

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kitosan

Kitosan adalah senyawa makromolekul berantai panjang (polimer) termasuk kelompok karbohidrat, dapat diperoleh dengan jalan deasetilasi kitin yang banyak terdapat pada kulit hewan bercangkang seperti udang, insekta maupun kepiting. Kitosan atau poli [β -(1,4)-2-amino-2-deoksi-D-glukosa] merupakan polimer alam yang tersusun dari monomer glukosamin. Komposisi dari kitosan adalah polimer 2-amino-2-deoksi-D-glukosa dengan membentuk ikatan 1 \rightarrow 4- β -glukosidik. Kitosan tidak larut dalam air, dalam larutan alkalis dengan pH di atas 6,5 ataupun pelarut organik. Kitosan dapat larut dalam asam organik seperti; asam asetat, asam formiat, dan asam sitrat (Adlim, 2003; Robert, 1992).

Kitosan dapat diekstraksi dari kulit (cangkang) hewan perairan seperti udang, kerang maupun kelompok hewan perairan bercangkang. Cara memperoleh senyawa ini relatif mudah, prinsipnya adalah pencucian, deproteinasi, demineralisasi, depigmentasi, dan deasetilasi. Deproteinasi dilakukan dengan pemanasan kulit udang menggunakan larutan NaOH pada suhu 65 °C selama 1 sampai 2 jam. Demineralisasi dilakukan dengan refluks menggunakan larutan HCl 0,75 - 2 M selama 0,5 jam sampai 3 jam pada suhu 0 sampai 100 °C. Depigmentasi dengan menggunakan oksidator seperti; H₂O₂ maupun NaOCl (Adlim, 2003; Robert, 1992).

Proses deasetilasi dapat dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 50% selama 1 sampai 2 jam pada suhu 100 °C, jika konsentrasi yang digunakan lebih rendah yakni di bawah 30% maka dapat dilakukan pada suhu 120 °C selama 30 hingga 40 jam (Adlim, 2003). Perlakuan ini mengakibatkan terlepasnya ikatan N-asetil, sehingga mengubah satuan N-asetilglukosamin menjadi satuan glukosamin. Deasetilasi yang lama dengan larutan natrium hidroksida pekat dan panas dapat menghasilkan deasetilasi yang hampir sempurna (Robert, 1992).

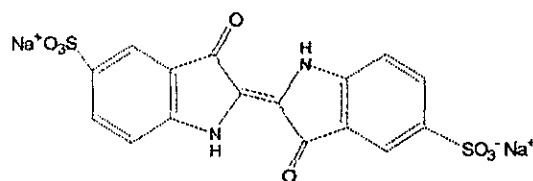
2.2 Zat Warna

Zat warna dapat digolongkan menjadi dua berdasarkan cara memperolehnya, yaitu zat warna alami dan zat warna sintetis. Zat warna alami berasal dari tumbuh-tumbuhan dan binatang, sedangkan zat warna sintetis merupakan zat warna yang dibuat sebagai pengganti zat warna alami. Bahan dasar yang digunakan dalam membuat zat warna sintetis adalah senyawa hidrokarbon aromatik, antara lain: benzena, naftalena dan lain-lain (Isminingsih, 1973).

Zat warna *indigo carmine* merupakan salah satu zat warna sintetis yang digunakan sebagai pewarna dalam industri tekstil terutama pakaian yang berjenis jeans dan juga digunakan untuk pewarna bahan dari wool dan serat-serat dari binatang. *Indigo carmine* yang merupakan zat warna biru sangat tahan terhadap cahaya matahari maupun pencucian. Senyawa *indigo carmine* ini memiliki rumus molekul $C_{16}H_8N_2S_2O_8Na_2$, dengan berat molekul 447,44 gram/mol. Zat warna asli dihasilkan dari jenis indigofera. Zat warna *indigo carmine* hasil sintesis yang ada di pasaran berwarna biru gelap mengkilap seperti tembaga. Senyawa ini

mengalami sublimasi pada temperatur sekitar 300 °C dan terdekomposisi pada suhu 390 °C, sangat peka terhadap agen pengoksidasi. Tiap satu gram larut dalam 100 mL air pada 25 °C, sedikit larut dalam alkohol dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut organik (Merck Index, 1989).

Struktur molekul *indigo carmine* terlihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur molekul *indigo carmine*

2.3 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses suatu senyawa maupun suatu unsur berinteraksi dan terikat pada permukaan suatu padatan. Material yang dapat diserap sering disebut adsorbat sedang material yang dapat menyerap disebut adsorben. Pada gugus aktifnya permukaan atom padatan mungkin bereaksi dengan atom atau molekul lain yang ada di sekelilingnya baik cairan maupun gas. (Farrington, 1962; Smith, 1981).

Adsorpsi oleh zat padat dibedakan menjadi dua yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisik disebabkan oleh adanya gaya van der Waals dan bersifat reversibel karena mempunyai jarak yang jauh serta ikatan yang terjadi cenderung lemah. Adsorpsi kimia mencakup pembentukan ikatan kimia yang bersifat lebih spesifik sebab partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen), dan cenderung mencari tempat yang

memaksimalkan bilangan koordinasi dengan substrat. Adsorpsi kimia bersifat tak reversibel dan umumnya berlangsung pada temperatur tinggi (Farrington, 1962; Smith, 1981).

2.4 Kolom Serapan

Kolom serapan telah banyak digunakan dalam berbagai analisa baik analisa penyerapan logam maupun senyawa-senyawa organik. Keuntungan penggunaan kolom serapan karena alat yang digunakan relatif sederhana dan memungkinkan diaplikasikan dalam skala mikro maupun makro. Kolom dapat dibuat secara sederhana dari tabung gelas maupun buret dengan modifikasi yang relatif mudah. Ukuran kolom tergantung pada banyaknya zat yang akan dipisahkan (Sudjadi, 1985; Sastrohamidjodjo, 2001).

Adsorben yang digunakan dalam kolom serapan umumnya tidak larut dan secara kimia inert selama eksperimen berlangsung. Ada dua cara pengisian adsorben dalam kolom yaitu metode kering dan metode basah. Metode kering dengan cara memasukkan serbuk adsorben dalam kondisi kering ke dalam kolom melalui lubang ujung atas dan ditempatkan pada ujung bawah kolom yang telah diberi kertas saring atau kapas untuk menahan adsorben. Sedangkan metode basah dengan jalan adsorben direndam terlebih dahulu di dalam eluen kemudian dimasukkan ke dalam kolom melalui lubang ujung atas dan ditempatkan pada ujung bawah kolom yang telah diberi kertas saring atau kapas untuk menahan adsorben (Sastrohamidjodjo, 2001).

2.5 Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi Pada Kolom Serapan

Adsorpsi dalam kolom serapan sangat dipengaruhi oleh berbagai faktor, baik faktor fisik maupun kimia. Faktor tersebut dapat berupa pengaruh interaksi antara adsorben dan adsorbat, ukuran partikel adsorben, waktu, pH larutan maupun konsentrasi larutan.

2.5.1 Interaksi Antara Adsorben dengan Adsorbat

Adsorpsi dalam larutan mengandung sedikitnya dua komponen yang dapat saling berinteraksi yaitu adsorben dan adsorbat. Dalam adsorpsi larutan, terjadi kompetisi antara zat terlarut dengan pelarut untuk teradsorpsi pada permukaan adsorben. Interaksi yang kuat antara molekul-molekul pelarut dengan permukaan adsorben dapat mengurangi situs aktif adsorben sehingga interaksi antara adsorben dengan adsorbat menjadi berkurang. Adsorben polar akan mempunyai kecenderungan menyerap lebih kuat adsorbat polar dibanding adsorbat nonpolar, demikian juga sebaliknya adsorben non polar cenderung menyerap kuat adsorbat nonpolar dibanding adsorbat polar (Stumm, 1981).

2.5.2 Ukuran Partikel Adsorben

Ukuran partikel adsorben akan mempengaruhi proses adsorpsi. Semakin kecil diameter adsorben maka akan semakin besar permukaan adsorben yang dapat digunakan untuk berinteraksi dengan adsorbat sehingga memungkinkan interaksi antara adsorben dengan adsorbat lebih optimal.

2.5.3 Waktu Kontak

Proses penyerapan dalam kolom adsorpsi dapat terjadi bergantung pada kesetimbangan yang terbentuk pada bidang antar muka diantara butiran-butiran fase diam dan fase gerak serta pada kelarutan relatif zat terlarut pada fase geraknya. Kompetisi antara molekul zat terlarut dan pelarut untuk teradsorpsi menimbulkan suatu proses yang dinamik. Molekul-molekul zat terlarut dan pelarut secara kontinyu melakukan kontak dengan permukaan adsorben, tertahan beberapa saat kemudian masuk kembali pada fase geraknya, dengan demikian kecepatan aliran akan mempengaruhi waktu kontak antara adsorbat dengan adsorben sehingga akan mempengaruhi proses penyerapan (sudjadi, 1985).

2.5.4 pH Larutan

Proses adsorpsi zat warna sangat dipengaruhi oleh pH. Pada proses adsorpsi zat warna oleh kitosan, pengkondisian pH larutan secara signifikan akan mempengaruhi proses adsorpsi. Kitosan mempunyai gugus amina (NH_2) yang memiliki sepasang elektron bebas pada atom N. Gugus amina dapat bertindak sebagai basa Lewis dengan mendonorkan pasangan elektron bebasnya. Larutan dengan pH rendah atau asam akan memungkinkan terdapat banyak spesi proton (H^+) dalam larutan sehingga dapat digunakan untuk protonasi gugus amina ($-\text{NH}_2$) pada kitosan menjadi gugus $-\text{NH}_3^+$. Semakin banyak gugus amina yang terprotonkan maka kitosan lebih bersifat elektropositif dan lebih banyak gugus aktif yang dapat berinteraksi dengan zat warna. (Chiou, 2003).

2.5.5 Konsentrasi Larutan

Larutan dengan konsentrasi yang tinggi akan menyebabkan densitas larutan besar, sehingga laju alir dalam kolom menjadi lambat. Semakin besar konsentrasi semakin banyak zat warna yang terserap sebab akan semakin banyak molekul zat warna yang dapat berinteraksi dengan adsorben. Pada kondisi adsorben yang sudah jenuh proses adsorpsi dan desorpsi menjadi setimbang sehingga kenaikan konsentrasi tidak lagi berpengaruh terhadap kemampuan adsorpsi (Chiou, 2003).

2.6 Spektroskopi Inframerah

Apabila sinar inframerah (IR) dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedangkan frekuensi lainnya diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap. Serapan yang terjadi di daerah inframerah berkaitan dengan perubahan vibrasi di dalam molekul. Vibrasi tersebut menyebabkan setiap molekul menyerap radiasi IR pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan (Sastrohamidjojo, 1991; Khopkar, 1990).

Daerah radiasi spektroskopi inframerah (IR) berkisar pada bilangan gelombang antara $12800-10\text{ cm}^{-1}$. Umumnya daerah radiasi IR terbagi menjadi tiga yaitu: daerah IR dekat ($12800-4000\text{ cm}^{-1}$), daerah IR tengah ($4000-200\text{ cm}^{-1}$), dan daerah IR jauh ($200-10\text{ cm}^{-1}$). Daerah yang paling banyak digunakan untuk berbagai analisa praktis adalah daerah IR tengah dengan rentang antara 200 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} . Absorbansi pada daerah ini dapat digunakan untuk menentukan suatu gugus dalam senyawa (Khopkar, 1990; Hobart, 1974).

Radiasi spektroskopi inframerah selain digunakan untuk analisa kualitatif dapat juga digunakan untuk analisa kuantitatif. Penentuan analisa kuantitatif dengan FTIR dapat menggunakan metode *base line*. Metode *base line* adalah suatu metode untuk menyeleksi pita absorpsi hasil analisa yang tidak diketahui jumlahnya pada pita komponen. Jika P_0 menunjukkan intensitas sinar yang didapat dengan cara menarik garis lurus tangensial pada kurva spektrum absorpsi pada posisi pita absorpsi yang dianalisa, dan transmittan P_i diukur dari titik absorpsi maksimum, maka kurva kalibrasi didapat dengan cara mengalurkan nilai $\log = P_0/P_i$ terhadap konsentrasi (Christian, 1994; Robert, 1992).

2.7 Spektrofotometer Serapan Ultraviolet Tampak

Penerapan spektrofotometer ultraviolet tampak pada senyawa organik didasarkan pada transisi $n-\pi^*$ ataupun $\pi-\pi^*$ dan karenanya membutuhkan hadirnya gugus kromofor pada molekul itu, transisi ini terjadi pada daerah spektrum sekitar 200 nm hingga 700 nm. Absorpsi sinar ultraviolet tampak oleh suatu molekul umumnya menghasilkan eksitasi elektron sehingga mengakibatkan panjang gelombang absorpsi maksimum dapat dikorelasi dengan jenis ikatan yang ada di dalam molekul yang sedang diselidiki. Spektroskopi serapan ultraviolet tampak dapat digunakan untuk analisa kuantitatif senyawa-senyawa organik sebab senyawa tersebut mengandung elektron valensi yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Elektron-elektron yang berperan terhadap pengabsorpsian cahaya adalah: elektron-elektron ikatan dan elektron-elektron bebas atau tak berpasangan (Hendayana, dkk., 1994).

2.8 Analisa Kuantitatif dengan Pengukuran Absorbansi

Suatu sinar dengan intensitas I_0 setelah melewati larutan dengan konsentrasi c mol/L dan mempunyai ketebalan b cm, maka intensitas sinar tersebut akan berkurang menjadi I . Penurunan intensitas sinar tersebut sebagai akibat terjadinya interaksi antara cahaya dan partikel-partikel penyerap (pengabsorpsi). Transmittansi larutan T merupakan bagian dari cahaya yang diteruskan melalui larutan. Jadi:

$$T = I/I_0$$

Transmittansi sering dinyatakan sebagai persentase (%T). Sedangkan absorbansi (A) suatu larutan dinyatakan sebagai persamaan:

$$A = -\log T = \log I_0/I$$

Berbeda dengan transmittansi, absorbansi larutan bertambah dengan pengurangan kekuatan (intensitas) sinar. Bila ketebalan atau konsentrasi larutan yang dilewati cahaya bertambah, maka cahaya akan lebih banyak diserap. Jadi absorbansi berbanding lurus dengan ketebalan b dan konsentrasi c .

$$A = \epsilon b c$$

Dengan A adalah absorbansi, b adalah ketebalan larutan (cm), c adalah konsentrasi larutan (mol.L^{-1}), dan ϵ adalah absorptivitas molar ($\text{L cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Pengukuran absorbansi spektrofotometri harus dilakukan pada panjang gelombang yang sesuai dengan panjang gelombang maksimum karena pada kondisi ini absorbansi larutan analit encer masih terdeteksi (Hendayana, dkk., 1994).