-negara lain, akan tetapi dari segi harga masih terbilang rendah. Sebagai perbandingan, pada tahun 2011 harga terendah produk minyak akar wangi Indonesia adalah 111,11 USD/Kg, sedangkan produk minyak akar wangi Haiti memiliki harga terendah sebesar 150,10 USD/Kg (Disperindag Kab. Garut, 2012). Penyebab utama terjadinya perbedaan harga ini adalah karena perbedaan mutu.

Hasil observasi peneliti menunjukkan bahwa minyak hasil penyulingan akar

wangi di Garut masih terlihat lebih gelap dan berwarna kehitaman. Menurut Hernani (2006), minyak yang terlihat lebih gelap dan berwarna kehitaman itu akibat adanya kontaminasi dari logam Fe dan Cu.

Pemurnian adalah salah satu proses yang digunakan untuk meningkatkan kualitas minyak agar mempunyai nilai jual yang lebih tinggi. Proses pemurnian minyak akar wangi dapat dilakukan secara kimia ataupun fisika. Proses pemurnian secara fisika dapat dilakukan dengan mendestilasi ulang minyak yang dihasilkan (*redistillation*). Pemurnian secara fisika menghasilkan minyak yang warnanya lebih jernih dan konsentrasi komponen utamanya menjadi lebih tinggi, namun cara ini memerlukan peralatan penunjang yang cukup spesifik dan biaya operasional yang relatif mahal.

Pemurnian secara kimia dapat dilakukan dengan beberapa cara, salah satunya adalah metoda adsorpsi. Adsorpsi adalah metoda yang tepat dan mudah dalam menyerap ion logam. Metoda adsorpsi menggunakan peralatan yang lebih sederhana, karena hanya diperlukan pencampuran dengan adsorben pada kondisi tertentu (Firdaus 2009).

Penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan kualitas minyak akar

wangi dengan menggunakan adsorben sudah banyak dilakukan. Beberapa adsorben tersebut misalnya adalah bentonit 2% (b/v) yang diaplikasikan pada minyak akar wangi dapat meningkatkan kadar vetiverol dari 48,67% menjadi 49,18%, kemudian kadar logam Fe berkurang dari 2,76 ppm menjadi 2,53 ppm dan kadar logam Cu berkurang dari 2,13 ppm menjadi 1,96 ppm (Hernani 2006). Pada penelitian yang dilakukan oleh Firdaus (2009), dilaporkan bahwa penggunaan zeolit 2% (b/v) pada minyak akar wangi dapat meningkatkan kadar vetiverol dari 51,90% menjadi 78,68%, namun kandungan asamnya masih melebihi batas standar. Selain itu, penggunaan arang aktif pada minyak akar wangi telah dilaporkan dapat menyerap zat warna sebanyak 90% dari jumlah zat warna yang terdapat dalam minyak, namun arang aktif mempunyai pori-pori yang dapat menyebabkan minyak terperap ke dalamnya. Minyak yang sudah masuk ke dalam pori-pori arang aktif ini sangat sulit untuk dipisahkan (Sani 2011).

Adsorben yang sedang marak dikembangkan adalah kitosan. Kitosan merupakan polimer yang melimpah di alam yang dihasilkan dari proses deasetilisasi kitin. Penelitian mengenai kitosan sebagai adsorben dengan atau

tanpa modifikasi telah banyak dilaporkan. Kemampuan kitosan untuk menarik ion-ion logam melalui mekanisme pengkelatan atau pertukaran ion (bergantung kepada jenis ion logam dan pH larutan) dikarenakan gugus amino dan hidroksida pada struktur kimia kitosan.

Penggunaan kitosan secara langsung sebagai adsorben kurang efektif karena kitosan rapuh secara mekanik dan mudah didegradasi secara biologi, serta mudah larut dalam asam encer (Sugita *et al.* 2009). Hal tersebut dapat diatasi dengan melakukan modifikasi menjadi kitosan bertaut silang. Salah satu bahan penaut silang yang sering digunakan adalah glutaraldehida (GA). GA ini dipilih sebagai penaut silang karena dapat meningkatkan sifat mekanik dari kitosan sehingga stabilitas struktur kitosan meningkat baik secara termal maupun dalam asam (Muharam *et al.* 2010).

Penelitian terkait aplikasi kitosan-GA pada minyak pernah dilakukan oleh Rahmi dan Julinawati (2009), yang telah melaporkan bahwa penggunaan 5 gram kitosan-GA pada minyak solar untuk adsorpsi ion logam Cu(II) pada suhu 70 °C selama 75 menit menghasilkan persen adsorpsi sebesar 73%. Penelitian lain dilakukan oleh Muharam *et al.* (2010), yang telah melaporkan bahwa

penggunaan 0,875 gram kitosan-GA untuk mengadsorpsi ion $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ pada pH 2 selama 120 menit menghasilkan persen adsorpsi sebesar 97,874%. Penelitian penggunaan kitosan-GA sebagai adsorben ion logam pada minyak akar wangi sampai saat ini belum dilakukan.

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka dilakukan penelitian mengenai pembuatan serpih kitosan bertaut silang glutaraldehida untuk mengadsorpsi ion logam Fe(III) dan Cu(II) pada minyak akar wangi. Sebagai pembanding, maka dilakukan studi adsorpsi ion logam Fe(III) dalam larutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oleh kitosan-GA. Ion logam Fe(III) dipilih karena kadar ion logam Fe(III) dalam minyak akar wangi lebih tinggi dibandingkan dengan ion logam Cu(II). Studi adsorpsi tersebut meliputi sintesis kitosan-GA beserta karakterisasinya menggunakan Spektroskopi IR dan DTA (*Differential Thermal Analysis*) / TGA (*Thermogravimetric Analysis*). Setelah itu dilakukan optimasi proses adsorpsi dengan parameter bobot adsorben, waktu, dan suhu. Selanjutnya dilakukan penelitian kinetika, termodinamika dan isothermal adsorpsi. Setelah itu dilakukan penelitian mengenai desorpsi kitosan-GA dan pengaruh ion logam Cu(II) terhadap

adsorpsi ion logam Fe(III) oleh kitosan-GA kemudian diaplikasikan pada sampel minyak akar wangi hasil penyulingan yang berasal dari Garut. Tahap yang terakhir adalah analisis perubahan warna dari minyak akar wangi sebelum dan sesudah dilakukan adsorpsi ion logam oleh kitosan-GA.

Tujuan dari penelitian ini adalah mencari kondisi optimum adsorpsi kitosan-GA terhadap ion Fe(III), kemudian dilanjutkan mempelajari pengaruh ion logam Cu(II) terhadap adsorpsi ion logam Fe(III) oleh kitosan-GA yang diaplikasikan pada minyak akar wangi serta menganalisis perubahan warna minyak akar wanginya.

METODE

Alat yang digunakan antara lain Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) model Shimadzu AA7000; (DTA) dan *Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis* (TG/DTA) model Shimadzu DTG-60H FC-60A TA-60WS; Spektrometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR) model Brucker Tensor 37; Spektrofotometer UV-Vis model Shimadzu; tanur; termometer; *Water Bath*; labu takar; gelas kimia; dan labu erlenmeyer.

Bahan-bahan yang digunakan antara lain minyak akar wangi, kitosan (Brataco,

derajat deasetilasi = 78%), FeCl₃.6H₂O, CuSO₄.5H₂O, HCl, GA, dan aquades.

Analisis Kadar Ion Fe(III) dan Cu(II) dalam Minyak Akar Wangi

Sejumlah sampel minyak akar wangi yang berasal dari penyulingan akar wangi di Garut diambil ± 2,5 g kemudian ditimbang setelah itu ditanur sampai suhu 600°C selama 5 jam. Abu hasil tanur dilarutkan dengan HCl p.a sebanyak 5 mL kemudian dipanaskan secara hati-hati sampai volume berkurang setengah dari volume awal. Campuran disaring, kemudian filtratnya dimasukkan ke dalam labu takar 25 mL. Setelah itu dilakukan analisis awal kadar ion Fe(III) dan Cu(II) oleh AAS pada panjang gelombang 248,3 dan 324,7 nm.

Pembuatan Serpih Kitosan-GA dan Karakterisasinya

Pembuatan serpih kitosan bertaut silang glutaraldehida ini dilakukan dengan mengacu kepada metode yang dilakukan oleh Muharam *et. al.* (2010). Prosedurnya, serpih kitosan ditimbang sebanyak 5 gram kemudian direndam dalam 75 mL glutaraldehida 2,5% sambil diagitasi selama 24 jam kecepatan 220 rpm pada suhu kamar. Selanjutnya serpih kitosan-GA dicuci dan dikeringkan pada suhu kamar. Kitosan dan kitosan-GA

yang telah terbentuk kemudian dianalisis termal menggunakan DTA/TGA dan analisis gugus fungsi dengan menggunakan FTIR, untuk memastikan kitosan telah terikat silang dengan GA.

Optimasi Adsorpsi Ion Fe(III) oleh Kitosan-GA

Proses optimasi dilakukan pada tiga parameter, yaitu waktu kontak, suhu dan bobot adsorben. Prosedurnya, serpih kitosan-GA ditambahkan ke dalam 50 mL larutan Fe(III) 10 ppm yang telah diatur pada pH 5. Penentuan kondisi pH ini didasarkan kepada hasil penelitian Dai *et. al.* (2012) yang telah melaporkan bahwa adsorpsi ion logam Fe(II) dan Fe(III) oleh kitosan bertaut silang tiourea mencapai kondisi optimum pada pH = 5. Setelah itu campuran diaduk pada kondisi percobaan sesuai rancangan percobaan *Box Behnken*. Tabel 3 menunjukkan rancangan percobaan metode respon permukaan *Box Behnken*. Campuran kemudian disaring dan kadar ion Fe(III) dalam filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom pada panjang gelombang 248,3 nm. Panjang gelombang tersebut merupakan panjang gelombang maksimal yang spesifik diserap oleh ion Fe(III) dalam alat spektrofotometer serapan atom.

Tabel 3. Rancangan percobaan respon permukaan *Box Behnken*

No	X ₁	X ₂	X ₃	Waktu (menit)	Suhu (°C)	Bobot Adsorben (g)
1	-1	-1	0	30	25	0,75
2	1	-1	0	360	25	0,75
3	-1	1	0	30	45	0,75
4	1	1	0	360	45	0,75
5	-1	0	-1	30	35	0,50
6	1	0	-1	360	35	0,50
7	-1	0	1	30	35	1,00
8	1	0	1	360	35	1,00
9	0	-1	-1	195	25	0,50
10	0	1	-1	195	45	0,50
11	0	-1	1	195	25	1,00
12	0	1	1	195	45	1,00
13	0	0	0	195	35	0,75
14	0	0	0	195	35	0,75
15	0	0	0	195	35	0,75

Percobaan Pengaruh Ion Cu(II) terhadap Adsorpsi Ion Fe(III)

Percobaan pengaruh ion Cu(II) terhadap adsorpsi ion Fe(III) ini dilakukan dengan dua kondisi. Kondisi yang pertama adalah kondisi buatan dan yang kedua adalah kondisi alami. Kondisi buatan yang dimaksud adalah pembuatan larutan sampel yang berisi ion Fe(III) dan ion Cu(II) dengan perbandingan konsentrasi 50%:50%, sedangkan kondisi alami yang dimaksud adalah aplikasi kitosan-GA terhadap minyak akar wangi.

Uji pengaruh ion asing ini dilakukan dengan pengadukan sejumlah kitosan-GA pada 50 mL larutan sampel kondisi buatan dan alami pada suhu kamar selama 6 jam. Selanjutnya kitosan-GA

disaring dan kadar Fe dan Cu dalam filtrat dianalisa oleh spektrofotometer serapan atom dengan cara yang sama seperti pengukuran kadar logam awal.

Analisis Perubahan Warna Minyak Akar Wangi (SNI 2006)

Analisis perubahan warna minyak akar wangi ini dilakukan dengan cara memasukkan ± 5 mL minyak akar wangi sebelum dan sesudah perlakuan ke dalam tabung reaksi. Kedua tabung disandarkan pada kertas atau karton berwarna putih, dan diamati warnanya dari jarak 30 cm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar Awal Ion Fe(III) dan Cu(II) dalam Minyak Akar Wangi

Sampel minyak akar wangi diperoleh dari salah satu penyulingan di Kab. Garut. Analisis kadar ion Fe(III) dan Cu(II) dalam minyak akar wangi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS) pada panjang gelombang 248,3 dan 324,7 nm secara berturut-turut. Hasilnya didapat bahwa sampel minyak akar wangi mengandung ion logam Fe(III) sebesar 2,1724 ppm dan ion logam Cu(II) sebesar 0,3937 ppm.

Kontaminasi ion Fe(III) dan Cu(II) ini diduga berasal dari mineral dalam tanah, alat penyulingan, serta drum

penyimpanan minyak akar wangi. Supriyanto dan Zainul (2006) telah melaporkan bahwa kandungan besi dan tembaga dalam tanah dapat mencapai 360,59 dan 0,355 ppm secara berturut-turut. Unsur besi dan tembaga termasuk ke dalam golongan unsur hara mikro esensial yang dibutuhkan oleh tanaman. Tanaman dapat menyerap unsur logam ini berupa ion atau senyawa kompleks. Unsur ini sangat berperan dalam proses metabolisme dalam tanaman. Hal ini memperkuat dugaan bahwa kontaminasi ion Fe(III) dan Cu(II) pada minyak akar wangi sebagian berasal dari tanah.

Alat penyulingan dan penyimpanan minyak akar wangi terbuat dari logam yang mengandung unsur besi dan tembaga. Hal ini tidak menutup kemungkinan bahwa selama proses penyulingan dan penyimpanan, terjadi reaksi pembentukan senyawa kompleks antara ion logam dengan komponen-komponen senyawa organik dalam minyak akar wangi.

Hasil Pembuatan Serpih Kitosan-GA dan Karakterisasinya

Hasil pembuatan serpih kitosan-GA dari setiap proses dihomogenisasi terlebih dahulu sebelum dilakukan karakterisasi. Hal ini dilakukan agar data yang diperoleh dapat mewakili seluruh

kitosan-GA yang dihasilkan dari setiap proses pembuatannya. Gambar 1 menunjukkan kitosan-GA yang dihasilkan setelah dihomogenisasi.



Gambar 1. Kitosan-GA setelah dihomogenisasi

Setelah itu, kitosan dan kitosan-GA hasil sintesis tersebut di analisis gugus fungsinya menggunakan FTIR. Analisis gugus fungsi kitosan dan kitosan-GA dilakukan untuk dapat mengetahui keberhasilan sintesis kitosan-GA.

Spektrum FTIR dari kitosan dan kitosan-GA ditampilkan pada Gambar 2. Puncak serapan yang dapat ditandai untuk kitosan dan kitosan-GA berdasarkan hasil analisis FTIR disajikan pada Tabel 4.

Hasil analisis gugus fungsi yang disajikan pada Tabel 4 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan spektrum IR antara kitosan dan kitosan yang telah tertaut silang GA. Bilangan gelombang untuk vibrasi ulur gugus O-H, C-H, dan C-O terlihat bergeser ke bilangan

gelombang yang lebih tinggi. Pergeseran bilangan gelombang ini disebabkan adanya tautan silang yang sudah terbentuk antara polimer kitosan. Tautan silang ini menyebabkan pergerakan molekul menjadi lebih terbatas, sehingga dibutuhkan energi yang lebih besar untuk melakukan vibrasi. Besaran energi dan bilangan gelombang berbanding lurus, sesuai dengan persamaan: $E = hc\bar{\nu}$, sehingga jika bilangan gelombangnya lebih besar, maka artinya energinya pun lebih besar.

Tabel 4. Analisis gugus fungsi kitosan dan kitosan-GA berdasarkan spektrum IR

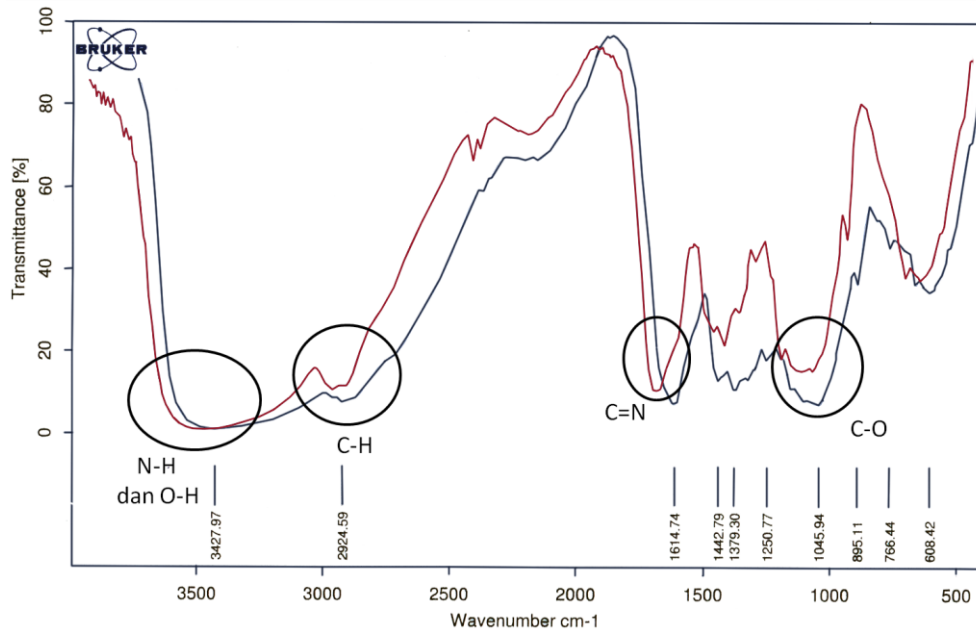
No	Bilangan gelombang (cm^{-1})		Vibrasi Ulur
	Literatur (Pavia <i>et al.</i> 2001)	Kitosan / Kitosan-GA	
1	3400-3200 (O-H)	3427,97 / 3431,01	N-H dan O-H (Overlap)
	3500-3100 (N-H)		
2	3000-2850	2924,59 / 2926,65	C-H
3	1690-1650	- / 1654,10	C=N
4	1300-1000	1045,94 / 1079,25	C-O

Tautan silang yang terjadi antara kitosan dan GA menyebabkan terbentuknya ikatan baru, yaitu ikatan C=N. Hal ini dapat dibuktikan dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang $1654,10 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi regangan C=N. Hal serupa juga telah dilakukan oleh Bin *et al.* (2013) yang telah melaporkan bahwa

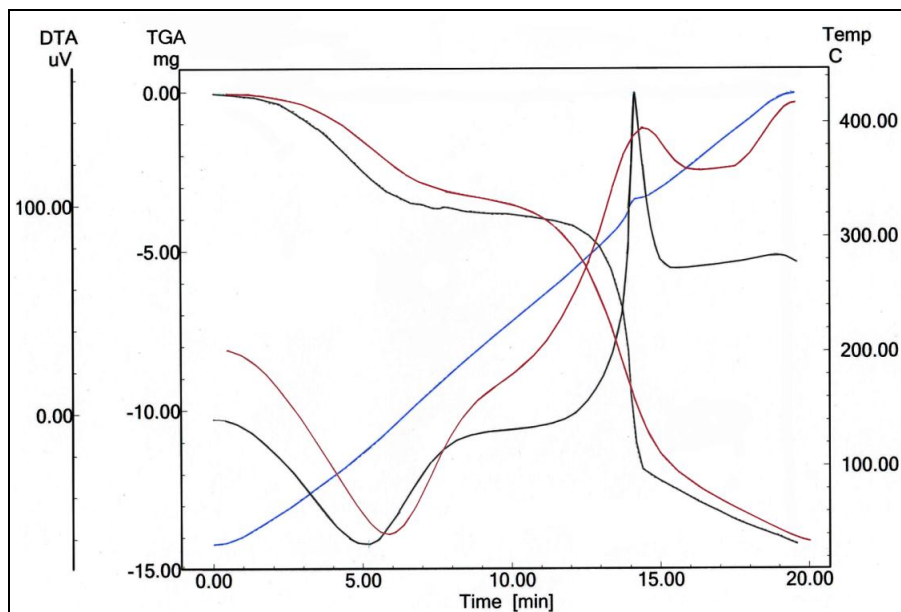
terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 1659 cm^{-1} yang ditandai sebagai vibrasi regangan C=N (basa Schiff) pada kitosan-GA.

Analisis termal kitosan dan kitosan-GA dilakukan untuk dapat mengetahui

seberapa besar pengaruh suhu terhadap kestabilan zat. Analisis termal dilakukan dengan menggunakan TG/DTA. Hasil pengujian TG/DTA untuk kitosan dan kitosan-GA ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 2. Spektrum IR Kitosan (hitam) dan Kitosan-GA (merah)



Gambar 3. Termogram DTA / TGA Kitosan (hitam) Kitosan-GA (merah)

Berdasarkan termogram TGA dari kitosan dan kitosan-GA pada Gambar 3, secara umum diperoleh tiga kurva miring yang menunjukkan adanya perubahan massa. Kalor yang terlibat pada setiap

proses perubahan massa tersebut dapat diketahui dari termogram DTA. Hasil analisis TGA dan DTA dari kitosan dan kitosan-GA dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Analisis TGA dan DTA dari kitosan dan kitosan-GA

Kurva miring	Pengurangan bobot				Proses
	Rentang Suhu	Kitosan (mg)	Rentang Suhu	Kitosan-GA (mg)	
I	40-230	3,8 mg	40-240	3,0	Endoterm
II	230-330	11,5 mg	240-340	10,5	Eksoterm
III	330-400	14,1 mg	340-400	12,5	Eksoterm

Kurva miring I terjadi pada rentang suhu 40-230°C untuk kitosan dan 40-240°C untuk kitosan-GA. Pada kurva miring I ini proses yang terjadi adalah dehidrasi atau lepasnya molekul air yang terdapat baik dalam kitosan maupun kitosan-GA. Proses dehidrasi ini merupakan proses endoterm yang ditunjukkan oleh munculnya puncak ke bawah termogram DTA. Selain itu, berdasarkan termogram TGA dapat diketahui bahwa pengurangan bobot kitosan lebih besar daripada kitosan-GA, sehingga dapat disimpulkan bahwa kitosan yang digunakan lebih banyak menyimpan molekul air dibandingkan dengan kitosan-GA.

Kurva miring II terjadi pada rentang suhu 230-330°C untuk kitosan dan 240-340°C untuk kitosan-GA. Pada kurva miring II ini proses yang terjadi adalah pemutusan ikatan C-N yang bersifat eksoterm karena terbentuk puncak pada

termogram DTA. Hal ini didasarkan pada nilai energi ikatan rata-rata yang kecil untuk ikatan C-N, yaitu sebesar 73 kkal/mol sehingga mudah diputuskan. Pada kitosan, ikatan C-N yang terjadi adalah antara atom karbon dengan gugus amina (R-NH₂), sedangkan pada kitosan-GA sebagian gugus amina pada kitosan sudah tertaut silang dengan GA membentuk imina (basa Schiff). Ikatan C-N pada imina jauh lebih kuat disebabkan karena adanya dorongan elektron dari alkil pada GA. Hal ini menyebabkan dekomposisi kitosan-GA pada tahap ini dimulai dan diakhiri pada suhu yang lebih tinggi. Asumsi ini diperkuat oleh hasil penelitian Jiao *et. al.* (2011) yang menyatakan bahwa pada rentang suhu 214,3-351,3°C terjadi dekomposisi basa Schiff yang prosesnya melepaskan kalor (eksoterm).

Kurva miring III terjadi pada rentang suhu 330-400°C untuk kitosan dan 340-400°C untuk kitosan-GA. Pada kurva miring III ini proses yang terjadi adalah pemutusan ikatan C-C (degradasi dari unit-unit kitosan). Proses ini pun merupakan proses eksoterm yang ditunjukkan oleh kurva DTA yang nilainya berada di atas 0 μ V. Asumsi ini pun diperkuat oleh hasil penelitian Jiao *et. al.* (2011) yang menyatakan bahwa pada rentang suhu 351,3-600°C terjadi dekomposisi kerangka kitosan.

Analisis TGA menunjukkan bahwa total pengurangan bobot kitosan-GA lebih kecil dibandingkan dengan kitosan. Sementara itu, analisis pergeseran suhu dekomposisi menunjukkan bahwa kitosan-GA mulai terdekomposisi pada suhu yang lebih tinggi. Berdasarkan kedua analisis ini maka dapat disimpulkan bahwa kitosan-GA lebih stabil secara termal dibandingkan dengan kitosan.

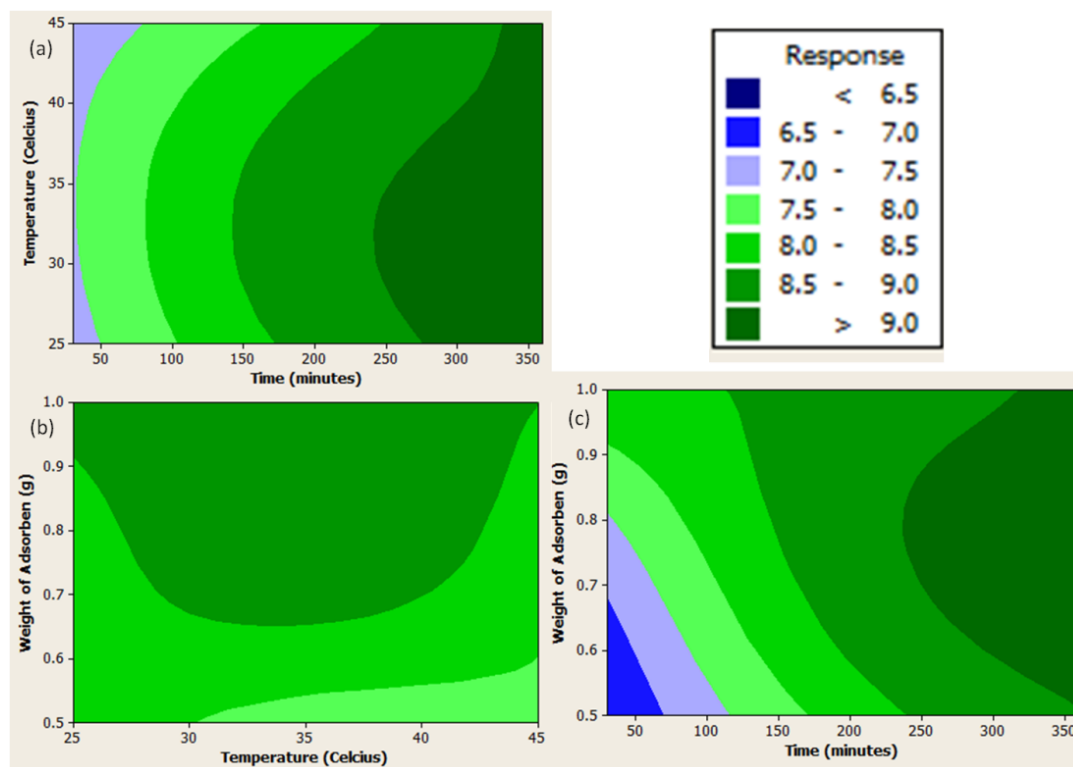
Hasil Optimasi Adsorpsi Ion Fe(III) oleh Kitosan-GA

Optimasi adsorpsi ion Fe(III) oleh kitosan-GA telah dilakukan dengan menggunakan tiga variabel bebas, yaitu bobot adsorben, suhu, dan waktu kontak, sedangkan variabel terikat atau responnya

adalah konsentrasi ion Fe(III) pada kesetimbangan dalam adsorben.

Hasil pengukuran responnya pada Gambar 4 menunjukkan bahwa secara umum respon akan meningkat apabila waktu kontak semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak sangat berpengaruh terhadap jumlah ion logam Fe(III) yang terikat pada kitosan-GA. Semakin lama waktu kontak maka jumlah ion logam Fe(III) yang teradsorpsi juga semakin banyak sampai tercapai kesetimbangan.

Variabel bebas yang lain adalah suhu. Gambar 4a dan 4b menunjukkan bahwa secara umum daerah respon optimal dihasilkan pada suhu 30–35°C. Peningkatan suhu memang dapat meningkatkan laju adsorpsi, namun pada suhu tinggi dapat terjadi kerusakan gugus fungsi yang menyebabkan berkurangnya pusat aktif adsorpsi sehingga semakin sedikit ion logam yang dapat dijerap. Jika proses adsorpsi diaplikasikan pada minyak akar wangi maka sebaiknya suhu yang digunakan adalah 25°C. Hal ini dikarenakan jika suhu dinaikkan, maka kemungkinan komponen minyak yang menguap akan semakin besar. Pada suhu 25°C, respon optimal dapat dicapai pada waktu kontak sekitar 280–360 menit, dan bobot adsorben sekitar 0,9–1,0 gram.



Gambar 4. Kontur *Respon Surface* adsorpsi ion Fe(III) oleh serpih kitosan-GA

Berdasarkan Gambar 4b dan 4c, secara umum respon optimum dicapai pada bobot adsorben sekitar 0,7–0,8 gram. Semakin besar bobot kitosan-GA artinya semakin banyak gugus amina dan hidroksi dari kitosan-GA sebagai pusat aktif adsorpsi sehingga semakin banyak ion logam Fe(III) yang dapat dijerap. Namun, pada bobot kitosan-GA sekitar 0,8–1,0 gram ternyata respon menjadi turun. Hal ini dikarenakan pengaruh suhu yang sudah dijelaskan sebelumnya.

Berdasarkan hasil percobaan respon surface Box Behnken, persen adsorpsi ion logam Fe(III) oleh kitosan-GA yang optimum yaitu sebesar 91,9521% pada kondisi suhu 25°C, bobot adsorben 0,75

gram, dan waktu kontak 360 menit. Kondisi ini dijadikan dasar untuk percobaan berikutnya.

Hasil Percobaan Pengaruh Ion Cu(II) terhadap Adsorpsi Ion Fe(III)

Penelitian pengaruh ion Cu(II) terhadap adsorpsi ion Fe(III) telah dilakukan pada kondisi buatan dan alami. Kondisi buatan adalah larutan yang terdiri atas ion logam Fe(III) dan Cu(II) dengan perbandingan konsentrasi 1:1, sedangkan kondisi alami adalah minyak akar wangi. Hasil penelitian ini disajikan pada Tabel 6.

Berdasarkan Tabel 6, persen adsorpsi ion Fe(III) yang awalnya 91,9521%

mengalami penurunan menjadi 79,7244% akibat adanya ion Cu(II). Peristiwa penurunan persen adsorpsi ini menunjukkan bahwa terjadi persaingan penjerapan antara ion Fe(III) dan Cu(II). Sisi aktif adsorben yang awalnya

menjerap seluruh ion Fe(III) kemudian dengan adanya ion Cu(II) maka adsorben juga menggunakan sebagian sisi aktifnya untuk menjerap ion Cu(II) dengan persen adsorpsi sebesar 29,7226%.

Tabel 6. Persen adsorpsi simultan ion Fe(III) dan Cu(II) oleh kitosan-GA

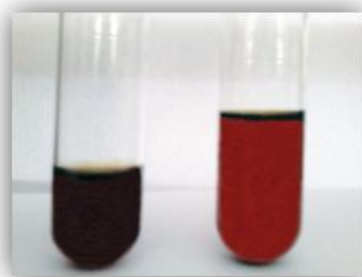
Sampel	Jenis Ion Logam	Konsentrasi Awal	Konsentrasi Akhir	Persen Adsorpsi
Buatan	Fe(III)	10,2641	2,0811	79,7244
	Cu(II)	10,2774	7,2227	29,7226
Alami (Minyak Akar Wangi)	Fe(III)	2,1724	0,8827	59,3698
	Cu(II)	0,3937	0,3075	21,8849

Persen adsorpsi untuk adsorpsi ion Fe(III) lebih besar dibandingkan dengan ion Cu(II). Hal ini dapat dijelaskan melalui teori HSAB (Hard Soft Acid Base). Ion Fe(III) termasuk ke dalam asam keras karena memiliki ukuran ion kecil dan muatan ion yang besar serta keelektronegatifan yang kecil (0,7-1,6), sedangkan ion Cu(II) termasuk ke dalam borderline (daerah peralihan antara asam keras dan asam lunak). Gugus aktif adsorben kitosan-GA adalah gugus amina (RNH₂) dan hidroksi (ROH) tergolong ke dalam basa keras karena memiliki atom yang sangat elektronegatif (Sugiyarto 2000). Asam keras dan basa keras akan menghasilkan interaksi yang lebih kuat dibandingkan dengan interaksi antara asam lunak atau borderline dengan basa keras.

Tabel 6 juga menyajikan data persen adsorpsi dari adsorpsi ion logam Fe(III) dan ion logam Cu(II) pada minyak akar wangi oleh kitosan-GA. Hasilnya terlihat bahwa terjadi penurunan persen adsorpsi baik untuk adsorpsi ion logam Fe(III) maupun Cu(II). Hal ini dikarenakan ion-ion logam dalam minyak akar wangi mobilitasnya lebih rendah dibandingkan dengan kondisi buatan, sehingga laju adsorpsinya menurun. Selain itu ion logam Fe(III) dan Cu(II) dalam minyak akar wangi dapat membentuk kompleks yang cukup kuat dengan komponen-komponen penyusun minyak seperti vetiverol. Ligan ini lebih meruah dibandingkan dengan air, sehingga adsorpsi ion logam dalam minyak akar wangi menjadi lebih sulit.

Hasil Analisis Perubahan Warna Minyak Akar Wangi

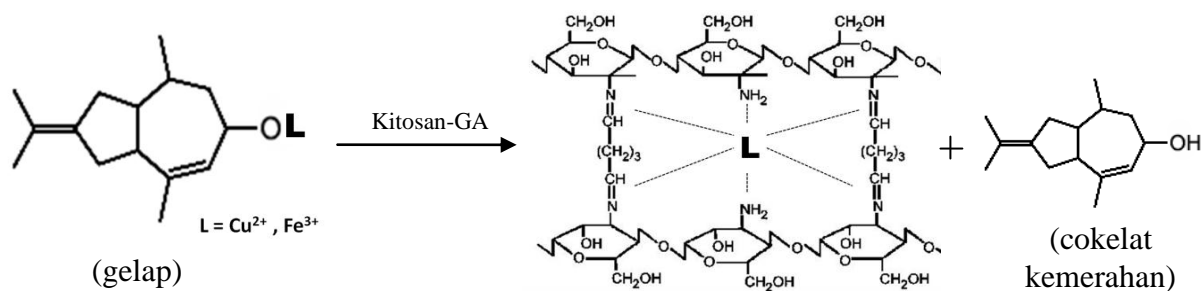
Warna minyak akar wangi merupakan salah satu parameter mutu yang menjadi fokus penelitian ini. Hasil penelitian menunjukkan bahwa minyak akar wangi yang awalnya berwarna gelap kemudian berubah menjadi coklat kemerahan. Warna coklat kemerahan ini merupakan salah satu warna yang ditetapkan oleh Badan Standar Nasional Indonesia. Perubahan warna minyak akar wangi disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Warna minyak akar wangi sebelum (kiri) dan sesudah (kanan) dilakukan adsorpsi ion-ion logam oleh kitosan-GA

Minyak akar wangi berwarna gelap disebabkan karena adanya ion logam Fe(III) dan Cu(II) yang terikat pada komponen minyak akar wangi. Komponen utama minyak akar wangi adalah vetiverol yang memiliki gugus hidroksil (OH). Atom hidrogen pada gugus hidroksil ini dapat disubstitusi oleh ion logam Fe(III) dan Cu(II), sehingga membentuk kompleks vetiverol-Fe dan vetiverol-Cu. Penggunaan kitosan-GA sebagai adsorben dapat menyerap ion logam Fe(III) dan Cu(II) yang terikat pada vetiverol. Analisa ini mengikuti hasil penelitian Tri *et al.* (2007) yang telah melaporkan penggunaan asam sitrat untuk pemucatan minyak daun cengkeh. Mekanisme adsorpsi ion logam tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.

Berdasarkan Gambar 6 dapat dilihat bahwa logam Fe(III) dan Cu(II) diadsorpsi oleh kitosan-GA melalui interaksi dengan gugus fungsi amina (NH_2) dan imina ($\text{CH}=\text{NR}$).



Gambar 6. Mekanisme adsorpsi ion logam Fe(III) dan Cu(II) oleh kitosan-GA

KESIMPULAN

Kondisi optimum proses adsorpsi ion Fe(III) oleh serpih kitosan-GA adalah bobot adsorben 0,75 gram, suhu 25oC, dan waktu kontak 360 menit. Persen adsorpsi ion logam Fe(III) oleh kitosan-GA pada kondisi optimum yaitu sebesar

91,9521%. Keberadaan ion Cu(II) dapat menurunkan persen adsorpsi kitosan-GA terhadap ion Fe(III). Mutu minyak akar wangi meningkat dengan indikator warna yang berubah dari coklat gelap menjadi coklat kemerahan.

DAFTAR RUJUKAN

- Bin Li et. Al. 2013, Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde, *Journal of Marine Drugs*, vol.11, hh. 1534-1552.
- Dai J, Ren F, Tao C. 2012, Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions on thiourea cross-linked chitosan with Fe(III) as template. *Molecules*, Vol.17, hh. 4388-4399
- Dinas Perindustrian dan Perdagangan Kab. Garut 2012, *Laporan Tahunan Data Perkembangan Minyak Akar Wangi*. Garut: Departemen Perindustrian dan Perdagangan.
- Firdaus 2009, *Aplikasi Bentonit-Zeolit dalam Meningkatkan Mutu Minyak Akar Wangi Hasil Penyulingan Daerah Kabupaten Garut*, Skripsi, Bogor: Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Institut Pertanian Bogor.
- Hernani TM. 2006, Peningkatan Mutu Minyak Atsiri Melalui Proses Pemurnian, Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo, 18-20 Sep 2006.
- Jiao TF, Zhou J, Gao L, Xing Y, Li X. 2011, Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups, *Iranian Polymer Journal*, vol.20, no.2, hh. 123-136.
- Muharam S, Sugita P, Wulanawati A. 2010. Adsorption of Au(III) onto Chitosan Glutaraldehyde Cross-linked in Cyanide Solution. *Prosiding Seminar Nasional Sains III IPB*. Bogor, 13 November 2010.
- Pavia, Lampman, Kriz 2001, Introduction to Spectroscopy. United States of America, Thomson Learning.
- Rahmi dan Julinawati 2009, Application of Modified Chitosan for Adsorben Ionic Cu²⁺ Metal in Diesel Oil. *Jurnal Nature*, Vol. 9, No. 2, hh. 32-38.

Sani 2011, Minyak dari tumbuhan akar wangi, Surabaya, Unesa Press.

Standar Nasional Indonesia (SNI), 2006,. Standar Mutu Minyak Akar Wangi, diakses 7 Desember 2013, (http://www.bsn.or.id/files/sni/SNI%2001-2386-2006%20akar%20wangi_.pdf).

Sugita P et al. 2009, Kitosan Sumber Biomaterial Masa Depan, Bogor, IPB press.

Sugiyarto, KH. 2000, *Kimia Anorganik I*. Yogyakarta, Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, UNY.

Supriyanto, Zainul Kamal. 2006, Penentuan Kadar Cu, Fe, Zn dalam Tanah, Tanaman Teh, Daun Teh dan Minuman Teh. *Ganendra*, Vol. IX, No.1, hh. 25-28.