

PENGUNAAN *POLY STYRENE SULFONIC ACID-MALEIC ACID* (PSSA-MA) SEBAGAI KOAGULAN PADA SINTESIS KITOSAN SULFONAT *BEAD*

Yunika Citra Lestari¹, Agam Rachman Maulana¹, Estri Purnamasari¹, Fadhila Nuraida Rachmawati¹

¹Diploma III Analis Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Bandung 40012
e-mail : yunikacitralestari@gmail.com

ABSTRAK

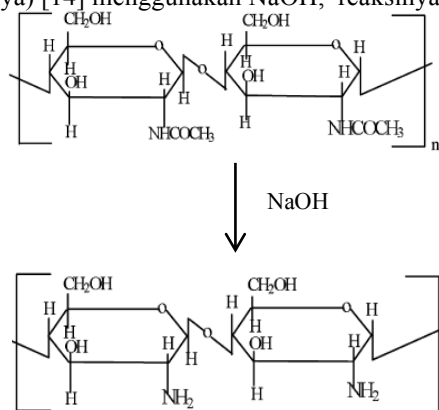
Poly Styrene Sulfonic Acid-Maleic Acid (PSSA-MA) merupakan senyawa yang dapat digunakan sebagai koagulan pada sintesis kitosan sulfonat *bead* dan menjadi alternatif untuk menggantikan NaOH. Kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2% agar terjadi proses *swelling*. Selanjutnya, kitosan yang mengandung gugus –NH₂ dan –OH diikat silang dengan asam sulfosuksinat 70%. Pembentukan *bead* menggunakan metode tetes melalui *shyringe* dengan bantuan gaya gravitasi ke dalam larutan PSSA-MA 5%. Kitosan sulfonat *bead* yang telah terbentuk direndam dalam larutan glutaraldehid 2,5% (24 jam). Kemudian dicuci akuades dan dikeringkan (100°C). Produk akhir paling baik adalah kitosan sulfonat *bead* dengan kode produk KS₃ yang memiliki tampilan fisik berbentuk *bead* yang beraturan, berwarna coklat, tak berbau, dan memiliki kekerasan yang tinggi. Sifatnya tidak larut dalam air maupun metanol setelah diaduk konstan selama 24 jam, serta memiliki nilai IEC 0,5011 mmol/gr setelah diregenerasi.

Kata kunci

PSSA-MA, koagulan, kitosan sulfonat bead, ikat silang, karakterisasi.

1. PENDAHULUAN

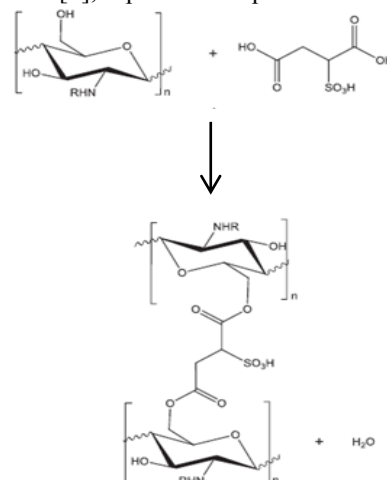
Kitosan merupakan biopolimer yang diperoleh dari reaksi deasetilasi kitin yang berasal dari cangkang *crustaceae sp.* (udang, lobster, kepiting, dan lainnya) [14] menggunakan NaOH, reaksinya [8]:



Gambar 1. Reaksi Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan menggunakan NaOH

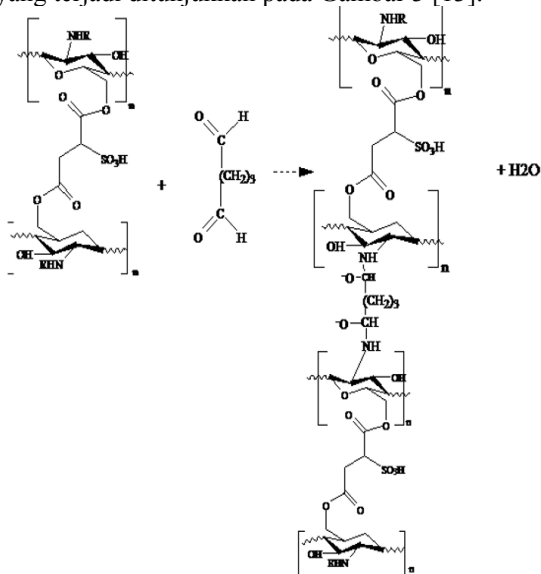
Gambar 1 menunjukkan adanya pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asil dengan nitrogen pada kitin menjadi gugus amina. Produk utama berupa kitosan dan hasil samping berupa natrium asetat [11]. Adanya gugus amina (–NH₂) dan hidroksi (–OH) mengakibatkan kitosan memiliki kereaktifan kimia yang tinggi [16], sehingga memungkinkan

dilakukan modifikasi kimia, termasuk reaksi dengan senyawa pengikat silang. Modifikasi struktur kitosan telah dilakukan sebelumnya melalui metode ikat silang dengan asam sulfosuksinat dan glutaraldehid [13]. Pada proses sulfonasi, gugus sulfonat (–SO₃H) akan melekat pada gugus NH₂ dan gugus OH dari kitosan sehingga terbentuk gugus kitosan N-sulfonasi dan O-sulfonasi [7], seperti reaksi pada Gambar 2 [3].



Gambar 2. Reaksi Ikat Silang Kitosan dengan Kelompok Sulfonat

Pada proses ikat silang dengan glutaraldehid, reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 3 [13].



Gambar 3. Reaksi Ikut Silang Kitosan dengan Glutaraldehid

Untuk membuktikan proses ikat silang telah terjadi, perlu dilakukan identifikasi gugus fungsi menggunakan instrumentasi FTIR [17]. Salah satu bentuk pemanfaatan kitosan sulfonat *bead* secara luas adalah sebagai adsorben logam berat. Referensi [4] membuktikan bahwa kitosan termodifikasi yang melalui proses *swelling* membuat kitosan lebih porous dan permukaan lebih berongga, sehingga menyebabkan gugus $-NH_2$ kitosan *bead* memiliki afinitas lebih tinggi dari sebelumnya [1]. Kemudian, kombinasi dengan proses *crosslinking* mampu meningkatkan kemampuannya sebagai adsorben serta ketahanannya terhadap suasana asam.

Telah banyak penelitian yang mengkaji kemampuan kitosan terikat silang untuk mengadsorpsi logam-logam berat. Penelitian referensi [9] melaporkan analisis dan karakteristik kitosan sulfonat *bead* untuk mengadsorpsi ion logam $Cd(II)$ pada larutan cair. Referensi [4] melaporkan penggunaan kitosan sulfonat *bead* untuk mengadsorpsi ion logam $Cr(VI)$ pada limbah industri batik. Referensi [12] telah melaporkan penggunaan kitosan sulfonat untuk mengadsorpsi ion logam $Cu(II)$, serta referensi [5] yang telah mensintesis membran selulosa-kitosan terikat silang untuk mengadsorpsi ion logam $Pb(II)$.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis kitosan sulfonat *bead* dengan metode ikat silang asam sulfosuksinat dan glutaraldehid. Pembentukan *bead*

menggunakan metode tetes melalui *syringe* dengan bantuan gaya gravitasi ke dalam larutan PSSA-MA konsentrasi rendah. Penelitian referensi [17] menggunakan NaOH sebagai senyawa koagulan dalam sintesis kitosan sulfonat *bead*. NaOH merupakan basa kuat yang tidak mampu melarutkan kitosan [15], sehingga berperan sebagai koagulan. Penggunaan NaOH sebagai larutan basa dapat menimbulkan reaksi penggaraman, sehingga larutan PSSA-MA sebagai larutan asam menjadi alternatif senyawa koagulan untuk mempertahankan sifat keasaman dari kitosan sulfonat *bead* karena mengandung gugus sulfonat ($-SO_3H$).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan *Poly Styrene Sulfonic Acid-Maleic Acid* (PSSA-MA) sebagai senyawa koagulan pada sintesis kitosan sulfonat *bead* dan memperoleh kitosan sulfonat *bead* dari kitosan melalui proses ikat silang dan melakukan karakterisasi produk yang terbentuk.

2. METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Analitik Dasar, Gedung Teknik Kimia Bawah (TKB) Politeknik Negeri Bandung. Dalam penelitian ini dilakukan beberapa tahapan yang dijelaskan secara umum melalui skema pada Gambar 4.



Gambar 4. Skema Umum Penelitian

Selanjutnya, tahapan secara rinci dijelaskan dalam poin-poin berikut:

2.1 Preparasi dan pelarutan bahan baku

Bahan baku berupa kitosan *industrial grade* dilarutkan dalam asam asetat 2% (b/v) dengan konsentrasi 2% (b/v) melalui pengadukan konstan serta pemanasan pada suhu $35-40^{\circ}C$ selama ± 3 jam. Setelah homogen, larutan didinginkan dalam suhu ruang.

2.2 Ikat silang asam sulfosuksinat

Larutan kitosan diikat silang oleh gugus sulfonat dengan menambahkan 1,6 mL (8 mmol) asam

sulfosuksinat 70%. Campuran diaduk secara konstan pada suhu ruang selama 24 jam.

2.3 Pembentukan kitosan sulfonat *bead*

Pembentukan kitosan sulfonat *bead* menggunakan metode tetes. Larutan kitosan sulfonat dimasukkan ke dalam *shyringe*. Lalu, dikeluarkan melalui ujung *shyringe* dengan bantuan gaya gravitasi ke dalam larutan PSSA-MA (variasi konsentrasi 2% dan 5%).

2.4 Ikat silang glutaraldehid

Setelah terbentuk butiran (*bead*), ditambahkan 100 mL larutan glutaraldehid 2,5%. Butiran (*bead*) yang terbentuk direndam dalam larutan campuran PSSA-MA dan glutaraldehid selama 24 jam.

2.5 Pengeringan

Butiran (*bead*) dipisahkan dari larutan perendam dengan penyaringan sehingga diperoleh kitosan sulfonat *bead* dalam keadaan basah. Butiran yang terbentuk kemudian dicuci dengan aquadest hingga netral. Selanjutnya, dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100°C selama 2 jam. Butiran (*bead*) yang telah kering disesuaikan dengan suhu ruang dengan menyimpannya dalam desikator.

2.6 Karakterisasi produk

2.6.1 Tampilan fisik

Produk akhir berupa kitosan sulfonat *bead* diamati keadaan fisiknya secara visual, baik bentuk, warna, bau, maupun kekerasan.

2.6.2 Uji kelarutan

Pengujian kelarutan kitosan sulfonat *bead* dilakukan dengan merendam masing-masing sejumlah kitosan sulfonat *bead* di dalam metanol dan air selama 24 jam dengan pengadukan konstan. Pengeringan dilakukan menggunakan oven pada suhu 100°C selama satu jam. Selanjutnya, diamati kelarutannya secara visual.

2.6.3 Kapasitas Penukar Ion/*Ion Exchange Capacity* (IEC)

Kitosan sulfonat *bead* diregenerasi dengan cara merendamnya di dalam H₂SO₄ 2M selama 24 jam, selanjutnya disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH menjadi netral. Selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C selama satu jam dan didinginkan dalam desikator hingga mencapai suhu ruang.

Penentuan kapasitas penukar ion (IEC) dilakukan dengan cara merendam sejumlah katalis kitosan sulfonat yang telah diregenerasi di dalam NaCl 0,1 N selama 24 jam. Kemudian larutannya dititrasi menggunakan larutan NaOH standar dengan

indikator *phenolftalein* hingga berubah warna menjadi merah muda. Jumlah mmol NaOH titrasi setara dengan mmol H⁺ pada larutan. Selanjutnya IEC dihitung menggunakan persamaan:

$$IEC = \frac{Vol.NaOH \text{ Titrasi (mL)} \times Konsentrasi NaOH (N)}{Berat Katalis yang ditimbang (g)} \quad (1)$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Preparasi dan pelarutan bahan baku

Kitosan memiliki sifat kelarutan yang tinggi dalam asam organik lemah, seperti asam asetat (Mekawati *et al.*, 2000) pada konsentrasi 1 - 2 % [5]. Proses pelarutan kitosan ini disebut *swelling* karena mampu meningkatkan luas permukaan dan keporosan kitosan [4].

Proses ini melewati dua tahap, mula-mula molekul asam asetat berdifusi ke dalam matriks polimer untuk mengembang dan membentuk gel. Selanjutnya, gel tersebut pecah dan molekul-molekulnya terdispersi dalam larutan asam asetat, sehingga larutan menjadi kental. Pada kondisi tertentu, larutan ini dapat menggumpal [1]. Dalam proses pelarutan, kitosan tidak sepenuhnya larut sempurna, maka dilakukan pengadukan dengan magnetik stirer dan pemanasan pada suhu rendah.

3.2 Ikat silang asam sulfosuksinat

Tahap ikat silang dimaksudkan untuk mengganti atom H pada gugus hidroksi bebas dengan gugus sulfonat (-SO₃H). Atom oksigen lebih elektronegatif bila dibandingkan dengan dengan atom nitrogen pada gugus amina, sehingga ketika terdapat proton bebas, pasangan elektron dari atom oksigen gugus hidroksi akan menyerang proton bebas tersebut [1]. Konsentrasi 8 mmol merupakan kondisi optimum yang didapatkan pada penelitian referensi [17].

3.3 Pembentukan butiran kitosan sulfonat

Metode tetes menggunakan *shyringe* mampu membentuk kitosan sulfonat dalam bentuk butiran (*bead*). Larutan perendam yang digunakan adalah PSSA-MA yang berfungsi sebagai koagulan. Pada konsentrasi rendah, pelarut organik tidak mampu melarutkan kitosan [15]. Selanjutnya, Penelitian [2] melaporkan penggunaan PSSA-MA dengan konsentrasi diatas 25%, tidak mampu membentuk *bead*, sehingga penelitian ini menggunakan PSSA-MA konsentrasi rendah.

3.4 Ikat silang glutaraldehid

Glutaraldehida memiliki dua gugus karbonil (C=O) yang berikat silang dengan gugus amina pada kitosan sehingga struktur yang dihasilkan menjadi lebih rapat dan kuat [12], dan dapat memperbaiki

sifat mekanik dari kitosan [6]. Terjadi perubahan warna kitosan sulfonat *bead* dari putih kekuningan menjadi coklat.

3.5 Pengeringan

Pengeringan kitosan sulfonat *bead* menggunakan oven listrik untuk menguapkan air dan pelarut-pelarut yang masih tersisa. Ditandai oleh adanya penyusutan volume butiran (*bead*).

3.6 Karakterisasi produk

3.6.1 Penampilan fisik

Kitosan sulfonat *bead* yang dibuat dengan metode ikat silang memiliki penampilan fisik yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Penampilan Fisik Kitosan Sulfonat Bead

Kode produk	Bentuk	Warna	Bau	Kekerasan
KS ₁	tak beraturan	putih-kuning	tak berbau	rendah
KS ₂	lebih beraturan	coklat	tak berbau	tinggi
KS ₃	lebih beraturan	coklat	tak berbau	tinggi

Kode produk KS₁ menunjukkan bentuk fisik yang tak beraturan dan berwarna putih kekuningan. Hal ini disebabkan tidak dilakukannya perendaman dengan glutaraldehid. Kode produk KS₂ dan KS₃ menunjukkan tampilan fisik yang lebih baik, sehingga penggunaan glutaraldehid berpengaruh terhadap tampilan fisik kitosan sulfonat *bead*, khususnya bentuk dan kekerasan. Dari data pengamatan pada Tabel 1, produk yang memiliki sifat fisik paling baik adalah kitosan sulfonat *bead* dengan kode produk KS₂ dan KS₃.

3.6.2 Uji kelarutan

Kitosan sulfonat *bead* yang akan digunakan dalam beberapa penerapan perlu memiliki ketahanan terhadap senyawa tertentu. Berikut hasil uji kelarutan kitosan sulfonat *bead* dalam pelarut universal (metanol dan air) selama 24 jam dengan pengadukan konstan.

Tabel 2. Uji Kelarutan Kitosan Sulfonat Bead dalam Air dan Metanol

Kode produk	Kelarutan	
	Metanol	Air
KS ₁	-	-
KS ₂	-	-
KS ₃	-	-

- : tak larut

Hasil pengujian pada Tabel 2 menunjukkan bahwa seluruh produk kitosan sulfonat *bead* tidak larut

pada senyawa metanol dan air. Hal ini memungkinkan produk kitosan sulfonat *bead* dapat digunakan untuk beberapa penerapan, seperti sintesis biodiesel dengan pelarut metanol dan adsorben logam berat pada limbah air sungai.

3.6.3 Kapasitas Penukar Ion/Ion Exchange Capacity (IEC)

Hasil pengujian nilai IEC pada kitosan sulfonat *bead* pada berbagai produk disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengujian IEC Kitosan Sulfonat Bead sebelum regenerasi

Kode produk	Konsentrasi glutaraldehid (%)	Konsentrasi PSSA-MA (%)	IEC (mmol/gr)
KS ₁	0	2	0,0444
KS ₂	2,5	2	0,1247
KS ₃	2,5	5	0,2699

Pada pembuatan kitosan sulfonat *bead*, proses perendaman dengan glutaraldehid 2,5% dan penambahan konsentrasi PSSA-MA mampu menaikkan nilai IEC. Data pengamatan pada Tabel 3 menunjukkan hasil pengujian IEC paling tinggi pada kitosan sulfonat *bead* dengan kode produk KS₃ yang dibuat dengan cara mereaksikan larutan kitosan 2% dengan asam sulfosuksinat 8 mmol, PSSA-MA 5% serta glutaraldehid 2,5%.

Nilai IEC yang dihasilkan masih rendah, sehingga dilakukan aktivasi *bead* dengan regenerasi. Hasil penentuan IEC setelah melewati tahap regenerasi ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Pengujian IEC Kitosan Sulfonat Bead setelah regenerasi

Kode produk	Regenerasi	IEC (mmol/gr)
KS ₃	sebelum regenerasi	0,2699
KS ₃	setelah regenerasi	0,5011

Tahap regenerasi diharapkan dapat menaikkan nilai IEC karena mampu mengaktifkan kembali kerja kitosan sulfonat dengan menukarkan ion H⁺ pada *bead* dengan ion H⁺ yang terdapat dalam senyawa H₂SO₄. Nilai IEC setelah diregenerasi lebih tinggi secara signifikan, yaitu 0,5011 mmol/gr. Hal ini membuktikan terjadi pengaktifan gugus SO₃H pada kitosan sulfonat *bead*.

4. SIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa *Poly Styrene Sulfonic Acid-Maleic Acid* (PSSA-MA) mampu menjadi senyawa koagulan alternatif untuk menggantikan NaOH pada sintesis kitosan sulfonat *bead*. Produk akhir paling baik adalah kitosan sulfonat *bead* dengan kode produk KS₃ yang dibuat dengan cara mereaksikan larutan kitosan 2% dengan asam sulfosuksinat 8 mmol, PSSA-MA 5% serta glutaraldehid 2,5%. Hasil karakterisasi menunjukkan tampilan fisik berbentuk *bead* yang beraturan, berwarna coklat, tak berbau, dan memiliki kekerasan yang tinggi. Sifatnya tidak larut dalam air maupun metanol selama diaduk 24 jam, dan memiliki nilai IEC 0,5011 mmol/gr setelah diregenerasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung, Program Studi Diploma III Analis Kimia, atas segala fasilitas yang disediakan guna menyelesaikan penelitian ini. Tak lupa juga kepada dosen pembimbing kami, Bu Riniati yang telah membantu kami menyelesaikan penelitian dan artikel ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Basuki, Bagus Rahmat dan I Gusti Made Sanjaya. *Sintesis Ikat Silang Kitosan dengan Glutaraldehid serta Identifikasi Gugus Fungsi dan Derajat Deasetilasinya*. Surabaya: Jurnal Ilmu Dasar Vol. 10 No. 1: 93 – 101, 2009.
- [2] Boonpoo-nga, Romklaw, Manus Sriring, Pitak Nasomjai, and Surangkana Martwiset. *Electrospun Fibres from Polyvinyl Alcohol, Poly (Styrene Sulphonic Acid-co-Maleic Acid), and Imidazole for Proton Exchange Membranes*. Thailand: Science Asia 40: 232-237, 2014.
- [3] Caetano, C. S, M. Caiado, J. Farinha, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Catansheiro. *Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups*. Chemical Engineering Journal 230: 567–572, 2013.
- [4] Hastuti, Budi, Abu Masykur, dan Fariha Ifada. *Modifikasi Kitosan Melalui Proses Swelling dan Crosslinking Menggunakan Glutaraldehid Sebagai Pengadsorpsi Logam Cr (VI) Pada Limbah Industri Batik*. Semarang: Jurnal Ekosains Vol 3 No. 3, 2011.
- [5] Herwanto, Bimbing dan Eko Santoso. *Adsorpsi Ion Logam Pb(II) pada Membran Selulosa-Khitosan Terikat Silang*. Surabaya: Jurnal Aktakimindo Vol 2 No.1: 9-24, 2006.
- [6] Istiqomah, Nurul, Djony Izak R., dan Sri Sumarsih. *Pembuatan Hidrogel Kitosan – Glutaraldehid Untuk Aplikasi Penutup Luka Secara In Vivo*. Surabaya: Program Studi S1 Teknobiomedik Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
- [7] Ma, J. dan Yogeshwar Sahai. *Chitosan biopolymer for fuel cell applications*. Carbohydrate Polymers 92: 955– 975, 2012.
- [8] Majeti, N.V. dan Kumar R. *A review of chitin and chitosan applications*. Reactive & Functional Polymers 46: 1–27, 2000.
- [9] Manja, Ayu. Skripsi: *Analisis Dan Karakterisasi Kitosan Bead/Manik Dengan Ikat Silang Glutaraldehid sebagai Adsorben Untuk Menurunkan Kadar Ion Logam Kadmium (Cd²⁺)*. Medan: Universitas Sumatera Utara, 2016, unpublished.
- [10] Mekawati, Fachriyah E dan Sumardjo, D. *Aplikasi Kitosan Hasil transformasi Kitin Limbah Udang (Penaeus merguensis) untuk Adsorpsi Ion Logam Timbal*. Jurnal Sains and Matematika, Vol. 8, No.2: 51-54, 2000.
- [11] Nugroho, Agung, Nanik Dwi Nurhayati, dan Budi Utami. *Sintesis Dan Karakterisasi Membran Kitosan Untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat*. Surakarta: Jurnal Molekul, Vol. 6. No. 2: 123 – 136, 2011.
- [12] Rahmadini. Skripsi: *Kitosan Bertaut Silang Glutaraldehid Sebagai Penjerap Ion Cu(II)*. Bogor: Institut Pertanian Bogor, 2016, unpublished.
- [13] Riniati, H., H.N. Chamidy, and E. Widiastuti. *Modified Chitosan Into Chitosan Sulfonate Bead For Heterogeneous Catalyst Applications*. Australian Journal of Basic and Applied Science, 2015.
- [14] Robert, G.A.F. *Chitin Chemistry*. London : The Macmillan Press Ltd, 1992.
- [15] Teguh, Devi Oktaviana. Skripsi: *Pembuatan dan Analisis Film Bioplastik dari Kitosan Hasil Iradiasi Kitin yang Berasal dari Kulit Kepiting Bakau (Scyllaserata)*. Jakarta: Universitas Pancasila, 2003, unpublished.
- [16] Tokura, S. dan Nishi N. *Specification and Characterization of Kitin and Kitosan*. Univesiti Kebangsaan pp. 67 – 78: Collection of Working Papers 28, 1995.
- [17] Toni dan Yova. Tugas Akhir: *Pembuatan dan Karakterisasi Butiran Katalis Heterogen Kitosan Sulfonat*. Bandung: Politeknik Negeri Bandung, 2015, unpublished.