



The Effect of Contact Time and Optimum pH on The Adsorption of Methylene Blue Dye by Alginate-Chitosan Polyelectrolyte Complex Films

Pengaruh Waktu Kontak dan pH Optimum Terhadap Adsorpsi Pewarna Metilen Biru Oleh Film Kompleks Polielektrolit Alginat-Kitosan

Rahayu^{1*}, Samsul Nurlette¹, dan Anselmus Boy Baunsele²

¹⁾ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Universitas Pattimura,
Jl. Ir. M. Putuhena, Ambon-Indonesia 97134

²⁾ Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Khatolik Widya
Mandira, Jl. San Juan, No. 1, Penfui, Kupang, Nusa Tenggara Timur, Indonesia

* Corresponding author : rahayuangkotasan09@gmail.com

Received: August 26, 2023 Accepted: October 29, 2023 Published: October 31, 2023

ABSTRACT

Alginate derived from brown seaweed (*Padina.sp*) can be combined with chitosan to form a complex polyelectrolyte film, which can be used as an adsorbent for water contaminants such as methylene blue dye. The adsorption process is carried out by determining the maximum wavelength, which is then used to determine the contact time and pH needed to adsorb methylene blue. The results showed that the optimum contact time required to adsorb methylene blue was 20 minutes with an adsorption capacity of 18.8055 mg/L, and the optimum pH occurred at pH 9 with an adsorption capacity of 21.9975 mg/L.

Keywords: adsorption, alginate, chitosan, complex polyelectrolyte, film, , methylene blue

PENDAHULUAN

Kekayaan laut Indonesia memiliki banyak potensi, salah satunya adalah rumput laut. Rumput laut coklat (*Padina.sp*) banyak tumbuh di perairan Maluku dan biasanya hanya terbuang sebagai sampah di bibir pantai atau di akar-akar tanaman bakau. Dalam rumput laut coklat (*Padina sp.*) banyak memiliki kandungan alginat. Alginat terdapat secara alami dalam berbagai jenis rumput laut coklat. Alginat merupakan garam dari asam alginat, yang tersusun oleh dua unit monomerik,

yaitu β -D-mannuronic acid dan α -L-guluronic acid (Viswanathan & Nallamuthu, 2014). Alginat merupakan jenis polisakarida yang terdapat dalam dinding sel rumput laut coklat dan berperan penting dalam mempertahankan struktur jaringan sel (Popa et al., 2011). Alginat merupakan biopolimer yang mempunyai gugus karboksil yang dapat berfungsi sebagai situs aktif dalam mengadsorpsi. Selain itu Alginat mempunyai hidrofilisitas tinggi yang ditandai dengan kelarutannya yang tinggi di dalam air, sehingga sangat baik bila digunakan dalam mengatasi

masalah lingkungan (Fajarwati et al., 2018) (Segale et al., 2016).

Sumber pencemaran air paling banyak terjadi dan terlihat di Indonesia adalah pencemaran ke wilayah sungai. Padahal air merupakan kebutuhan manusia yang sangat vital dalam memenuhi kebutuhan sehari-harinya sehingga kualitasnya harus terus dijaga (Baehaki et al., 2022). Penurunan kualitas air ini disebabkan pencemaran industri akibat masuknya zat-zat pencemar yang dibuang langsung ke perairan sungai. Salah satu komponen pencemar yang menurunkan kualitas air dan mengakibatkan dampak negatif terhadap kesehatan manusia dan lingkungan adalah zat warna dan logam berat (Vakili et al., 2014). Pewarna yang sering digunakan dalam dunia industri tekstil adalah metilen biru yang merupakan salah satu senyawa golongan organik yang umumnya digunakan sebagai pewarna sintetik. Senyawa metilen biru ini jika dibuang ke lingkungan dapat menjadi limbah pencemar lingkungan (Baunsele & Missa, 2021). Oleh karena itu perlu adanya proses adsorpsi untuk mengatasi permasalahan tersebut, dimana adsorpsi merupakan metode yang telah banyak dikembangkan untuk mengatasi masalah lingkungan. Sebab metode ini merupakan metode yang efektif dan ekonomis dalam proses penghilangan zat warna atau limbah logam di perairan serta memiliki proses penerapan yang luas dalam pengelolaan air limbah (Adawiah et al., 2021) (Rahayu et al., 2022). Untuk menjadi adsorben alginat belum memiliki kapasitas yang optimal, sehingga diperlukan polimer lain seperti kitosan yang juga memiliki situs aktif sebagai adsorben yang mendukung kapasitas adsorpsinya. Kitosan merupakan salah satu biopolimer alam yang memiliki sifat polielektrolit kationik sehingga sangat berpotensi dalam penyerapan bahan pencemar, serta tidak beracun dan mudah terbiodegradasi (Fabiani et al., 2019). Pembentukan jaringan polielektrolit pada film dapat terjadi karena interaksi antara gugus fungsi yang terdisosiasi yakni antara gugus amino kationik dari kitosan dengan gugus karboksil anionik dari alginat dan ikatan hidrogen intra dan antar rantai antara berbagai bagian struktur polisakarida dan agregat yang sudah terbentuk pada partikel alginat-kitosan (Kulig et al., 2016). Oleh karena itu, paduan antara alginat dan kitosan yang dapat membentuk membran film kompleks polielektrolit (PEC) dapat berfungsi sebagai adsorben untuk bahan pencemar seperti zat warna dan logam berat.

METODOLOGI

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Na-alginat, kitosan komersil, metilen biru ($C_{16}H_{18}NSCl$) (p.a. Merck), HCl (p.a. Merck), NaOH (p.a. Merck).

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas (pyrex), cawan petri, hot plate, pengaduk magnet, pH universal (Merck), alat penggojok, pH meter, oven, penyaring, Spektrofotometer UV-Vis, Spektrofotometer FT-IR (Prestige 21 Shimadzu).

Prosedur

Pembuatan Film Kompleks Polielektrolit (PEC) Alginat-Kitosan

Film PEC kitosan-alginat dibuat dengan perbandingan rasio kitosan:alginat (1:3). Pembuatan larutan alginat dilakukan dengan mencampurkan larutan alginat 0,3% ke dalam larutan kitosan 1%, selanjutnya dihomogenkan dengan menggunakan stirer selama 30 menit. Sebanyak 10 mL larutan campuran dicetak menggunakan petridish dan selanjutnya diuapkan pada suhu 60-70 °C selama 4 jam. Film yang telah kering kemudian direndam dengan NaOH 0,2 M selama 12 jam, dilanjutkan dengan pencucian menggunakan akuades sampai pH netral. Selanjutnya dilakukan karakterisasi FT-IR terhadap film PEC, alginat, dan kitosan.

Pembuatan Larutan Induk Metilen Biru 1000 ppm

Sebanyak 1 g metilen biru dilarutkan dengan 1000 mL akuabides dalam labu ukur 1000 mL sampai tanda batas, sehingga diperoleh larutan biru metilen 1000 mgL⁻¹.

Pengukuran Panjang Gelombang

Pengukuran panjang gelombang maksimum metilen biru dilakukan dengan mengukur absorbansi dari biru metilen 3 mg L⁻¹ pada panjang gelombang 600-700 nm menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis. Panjang gelombang dengan absorbansi maksimum yang diperoleh akan digunakan sebagai panjang gelombang maksimum untuk analisis selanjutnya.

Pembuatan Kurva Standar

Kurva standar dibuat dengan mengukur absorbansi dari larutan metilen biru pada

konsentrasi 1, 2, 3, 4, 5 mg L⁻¹ dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum yang telah diperoleh. Selanjutnya dibuat kurva hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi metilen biru. Kurva yang terbentuk dipakai sebagai kurva standar.

Penentuan Waktu Kontak Optimum

Film PEC Na-alginat-kitosan seberat 0,05 g dimasukkan ke dalam 30 mL biru metilen 25 mg L⁻¹, kemudian digojok dengan variasi waktu 5,10, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Setelah proses digojok kemudian film PEC dipisahkan dari larutan. Konsentrasi metilen biru yang tersisa pada larutan diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil perhitungan konsentrasi yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menghitung kapasitas adsorpsi untuk penentuan waktu kontak optimum. Waktu optimum yang diperoleh akan digunakan untuk analisis selanjutnya.

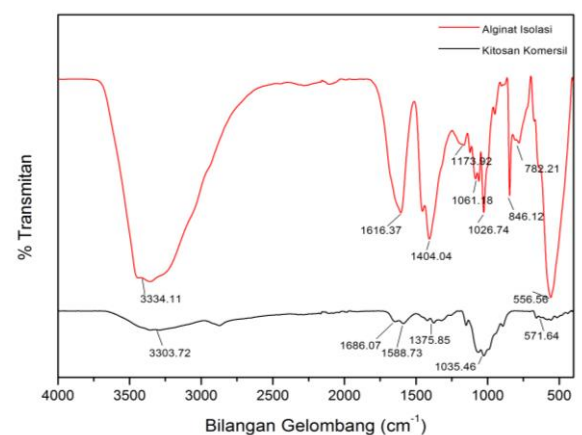
Penentuan pH optimum

Film PEC Na-alginat-kitosan seberat 0,05 g dimasukkan ke dalam 30 mL biru metilen 25 mg L⁻¹ dengan variasi pH 5, 6, 7, 8, dan 9, 10, dan 11. Film PEC kemudian digojok sampai waktu optimum yang telah diperoleh sebelumnya. Setelah digojok, film PEC dipisahkan dari larutan. Konsentrasi metilen biru yang tersisa dalam larutan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil perhitungan konsentrasi yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menghitung kapasitas adsorpsi untuk penentuan pH optimum. Film hasil adsorpsi selanjutnya digunakan untuk karakterisasi FT-IR film PEC sesudah adsorpsi.

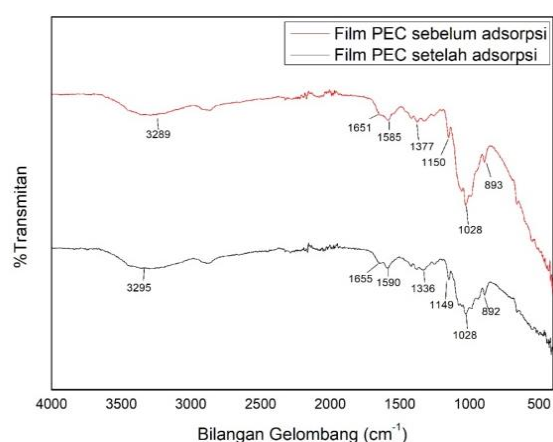
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi FT-IR

Karakterisasi FT-IR dilakukan pada alginat, kitosan, film PEC sebelum adsorpsi dan sesudah adsorpsi. Gambar 1. menunjukkan hasil karakterisasi FT-IR terhadap keempat sampel tersebut.



(a)



(b)

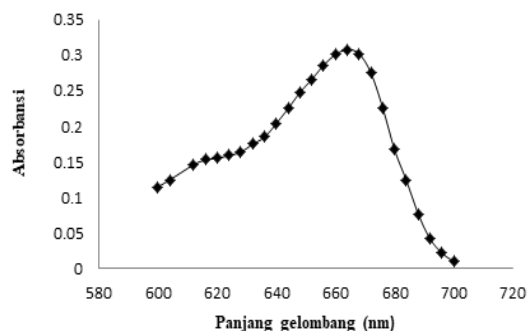
Gambar 1. Karakterisasi FT-IR (a). Na-alginat dan kitosan, (b). Film PEC sebelum dan sesudah adsorpsi

Pada Gambar 1. dapat terlihat bahwa adanya serapan melebar sebagai ciri khas dari gugus OH pada bilangan gelombang 3000-3500 pada kitosan dan pada na-alginat. Gugus C=O ditunjukkan dengan serapan tajam pada bilangan gelombang 1686,07 cm⁻¹ pada kitosan dan 1616,37 cm⁻¹ pada na-alginat. Serapan pada bilangan gelombang 1375,85 cm⁻¹ pada kitosan dan 1404,04 cm⁻¹ pada na-alginat yang menunjukkan adanya serapan pada gugus C-O dari ikatan C-O-H. Pada spektra film sebelum adsorpsi terdapat pergeseran serapan pada gugus O-H menjadi 3289,28 cm⁻¹ dan pada film setelah adsorpsi bergeser menjadi 3295,59 cm⁻¹ karena terjadi ikatan hidrogen antara kitosan dan alginat. Selanjutnya terjadi pergeseran pada bilangan gelombang gugus C=O yaitu serapan pada 1655 cm⁻¹ pada sebelum adsorpsi dan 1651 cm⁻¹ setelah adsorpsi. Serapan dari N-H pada NH₂ terjadi pada 1590,26 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya ikatan antara N-H dan C-O dari alginat serta saat terjadi adsorpsi hal ini juga diperkuat

dengan adanya spektra pada bilangan gelombang 1377,00 cm⁻¹ dan 1336,24 cm⁻¹ dari film sebelum dan setelah adsorpsi. Dengan adanya pergeseran serapan ini menunjukkan bahwa telah terjadi interaksi yang membentuk film alginat-kitosan dan interaksi antara film dengan metilen biru (Fajarwati et al., 2018)(Rahayu et al., 2020)

Penentuan Panjang Gelombang

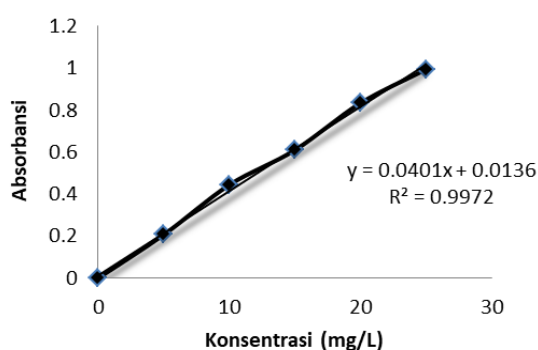
Pada penelitian ini dilakukan juga pengukuran panjang gelombang maksimum dan pembuatan kurva standar. Pengukuran panjang gelombang maksimum dilakukan dengan larutan metilen biru 3 mg/L pada rentang panjang gelombang 600-700 nm dan didapatkan panjang gelombang maksimum pada 664 nm yang ditunjukkan pada Gambar 2. Panjang gelombang maksimum ini kemudian digunakan untuk pengukuran adsorpsi selanjutnya. Hasil penentuan panjang gelombang yang sama juga diperoleh (Tanasale et al., 2012).



Gambar 2. Kurva Serapan Panjang Gelombang Maksimum

Pembuatan Kurva Standar

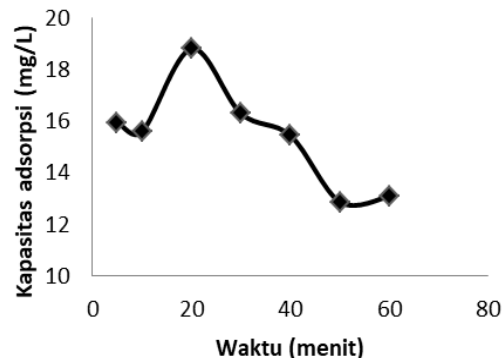
Pembuatan kurva standar dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan metilen biru dengan konsentrasi 5,10,15,20 dan 25 mg/L. Dari hasil pengukuran diperoleh kurva pada Gambar. 3 dengan persamaan $y = 0,0393x + 0,0286$ dengan $R^2 = 0.996$.



Gambar 3. Kurva Standar Metilen Biru

Penentuan Waktu Kontak Optimum

Pengaruh waktu kontak dipelajari dengan menginteraksikan 0,05 gram film dengan 30 mL larutan metilen biru 25 mg/L dan dishaker selama 5, 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Kapasitas adsorpsi dari variasi waktu kontak ditunjukkan pada Gambar 4.



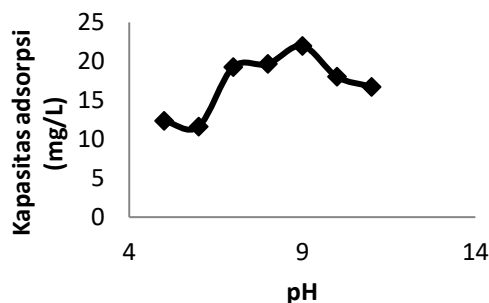
Gambar 4. Grafik Kapasitas adsorpsi pada variasi waktu kontak

Berdasarkan data pada gambar 4, kapasitas adsorpsi metilen biru semakin meningkat seiring dengan pertambahan waktu interaksi. Pada 5 menit pertama telah terjadi adsorpsi metilen biru oleh film PEC na-alginat-kitosan dan semakin bertambahnya waktu kontak, adsorpsinya juga semakin meningkat. Hal ini dapat terjadi karena masih tersedianya situs aktif pada film, sehingga kemampuan adsorpsi film terhadap metilen biru semakin meningkat. Adsorpsi optimum terjadi pada menit ke 20 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 18,8055 mg/L. Pada waktu kontak yang lebih besar dari menit ke 20 terlihat bahwa kemampuan adsorpsi film mulai menurun. Hal ini disebabkan karena situs aktif pada film sudah terisi penuh sehingga pada penambahan waktu lebih dari waktu optimum, situs aktif film mulai jenuh. Penurunan kapasitas adsorpsi yang terjadi dapat disebabkan oleh kemungkinan tidak semua adsorbat yang terikat pada adsorben terjadi dengan ikatan elektrostatis, sehingga memungkinkan adsorpsi fisika terjadi, maka bias saja terjadi pelepasan kembali pada waktu interaksi yang lebih lama (Safitri, 2019). Hasil berbeda didapatkan oleh Fajarwati et al., (2018) yang menginteraksikan film Na-alginat komersil dan kitosan komersil. Waktu kontak yang diperoleh yaitu pada 30 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,0135 mg/g.

Penentuan pH Optimum

Pengaruh pH dipelajari dengan menginteraksikan 0,05 gram film dengan 30 mL larutan metilen biru 25 mg/L dan dishaker pada waktu kontak

optimum yaitu selama 20 menit yang merupakan waktu kontak optimum. Oleh karena tekstur film dapat bertahan pada semua pH maka pengaruh keasaman dipelajari pada pH 5 sampai 11. Hasil adsorpsi pada variasi pH di sajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Kapasitas adsorpsi pada variasi pH

Berdasarkan Gambar 5, dapat terlihat bahwa kapasitas adsorpsi pada pH yang bersifat asam, kapasitas adsorpsinya rendah dikarenakan zat warna metilen biru merupakan zat warna kationik sehingga memiliki muatan yang sama dengan medianya. Hal ini dapat terjadi disebabkan oleh adanya kompetisi antara ion H^+ dengan metilen biru untuk menempati situs aktif film. Hasil adsorpsi pada $pH > 9$ juga rendah dikarenakan adanya kompetisi antara ion OH^- dan situs aktif dari film untuk berinteraksi dengan metilen biru. Hal ini menyebabkan interaksi antara ion OH^- dengan metilen biru semakin banyak dan interaksi antara film dan metilen biru menjadi terganggu sehingga film hanya sedikit menyerap metilen biru (Fajarwati et al., 2018).

Hasil adsorpsi optimum terjadi pada pH 9 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 21,9975 mg/L atau sebesar 13,1985 mg/g. Hal ini dapat terjadi karena pada pH 9 tidak terjadi kompetisi antara metilen biru dengan ion H^+ untuk menempati situs aktif pada film, kemudian pengaruh ion OH^- terhadap proses adsorpsi metilen biru dan situs aktif pada film dapat terjadi dengan baik.

KESIMPULAN

Pada proses adsorpsi zat warna metilen biru oleh film polielektrolitkompleks mempunyai kondisi optimum terjadi pada waktu kontak 20 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 18,8055 mg/L atau 11,2833 mg/g dan pada pH 9 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 21,9975 mg/L atau 13,1985 mg/g.

REFERENSI

- Adawiah, S. R., Sutarno, S., Nur, A., Gani, R., & Andriani, T. (2021). Studi Perbandingan Adsorpsi-Desorpsi Anion Nitrat dan Sulfat pada Bentonit Termodifikasi. *Walisongo Journal of Chemistry*, 4(1), 23–31. <https://doi.org/10.21580/wjc.v4i1.7585>
- Baehaki, F., Fadhilah, W. K., & Karmila, M. (2022). Separation of Chromium(VI) Metal in Wastewater Using Electrocoagulation Method with NaCl Coagulant. *Stannum: Jurnal Sains Dan Terapan Kimia*, 4(1), 27–33. <https://doi.org/10.33019/jstk.v4i1.2924>
- Baunsele, A. B., & Missa, H.-. (2021). Langmuir and Freundlich Equation Test on Methylene Blue Adsorption by Using Coconut Fiber Biosorbent. *Walisongo Journal of Chemistry*, 4(2), 131–138. <https://doi.org/10.21580/wjc.v4i2.8941>
- Fabiani, V. A., Julianti, E., Samsiar, A., & Asriza, R. O. (2019). *Stannum: Jurnal Sains dan Terapan Kimia The Adsorption Efficiency of Lead From Post-Tin Mining Water using Nanomagnetic Fe 3 O 4 / Chitosan Portunus pelagicus shells Efisiensi Adsorpsi Timbal dari Air Tambang Pasca Timah Menggunakan Cangkang Nanomagnetik*. 1(1), 25–28.
- Fajarwati, F. I., Kurniawan, M. A., Fatima, M. N., & Fikrina, R. (2018). Penghilangan Zat Warna menggunakan Kompleks Polielektrolit Kitosan-Alginat. *JPSCR: Journal of Pharmaceutical Science and Clinical Research*, 3(1), 36. <https://doi.org/10.20961/jpscr.v3i1.16268>
- Popa, E. G., Gomes, M. E., & Reis, R. L. (2011). Cell delivery systems using alginate-carrageenan hydrogel beads and fibers for regenerative medicine applications. *Biomacromolecules*, 12(11), 3952–3961. <https://doi.org/10.1021/bm200965x>
- Rahayu, R., Bandjar, A., Susanto, N. C. A., Fajarwati, F. I., & Phuong, N. T. T. (2022). Rhodamine-B Dyes Adsorption by Beads Alginate. *Walisongo Journal of Chemistry*, 5(1), 29–36. <https://doi.org/10.21580/wjc.v5i1.9094>
- Rahayu, R., Tanasale, M. F. J. D. P., & Bandjar, A. (2020). Isoterm Adsorpsi Ion Cr(III) Oleh Kitosan Hasil Isolasi Limbah Kepiting Rajungan dan Kitosan Komersil. *Indo. J.*

- Chem. Res.*, 8(1), 28–34.
<https://doi.org/10.30598/10.30598/ijcr.2020.8-ayu>
- Safitri, S. R. (2019). *Pengaruh Variasi Waktu Terhadap Kemampuan Jantung Pisang (Musa Spp) sebagai Adsorben Limbah Zat Warna*. 3(2).
- Segale, L., Giovannelli, L., Mannina, P., & Pattarino, F. (2016). Calcium Alginate and Calcium Alginate-Chitosan Beads Containing Celecoxib Solubilized in a Self-Emulsifying Phase. *Scientifica*, 2016.
<https://doi.org/10.1155/2016/5062706>
- Tanasale, M. F. J. D. P., Killay, A., & Laratmase, M. S. (2012). Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (Portunus sanguinolentus L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena. *Jurnal Natur Indonesia*, 14(1), 165.
<https://doi.org/10.31258/jnat.14.1.165-171>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Ibrahim, M. H., Tan, K. B., Gholami, Z., & Amouzgar, P. (2014). Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, 113, 115–130.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Viswanathan, S., & Nallamuthu, T. (2014). *Extraction of Sodium Alginate from Selected Seaweeds and Their Physiochemical and Biochemical Properties*. 3(4), 10998–11003.