

**PENGARUH PENAMBAHAN TRIPOLIFOSFAT (TPP) PADA BUTIRAN
KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN DALAM ADSORPSI ZAT WARNA
PROCION RED MX 8B**

SKRIPSI

**Oleh:
ELVIONITA MUJI RAHMANINGRUM
NIM. 19630066**



**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2023**

**PENGARUH PENAMBAHAN TRIPOLIFOSFAT (TPP) PADA BUTIRAN
KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN DALAM ADSORPSI ZAT WARNA
PROCION RED MX 8B**

SKRIPSI

**Oleh:
ELVIONITA MUJI RAHMANINGRUM
NIM. 19630066**

**Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam
Memperoleh Gelas Sarjana Sains (S.Si)**

**PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2023**

**PENGARUH PENAMBAHAN TRIPOLIFOSFAT (TPP) PADA BUTIRAN
KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN DALAM ADSORPSI ZAT WARNA
PROCION RED MX 8B**

SKRIPSI

Oleh:

**ELVIONITA MUJI RAHMANINGRUM
NIM. 19630066**

**Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji
Tanggal : 07 Juni 2023**

Pembimbing I



**Armeida Dwi Ridhowati Madjid, M.Si
NIP. 19890527 201903 2 016**

Pembimbing II



**Rif'atul Mahmudah, M.Si
NIDT. 19830125 20160801 2 068**

**Mengetahui,
Ketua Program Studi Kimia**



**Rachmawati Wicakasih, M.Si
NIP. 19810811 200801 2 010**

**PENGARUH PENAMBAHAN TRIPOLIFOSFAT (TPP) PADA BUTIRAN
KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN DALAM ADSORPSI ZAT WARNA
PROCION RED MX 8B**

SKRIPSI

Oleh:

**ELVIONITA MUJI RAHMANINGRUM
NIM. 19630066**

**Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi dan Dinyatakan
Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan untuk Memperoleh Gelas Sarjana
Sains (S.Si)**

Tanggal : 07 Juni 2023

Penguji Utama

**: Diana Candra Dewi, M.Si
NIP. 19770720 200312 2 001**

(.....)

Ketua Penguji

**: Lulu'atul Hamidatu Ulya, M.Sc
NIDT. 19900906 20180201 2 239**

(.....)

Sekretaris Penguji

**: Armeida D. R. Madjid, M.Si
NIP. 19890527 201903 2 016**

(.....)

Anggota Penguji

**: Rif'atul Mahmudah, M.Si
NIDT. 19830125 20160801 2 068**

(.....)

**Mengetahui,
Ketua Program Studi Kimia**



**Rachmawati W. Sisih, M.Si
NIP. 19810811 200801 2 010**

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Elvionita Muji Rahمانingrum
NIM : 19630066
Program Studi : Kimia
Fakultas : Sains dan Teknologi
Judul Penelitian : Pengaruh Penambahan Tripolifosfat (TPP) Pada Butiran KITOSAN Sebagai Adsorben dalam Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini adalah benar-benar hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan data, tulisan, atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan maka saya bersedia menerima sanksi perbuatan tersebut.

Malang, 07 Juni 2023
Pernyataan,

F74AKX481492924
Elvionita Muji Rahمانingrum
NIM. 19630066

HALAMAN PERSEMBAHAN

Alhamdulillahirabbil 'aalamiin. Segala puji bagi Allah Swt. yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan skripsi ini.

Skripsi ini penulis persembahkan kepada kedua orang tua penulis (Ibu Siti Munawaroh dan Ayah Mujiono), kakak dan adik penulis (Elviana Muji Rahmawati, Alvian Muji Ramadhani, dan Riwan Cahyanto), Bapak Ibu Dosen, serta teman-teman penulis.

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Ibu dan Ayah yang selalu mendoakan, mendukung, dan memberi kekuatan baik secara batin maupun finansial selama di bangku kuliah. Penulis juga ingin mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu penulis dalam penyusunan naskah ini, diantaranya Ibu Armeida Dwi Ridhowati Madjid, M.Si, Ibu Rif'atul Mahmudah, M.Si, Ibu Diana Candra Dewi, M.Si, Ibu Lulu'atul Hamidatu Ulya, M.Sc, seluruh laboran Program Studi Kimia, teman-teman Laboratorium Analitik khususnya kakak tingkat dan teman seperbimbingan penulis (Nur Rofiatul Majidah, Nur Hasanah, Geofany dan Sulfani Arummidah), teman-teman Bismillah Umroh (Achmad Fuadi, Yusha Hasna Meyfian, Ananda Intan Maharani, Fillah Mufti Sakhi, Hilda Fatia Syahid, Fikrotus Saniyyah, Geofany, Rizal Ahmadi, Khoirur Reza, Muhammad Maulana Akbar Husein, dan Emil Susanto), serta teman-teman Uranium yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Terima kasih juga kepada anggota EXO (Oh Se-hun, Park Chan-yeol, Byun Baek-hyun, Doh Kyung-soo, Kim Min-seok, Kim Jum-myeon, Kim Jong-in, Kim Jong-dae) yang telah menghibur dan memotivasi penulis melalui musik dan berbagai acara.

Terakhir, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada diri penulis sendiri yang telah bertahan hingga di titik ini meskipun banyak rintangan yang menghadang di dalam prosesnya. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat dikemudian hari, meskipun penulis menyadari bahwa penulisan dalam skripsi ini tidak sempurna. Bagi penulis tidak ada skripsi yang sempurna, tetapi skripsi yang baik adalah skripsi yang diselesaikan.

MOTTO

“Maka, sesungguhnya beserta kesulitan ada kemudahan”

(Q.S Al-Insyirah : 5)

“Berusahalah sekuat tenaga sebelum meminta bantuan orang lain, karena kamu hebat bisa berdiri di atas kedua kaki mu sendiri”

“Your prayers are never rejected. They are answered in different ways”

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah Swt. Yang Maha Pengasih dan Yang Maha Penyayang, atas limpah rahmat, taufik, dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan penulisan naskah skripsi yang berjudul **“Pengaruh Penambahan Tripolifosfat (TPP) Pada Butiran Kitosan Sebagai Adsorben dalam Adsorpsi Zat Warna *Procion Red MX 8B*”** dengan baik.

Selawat serta salam senantiasa tercurahkan kepada junjungan kita Nabi Muhammad saw. yang telah membimbing kita ke jalan yang diridhai Allah Swt. Naskah skripsi merupakan salah satu tugas akhir studi yang harus ditempuh sebagai syarat menyelesaikan Pendidikan Strata Satu (S-1) Sarjana Sains di Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.

Penulisan naskah ini tidak luput dari bantuan dan nasihat dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Prof. Dr. M. Zainudin, MA, selaku rektor Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
2. Dr. Sri Harini, M.Si., selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Ibu Rachmawati Ningsih, M.Si., selaku ketua Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Ibu Armeida Dwi Ridhowati Madjid, M.Si., selaku dosen Pembimbing I yang telah memberikan bimbingan, pengarahan, dan nasihat kepada penulis dalam menyelesaikan naskah skripsi ini.
5. Ibu Rif'atul Mahmudah, M.Si., selaku dosen Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan, pengarahan, dan nasihat kepada penulis dalam menyelesaikan naskah skripsi ini.
6. Seluruh Dosen Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

7. Orang tua penulis (Ibu Siti Munawaroh dan Ayah Mujiono) yang telah banyak memberi perhatian, nasihat, doa, dan dukungan kepada penulis, khususnya dalam penyelesaian skripsi ini, serta kakak dan adik penulis (Elviana Muji Rahmawati, Alvian Muji Ramadhani, dan Riwan Cahyanto) yang turut memberikan doa dan dukungannya.
8. Teman – teman satu bimbingan dengan penulis, teman – teman Laboratorium Analitik, serta teman - teman Program Studi Kimia Angkatan 2019 yang telah menemani dan berjuang bersama.

Dengan menyadari atas terbatasnya ilmu yang penulis miliki, penulisan naskah skripsi ini tentu jauh dari kesempurnaan, untuk itu penulis dengan senang hati mengharapkan kritik dan saran untuk perbaikan dalam penulisan selanjutnya. Terlepas dari segala kekurangan semoga naskah skripsi ini dapat memberikan informasi dan kontribusi positif, serta bermanfaat bagi kita semua. Aamiin.

Malang, 07 Juni 2023

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PERSETUJUAN	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN	iv
HALAMAN PERSEMBAHAN.....	v
MOTTO.....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR PERSAMAAN.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
ABSTRAK.....	xv
ABSTRACT	xvi
مستخلص البحث	xvii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Batasan Masalah	5
1.5 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Zat Warna Procion Red MX 8B	7
2.2 Adsorpsi.....	9
2.3 Kitosan.....	10
2.4 Modifikasi Kitosan	11
2.5 Analisis Kapasitas Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.....	14
2.6 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan Spektrofotometer FTIR.....	15
2.7 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan <i>Surface Area</i> <i>Analyzer</i>	17
BAB III METODE PENELITIAN	18
3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan	18
3.2 Alat dan Bahan	18
3.2.1 Alat.....	18
3.2.2 Bahan.....	18
3.3 Tahapan Kerja.....	18
3.4 Cara Kerja.....	19

3.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Procion Red MX 8B	19
3.4.2 Pembuatan Kurva Standar Procion Red MX 8B	19
3.4.3 Pengaruh Konsentrasi TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B	20
3.4.3.1 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Konsentrasi TPP	20
3.4.3.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan Variasi Konsentrasi TPP	20
3.4.4 Pengaruh Lama Perendaman terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B	21
3.4.4.1 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Lama Perendaman	21
3.4.4.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan Variasi Lama Perendaman	21
3.4.5 Karakterisasi Adsorben Kitosan menggunakan FTIR.....	21
3.4.6 Karakterisasi Adsorben Kitosan menggunakan <i>Surface Area Analyzer</i>	22
3.4.7 Analisis Data	22
BAB IV PEMBAHASAN.....	24
4.1 Analisis Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometer Visible.....	24
4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	24
4.1.2 Pembuatan Kurva Standar	25
4.2 Pembuatan Butiran Kitosan dengan Variasi Konsentrasi TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B	26
4.3 Pembuatan Butiran Kitosan dengan Variasi Lama Perendaman TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B	33
4.4 Karakterisasi Adsorben Kitosan Menggunakan Spektrofotometer FTIR.....	35
4.5 Karakterisasi Adsorben Kitosan Menggunakan <i>Surface Area Analyzer</i>	38
4.6 Hikmah Penelitian dalam Perspektif Agama Islam	38
BAB V PENUTUP.....	42
5.1 Kesimpulan	42
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	44
LAMPIRAN.....	50

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur zat warna Procion Red MX 8B	8
Gambar 2.2	Struktur kitosan	11
Gambar 2.3	Ikatan kitosan dengan tripolifosfat	12
Gambar 2.4	Morfologi butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP	13
Gambar 2.5	Morfologi butiran kitosan dengan variasi lama perendaman	13
Gambar 2.6	Spektra FTIR kitosan dan kitosan-TPP	16
Gambar 4.1	Panjang gelombang maksimum Procion Red MX 8B.....	24
Gambar 4.2	Kurva standar Procion Red MX 8B	25
Gambar 4.3	Reaksi protonasi kitosan oleh asam asetat	27
Gambar 4.4	Reaksi kitosan dengan TPP	28
Gambar 4.5	Butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP	29
Gambar 4.6	Ukuran diameter butiran kitosan variasi konsentrasi TPP	30
Gambar 4.7	Dugaan interaksi kitosan-TPP dengan Procion Red MX 8B	32
Gambar 4.8	Butiran kitosan dengan variasi lama perendaman TPP	33
Gambar 4.9	Ukuran diameter butiran kitosan variasi lama perendaman TPP	34
Gambar 4.10	Spektra FTIR	36
Gambar 4.11	Butiran kitosan	36

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik Procion Red MX 8B	8
Tabel 2.2 Perbandingan gugus fungsi Procion Red MX 8B dan kitosan- <i>pt</i> - butylcalix[4]arene	16
Tabel 4.1 Kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B berdasarkan variasi konsentrasi TPP	30
Tabel 4.2 Kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B berdasarkan variasi lama perendaman TPP	34
Tabel 4.3 Gugus fungsi hasil spektra FTIR.....	36

DAFTAR PERSAMAAN

Persamaan 2.1 Persamaan kapasitas adsorpsi	9
Persamaan 3.1 Persamaan kapasitas adsorpsi	22
Persamaan 4.1 Reaksi protonasi kitosan oleh asam asetat.....	26
Persamaan 4.2 Reaksi pelarutan TPP.....	28
Persamaan 4.3 Reaksi pelarutan TPP	28
Persamaan 4.4 Reaksi pelarutan TPP.....	28

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram Alir.....	45
Lampiran 2. Perhitungan.....	48
Lampiran 3. Data Analisis.....	52
Lampiran 4. Perhitungan Data dan Hasil.....	55
Lampiran 5. Dokumentasi.....	59

ABSTRAK

Rahmaningrum, E. M. 2022. Pengaruh Penambahan Tripolifosfat (TPP) Pada Butiran Kitosan Sebagai Adsorben Dalam Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B. Skripsi. Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I : Armeida D. R. Madjid, M.Si; Pembimbing II : Rif'atul Mahmudah, M.Si.

Kata Kunci : *Procion Red MX 8B, Adsorpsi, Kitosan, Tripolifosfat*

Procion Red MX 8B merupakan salah satu zat warna reaktif golongan azo yang umum digunakan dalam industri tekstil. Penggunaan zat warna ini dalam proses pewarnaan menghasilkan limbah cair yang berbahaya karena zat warna ini sulit terurai. Hal ini dapat dikurangi dengan menggunakan metode adsorpsi menggunakan kitosan. Kitosan memiliki gugus amina ($-NH_2$) dan gugus hidroksil ($-OH$) yang dapat berikatan dengan gugus reaktif dari suatu zat warna, tetapi kitosan kurang stabil dalam suasana asam, sehingga perlu dilakukan suatu modifikasi menggunakan tripolifosfat untuk meningkatkan stabilitas kitosan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi dan lama perendaman tripolifosfat pada butiran kitosan terhadap kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B. Modifikasi butiran kitosan dilakukan dengan variasi konsentrasi TPP (1%, 3%, 5%, dan 10% b/v) dan lama perendaman TPP (3, 6, 12, dan 24 jam). Analisis kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometer Visible dan diperoleh hasil kapasitas adsorpsi optimum pada konsentrasi 1% dan lama perendaman 6 jam yaitu sebesar 64,319 mg/g. Karakterisasi kitosan menggunakan Spektrofotometer FTIR sebelum dan sesudah adsorpsi terdapat perbedaan dengan munculnya serapan sulfonat (SO_3^-) pada butiran kitosan menunjukkan bahwa butiran kitosan mampu mengikat gugus reaktif dari zat warna Procion Red MX 8B yaitu pada daerah 1213.71 cm^{-1} .

ABSTRACT

Rahmaningrum, E. M. 2022. The Effect of Addition of Tripolyphosphate (TPP) on Chitosan Beads as Adsorbent in Adsorption of Procion Red MX 8B dyes. Thesis. Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Maulana Malik Ibrahim State Islamic University Malang. Supervisor I: Armeida D. R. Madjid, M.Si; Supervisor II: Rif'atul Mahmudah, M.Si.

Keywords : *Procion Red MX 8B, Adsorption, Chitosan, Tripolyphosphate*

Procion Red MX 8B is a reactive dyes of the azo group that is commonly used in the textile industry. The use of these dyes in the coloring process produces hazardous liquid waste because the dyes are difficult to decompose. The availability of dyes can be reduced by using the adsorption method using chitosan. Chitosan has an amino groups (-NH₂) and a hydroxyl group (-OH) that can bind to a reactive group of a dyes, but chitosan is less stable in an acidic environment, so it is necessary to make a modification using tripolyphosphate to increase the stability of chitosan. The study aims to determine the effect of the concentration and immersion time of tripolyphosphate in chitosan beads on the adsorption capacity of Procion Red MX 8B. Modification of chitosan beads was carried out with variations in TPP concentration (1%, 3%, 5%, and 10% w/v) and TPP immersion time (3, 6, 12, and 24 hours). Analysis of the adsorption capacity of Procion Red MX 8B dye using a Visible Spectrophotometer and the optimum adsorption capacity at a concentration of 1% and 6 hours of immersion time was 64.319 mg/g. Characterization of chitosan using the FTIR Spectrophotometer before and after adsorption there was a differences with the appearance of sulfonate (SO₃⁻) absorption on the chitosan beads indicating that the chitosan beads were able to bind the reactive group of Procion Red MX 8B dye at 1213.71 cm⁻¹.

مستخلص البحث

رحمانينغروم ، إي. م. ٢٠٢٢. تأثير إضافة ثلاثي فوسفات الصوديوم (TPP) إلى حبيبات الشيتوزان كمادة ماصة في امتزاز صبغة Procion Red MX 8B. البحث الجامعي. قسم الكيمياء، كلية العلوم والتكنولوجيا بجامعة مولانا مالك إبراهيم الإسلامية الحكومية مالانج. المشرف الأول: أرميدا د. ر. مجيد، الماجستير. المشرف الثاني: رفعة المحمودة، الماجستير.

الكلمات الرئيسية: Procion Red MX 8B ، امتزاز، شيتوزان، ثلاثي فوسفات الصوديوم.

Procion Red MX 8B هي إحدى الأصباغ التفاعلية لمجموعة الأزو المستخدمة بشكل شائع في صناعة النسيج. ينتج عن استخدام هذه الصبغة في عملية التلوين نفايات سائلة خطيرة، لأن هذه الصبغة يصعب تحللها. يمكن تقليل ذلك باستخدام طريقة الامتزاز باستخدام الشيتوزان. يحتوي الشيتوزان على مجموعة أمين ($-NH_2$) ومجموعة هيدروكسيل ($-OH$) يمكن أن ترتبط بالمجموعة التفاعلية للصبغة، لكن الشيتوزان أقل استقراراً في الأجواء الحمضية، لذلك من الضروري إجراء تعديل باستخدام ثلاثي فوسفات الصوديوم لتحسين استقرار الشيتوزان. يهدف هذا البحث إلى تحديد تأثير تركيز ومدة نقع ثلاثي فوسفات الصوديوم في حبيبات الشيتوزان على قدرة امتصاص Procion Red MX 8B. تم إجراء تعديل حبيبات الشيتوزان مع اختلافات في تركيز ثلاثي فوسفات الصوديوم (١٪، ٣٪، ٥٪ و ١٠٪ وزن / حجم) ومدة نقع ثلاثي فوسفات الصوديوم (٣ و ٦ و ١٢ و ٢٤ ساعة). تحليل قدرة امتصاص صبغة Procion Red MX 8B باستخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي والحصول على قدرة الامتصاص المثلى بتركيز ١٪ ومدة نقع ٦ ساعات تبلغ ٦٤.٣١٩ مغ / غ. توصيف الشيتوزان باستخدام مقياس الطيف الضوئي FTIR قبل وبعد الامتزاز هناك اختلاف مع ظهور امتصاص السلفونات (SO_3^-) في حبيبات الشيتوزان، مما يدل على أن حبيبات الشيتوزان قادرة على الارتباط بالمجموعة التفاعلية لصبغة Procion Red MX 8B، والتي تقع في منطقة ١٢١٣.٧١ سم⁻¹.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Procion Red MX 8B merupakan salah satu zat warna reaktif golongan azo yang banyak digunakan dalam industri tekstil karena zat warna reaktif dapat membentuk ikatan kovalen dengan serat selulosa. Zat warna ini memiliki beberapa kelebihan diantaranya warna yang cerah, mudah diaplikasikan, waktu fiksasi yang singkat, dan tidak mudah luntur. Zat warna azo diproduksi hampir 70% per tahun dari seluruh zat warna sintesis yang ada di dunia (Berradi, *et al.*, 2019; Farel, 2007). Penggunaan zat warna reaktif ini dalam proses pewarnaan menghasilkan limbah cair yang berbahaya karena zat warna ini sulit terurai (*non-biodegradable*) sehingga dapat membahayakan makhluk hidup. Ugyur & Kok (1999) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa limbah Procion Red MX 8B memiliki kadar BOD sebesar 20 mg/L dan kadar COD sebesar 145 mg/L. Kadar BOD dan COD yang tinggi menunjukkan bahwa kualitas air tersebut kurang baik. Hal ini sesuai dengan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 menyebutkan bahwa kadar BOD tidak melebihi 60 mg/L dan kadar COD tidak melebihi 150 mg/L.

Kadar zat warna Procion Red MX 8B dalam limbah industri tekstil dapat dikurangi dengan menggunakan beberapa metode seperti oksidasi, fotokatalis, adsorpsi, pertukaran ion, dan koagulasi (Robinson, *et al.*, 2001). Metode adsorpsi sering digunakan dalam mengurangi kadar limbah zat warna karena metode ini sederhana, biaya yang relatif murah, ketersediaan adsorben secara melimpah yang berasal dari sisa bahan alam, dan memiliki efisiensi yang tinggi (Kandisa, *et*

al., 2016). Metode adsorpsi dalam mengurangi kadar zat warna memiliki efisiensi lebih besar dari pada metode lainnya. Hal ini telah dibuktikan oleh Purwaningrum, dkk (2013) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa metode adsorpsi menggunakan kitosan mampu mengadsorpsi zat warna Procion Red MX 8B dengan efektifitas daya serap sebesar 88,28%. Penelitian lain tentang pengurangan kadar zat warna Procion Red MX 8B dilakukan oleh Al'u'minin (2015) menggunakan metode fotokatalis TiO_2 menunjukkan hasil degradasi sebesar 59,46%.

Adsorpsi yaitu proses pengikatan suatu adsorbat ke dalam adsorben. Beberapa adsorben yang dapat digunakan dalam adsorpsi zat warna diantaranya kitosan (Kusumaningsih, dkk., 2012), karbon aktif (Latupeirissa, dkk., 2018), serat daun nanas (Hastuti, dkk., 2012), arang bambu aktif (Widayatno et al., 2017), kulit singkong (Irawati et al., 2018), kulit pisang (Alifaturrahma & C., 2018), dan ampas tebu (Sari, dkk., 2017). Kitosan dipilih sebagai adsorben dalam proses adsorpsi zat warna karena memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorben lainnya. Hal ini telah diteliti oleh Hastuti, dkk (2012) adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan adsorben serat daun nanas aktif menghasilkan kapasitas adsorpsi sebesar 6,380 mg/g. Penelitian tentang adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan kitosan telah dilakukan oleh Handayani, dkk (2017) diperoleh kapasitas adsorpsi sebesar 136,09 mg/g, sedangkan kitosan-p-t-butylcalix[4]arene diperoleh kapasitas adsorpsi sebesar 147,35 mg/g.

Allah Swt berfirman dalam Q.S Ad-Dukhan [44]: 38

وَمَا خَلَقْنَا السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ وَمَا بَيْنَهُمَا لِعِبَادٍ ۝ ٣٨

Artinya: “*Tidaklah Kami ciptakan langit, bumi, dan apa yang ada di antara keduanya secara main-main*”.

Al-Muyassar dalam tafsirnya menyebutkan bahwa Allah Swt tidak menciptakan langit, bumi, dan apa yang ada diantara keduanya dengan main-main kecuali dengan kebenaran. Akan tetapi, orang – orang musyrik itu tidak mengetahui hal itu. Oleh karenanya mereka tidak memikirkannya, karena mereka tidak berharap pahala dan tidak takut hukuman. Berdasarkan tafsir tersebut kita harus memikirkan dan memanfaatkan segala sesuatu yang telah diciptakan oleh Allah Swt, seperti memanfaatkan cangkang kepiting dan kulit udang menjadi suatu adsorben yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi zat warna.

Kitosan merupakan suatu amina polisakarida hasil dari deasetilasi kitin. Kitosan dapat diperoleh dari kulit udang, lobster, cumi-cumi, cangkang kepiting, dan hewan bercangkang lainnya. Kitosan memiliki gugus amina (NH_2) dan gugus hidroksil (OH) serta bersifat polikationik dan tidak larut di dalam air sehingga dapat digunakan sebagai adsorben untuk penyerapan zat warna tekstil dan logam (Worthen, *et al.*, 2019; Grzybek, *et al.*, 2022). Kitosan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi zat warna telah banyak diteliti. Arifin, dkk (2012) dalam penelitiannya tentang adsorpsi zat warna Direct Black 38 menggunakan kitosan menyebutkan bahwa kitosan mampu mengadsorpsi zat warna Direct Black sebesar 4,21 mg/g. Penelitian lain juga dilakukan oleh Purwaningrum, dkk (2013) tentang kitosan dapat mengadsorpsi zat warna Procion Red sebesar 2,452 mg/g pada konsentrasi 50 ppm.

Kitosan yang berperan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi memiliki kekurangan yaitu kurang stabil dalam suasana asam (Crini & Badot, 2008).

Dalam suasana asam, kitosan tidak dapat mengadsorpsi adsorbat karena kitosan termasuk polimer hidrofilik dengan pKa 6,3 dan akan larut pada pH kurang dari 6 (Alauhdin & Widiarti, 2014). Oleh sebab itu perlu dilakukan suatu modifikasi terikat silang menggunakan Tripolifosfat (TPP). Agen pengikat silang TPP dipilih karena TPP merupakan salah satu polianion tidak beracun, aman bagi lingkungan, dan dapat meningkatkan stabilitas kitosan (Bhumkar & Pokharkar, 2006).

Modifikasi kitosan dengan penambahan konsentrasi TPP dan lama perendaman akan mempengaruhi morfologi dan struktur pori dari butiran kitosan (Mi, *et al*, 2002). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Madjid, dkk., (2015) tentang penambahan tripolyfosfat pada kitosan *beads* untuk adsorpsi methyl orange dengan variasi konsentrasi TPP 1, 5, 10, dan 15% serta lama perendaman TPP 1, 3, 6, 12, dan 24 jam diperoleh hasil pada konsentrasi TPP 10% dan lama perendaman 12 jam dapat mengadsorpsi methyl orange sebesar $12,5 \pm 0,744$ mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi TPP 10% dan lama perendaman 12 jam kitosan *beads* mampu mengadsorpsi methyl orange paling tinggi.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi butiran kitosan terikat silang tripolifosfat dengan variasi konsentrasi TPP dan lama perendaman TPP dalam adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Analisis menggunakan Spektrofotometer *Visible* untuk mengetahui optimasi butiran kitosan dalam mengadsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Karakterisasi menggunakan Spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui karakterisasi butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B.

Karakterisasi menggunakan *Surface Area Analyzer* untuk mengetahui luas permukaan butiran kitosan pada konsentrasi dan lama perendaman optimum .

1.2 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dari penelitian ini, antara lain:

1. Bagaimana pengaruh konsentrasi tripolifosfat dan lama perendaman tripolifosfat pada butiran kitosan terhadap kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B?
2. Bagaimana karakterisasi butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometer FTIR?

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini, antara lain:

1. Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi dan lama perendaman tripolifosfat pada butiran kitosan terhadap kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B.
2. Untuk mengetahui karakterisasi butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometri FTIR.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah yang terdapat dalam penelitian ini, antara lain:

1. Variasi konsentrasi TPP yang digunakan adalah 1%, 3%, 5%, dan 10%.
2. Variasi lama perendaman yang digunakan adalah 3, 6, 12, dan 24 jam.
3. Analisis adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometer *Visible*.

4. Karakterisasi butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi menggunakan Spektrofotometer FTIR.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu untuk memberikan informasi tentang pengaruh modifikasi butiran kitosan terikat silang tripolifosfat dengan variasi konsentrasi dan lama perendaman tripolifosfat dalam meningkatkan kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zat Warna Procion Red MX 8B

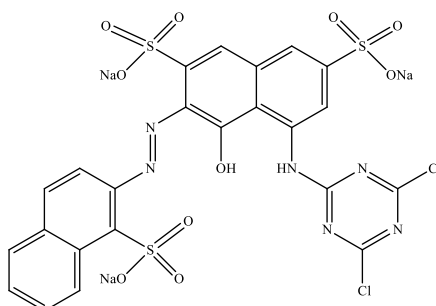
Zat warna merupakan senyawa organik yang terdiri dari kromofor dan ausokrom. Kromofor berfungsi sebagai pembawa zat warna, seperti nitroso, nitro, azo, etilen, karbonil, karbon-nitrogen, dan karbon sulfur sedangkan ausokrom berfungsi sebagai pengikat warna dengan serat. Ausokrom terdiri dari dua golongan yaitu golongan kation dan golongan anion. Berdasarkan sumber diperolehnya, zat warna dibedakan menjadi zat warna alam dan zat warna sintetik. Zat warna sintetik sering digunakan dalam industri batik, terutama zat warna golongan azo karena memiliki warna yang cerah, waktu fiksasi yang singkat, dan cara pemakaian yang mudah (Manurung, dkk., 2004; Mutiara, 2022).

Zat warna Procion Red MX 8B merupakan salah satu zat warna reaktif golongan azo. Zat warna azo memiliki karakteristik yaitu adanya gugus nitrogen yang berikatan ganda dengan gugus nitrogen ($-N=N-$) (Hunger, K. 2003). Zat warna Procion Red MX 8B memiliki reaktivitas yang sangat tinggi dan dapat mencelup serat selulosa dalam kondisi tertentu, dapat mengadakan reaksi substitusi dengan serat dan membentuk ikatan pseudo ester atau eter dengan reaktivitas yang sangat tinggi (Farrel, 2007). Zat warna ini banyak digunakan dalam industri tekstil. Penggunaan zat warna azo dalam industri mencapai 60% - 70% (Berradi, *et al.*, 2019). Zat warna reaktif golongan azo mudah bereaksi dengan serat kain karena memiliki gugus – gugus reaktif yang mudah lepas. Selain itu, penggunaan zat warna reaktif ini karena reaktivitas dan stabilitas warnanya, serta memiliki ketahanan terhadap pencucian (Manurung, dkk., 2004;

Taher & Lesbani, 2016). Sehingga zat warna ini sering digunakan dalam pencelupan serat selulosa dan serat protein. Karakteristik Procion Red MX 8B ditunjukkan pada Tabel 2.1 dan struktur zat warna Procion Red MX 8B ditunjukkan pada Gambar 2.1

Tabel 2.1 Karakteristik Procion Red MX 8B (Setyoningsih, 2010; Sari, 2016; Farrel, 2007).

Parameter	Keterangan
Indeks warna	Merah 11
Struktur molekul	$C_{23}H_{11}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$
Berat molekul	767,4 $g \cdot mol^{-1}$
Bentuk	Serbuk
Warna	Merah
Kelarutan	70 $g \cdot L^{-1}$
pH	6,5 – 9



Gambar 2.1 Struktur zat warna Procion Red MX 8B (Sari, 2016).

Penggunaan zat warna Procion Red MX 8B yang semakin banyak dalam industri tekstil akan menghasilkan limbah yang semakin banyak juga. Di mana limbah zat warna Procion Red MX 8B sulit terurai (*non-biodegradable*) dan beracun. Zat warna azo yang dibuang ke aliran air dapat mengurangi penyerapan cahaya matahari, sehingga perlu adanya pengolahan limbah zat warna sebelum di buang ke lingkungan (Camargo & Morales, 2013). Salah satu metode yang dapat menurunkan kadar zat warna yaitu metode adsorpsi.

2.2 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan salah satu metode yang digunakan untuk menanggulangi limbah zat warna. Adsorpsi merupakan proses penyerapan suatu zat (adsorbat) yang berada disekitarnya untuk berinteraksi dengan adsorben melalui gaya tarik menarik antar molekul. Metode ini memiliki beberapa keunggulan, seperti proses yang sederhana, kemampuan penyerapan yang tinggi, dan harga yang relatif murah (Kandisa, *et al.*, 2016). Adsorpsi dibagi menjadi dua jenis yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisika merupakan gaya tarik menarik antar molekul benda padat yang diserap, sedangkan adsorpsi kimia merupakan proses pertukaran ion antara adsorben dan adsorbat.

Adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH, waktu kontak, dan konsentrasi adsorbat (Widayatno dkk., 2017). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Purwaningrum, dkk (2013) adsorpsi zat warna warna Procion Red menggunakan kitosan dengan variasi pH 5, 6, 7, 8, dan 9 diperoleh pH optimum pada pH 6 dengan efektifitas daya serap 88,02%. Kusumaningsih, dkk (2012) telah melakukan pengujian variasi pH pada pH 1, 3, 5, 7, 9, 11, dan 13, diperoleh pH optimum kitosan dalam mengadsorpsi zat warna Procion Red pada pH 7. Kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi suatu zat warna dapat dihitung menggunakan persamaan (Madjid, dkk., 2015)

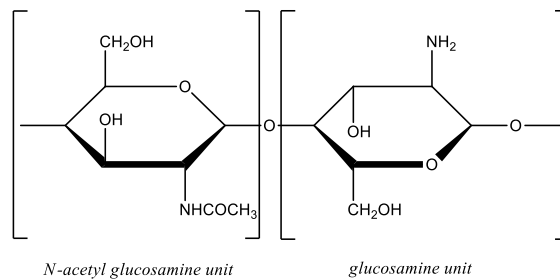
$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \dots\dots\dots(2.1)$$

Di mana Q_e adalah jumlah zat yang teradsorpsi (mg/g), C_o adalah konsentrasi awal Procion Red MX 8B (mg/L atau ppm), C_e adalah konsentrasi Procion Red MX 8B setelah proses adsorpsi (mg/L atau ppm), V adalah volume Procion Red MX 8B (L), dan m adalah massa adsorben (g).

2.3 Kitosan

Kitosan (poly-(β -1, 4-D-glukosamin)) dengan rumus senyawa $(C_6H_{11}NO_4)_n$ merupakan senyawa yang disintesis dari deasetilasi kitin, di mana kitin merupakan polimer kedua yang terbanyak di alam setelah selulosa (Alauhdin & Widiarti, 2014). Kitin dan kitosan memiliki perbedaan yang terletak pada perbandingan gugus amina ($-NH_2$) dengan gugus asetil ($-OCH_3$). Perbedaan ini diperoleh dari proses deasetilasi kitin yang memberikan sifat kationik pada kitosan (Puspitasari, dkk., 2007; Basuki & Sanjaya., 2009). Kitosan dapat diperoleh setelah dilakukan proses deasetilasi kitin dari ekstraksi cangkang krustasea seperti kepiting, udang, jamur, serangga, dan krustasea lainnya (Nghah, dkk, 2011). Kitosan memiliki pK_a berkisar antara 5,5 – 6,5 (Poon *et al.*, 2014) dengan berat molekul sebesar $10^6 - 10^7$ g/mol (Suseno *et al.*, 2017) dan derajat deasetilasi lebih dari 85% (Puspitasari, dkk., 2007)

Pada umumnya kitosan dapat berupa serbuk berwarna putih atau serpihan amorf berwarna putih bening, namun kitosan yang banyak digunakan berupa beads, membran, pelapis (coating), fiber, hollowfibre, dan scaffold (Alauhdin & Widiarti, 2014). Kitosan bersifat *biodegradable* dan tidak beracun, sehingga kitosan sering digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan logam berat dan zat warna. Kitosan dapat larut dalam asam organik encer, tetapi tidak larut di dalam air atau pelarut organik, hal ini menunjukkan bahwa kitosan dapat digunakan dalam adsorpsi limbah cair logam berat dan zat warna (Crini & Badot, 2008). Kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi ini dipengaruhi oleh adanya gugus amina dan hidroksil (Wu, Tseng, & Juang, 2001). Struktur kitosan ditunjukkan pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Struktur kitosan (Madjid, A. R. D., dkk, 2015)

Gugus amina dan gugus hidroksil yang terikat pada kitosan menyebabkan kitosan memiliki reaktifitas secara kimia yang tinggi, hal ini dapat memberikan selektifitas dalam proses adsorpsi (Nugroho, dkk., 2013). Namun, kitosan yang langsung digunakan sebagai adsorben memiliki kelemahan seperti kurang stabil dalam suasana asam, sehingga perlu dilakukan modifikasi kitosan untuk mengatasi kekurangan tersebut (Crini & Badot, 2008). Adsorpsi zat warna menggunakan adsorben kitosan telah banyak diteliti. Sari (2016) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan adsorben kitosan sebesar 25,27 mg/g. Penelitian lain yang dilakukan oleh Kusumaningsih (2012) menunjukkan bahwa kitosan mampu mengadsorpsi zat warna Procion Red MX 8B sebesar 19,03 mg/g.

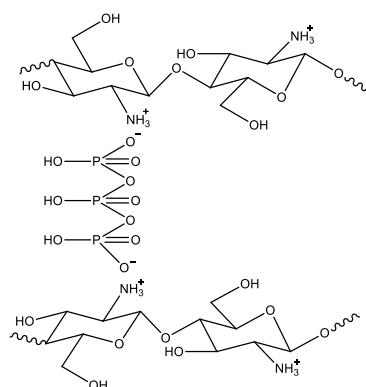
2.4 Modifikasi Kitosan

Kitosan yang digunakan sebagai adsorben memiliki beberapa kelemahan, di mana kinerja kitosan menjadi kurang efektif, sehingga diperlukan suatu modifikasi kitosan. Modifikasi kitosan dilakukan untuk memaksimalkan kinerja dari kitosan dalam berbagai pelarut karena kitosan memiliki sifat yang mudah larut dalam suasana asam seperti pada CH_3COOH , HCl , HClO_4 , dan HNO_3 . (Crini & Badot, 2008; Hastuti, 2011). Modifikasi kitosan dibagi menjadi dua

yaitu modifikasi secara fisika dan modifikasi secara kimia. Modifikasi kitosan secara fisik dilakukan untuk merubah ukuran partikel atau butiran kitosan menjadi nanopartikel. Salah satunya yaitu dengan agen pengikat silang (Sulistiyani, 2015).

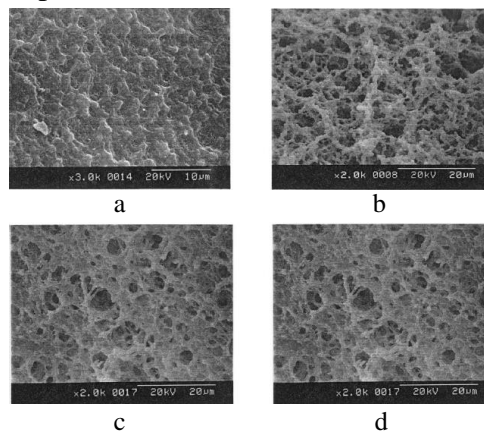
Modifikasi kitosan menggunakan agen pengikat silang tripolifosfat (TPP) mampu meningkatkan stabilitas kitosan karena TPP akan membentuk ikat silang intramolekul dan intermolekul dengan kitosan (Khabibi, 2021; Sureskhumar, 2010). Penggunaan agen pengikat silang TPP telah diteliti oleh Filipkowska (2016) tentang adsorpsi zat warna Reactive Black 5 menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi kitosan tanpa modifikasi sebesar 1125,7 mg/g, kitosan-GLA sebesar 846,9 mg/g, dan kitosan-pentasodium TPP 1152,7 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa kitosan-TPP mampu mengadsorpsi zat warna lebih baik dari pada kitosan tanpa modifikasi.

Mekanisme ikat silang kitosan dengan tripolifosfat yaitu adanya transfer proton (H^+) sehingga mengubah gugus amina ($-NH_2$) pada kitosan menjadi ($-NH_3^+$) di mana dalam suasana asam akan membuat gugus N pada kitosan yang bermuatan positif berikatan dengan O dari ($-PO_4$) dalam larutan tripolifosfat (Lusiana, 2018). Ikatan kitosan dengan tripolifosfat ditunjukkan pada Gambar 2.3

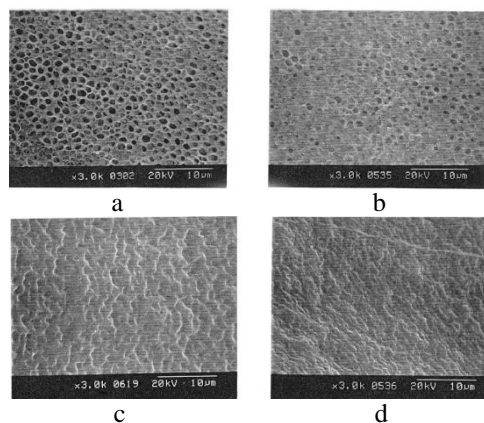


Gambar 2.3 Ikatan kitosan dengan tripolifosfat (Madjid, A. R. D., dkk, 2015)

Modifikasi kitosan dengan variasi konsentrasi TPP dan lama perendaman TPP dapat mempengaruhi struktur dan morfologi dari butiran kitosan. Pengaruh konsentrasi TPP dan lama perendaman TPP telah dilakukan oleh Mi, *et al.* (2002) menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) diperoleh hasil pada konsentrasi TPP 8% ; 5% ; 3% ; dan 1% ukuran pori kitosan-TPP secara berturut – turut sebesar 2,93 ; 2,17 ; 1,04 ; dan 0,157 μm . Hal ini menunjukkan bahwa semakin bertambahnya konsentrasi TPP ukuran pori butiran kitosan semakin besar. Pada lama perendaman TPP 10 detik, 20 detik, 1 menit, dan 5 menit menunjukkan morfologi pori kitosan semakin lama perendaman TPP semakin halus. Hal ini menunjukkan semakin lama perendaman TPP maka semakin banyak interaksi antara kitosan-TPP, tetapi membuat ukuran pori kitosan semakin kecil. Morfologi butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP ditunjukkan pada Gambar 2.4, sedangkan morfologi butiran kitosan dengan variasi lama perendaman ditunjukkan pada Gambar 2.5



Gambar 2.4 Morfologi butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP (a) 8%, (b) 5%, (c) 3%, (d) 1% (Mi, *et al.*, 2002)



Gambar 2.5 Morfologi butiran kitosan dengan variasi lama perendaman (a) 10 detik, (b) 20 detik, (c) 1 menit, (d) 5 menit (Mi, *et al.*, 2002)

2.5 Analisis Kapasitas Adsorpsi Zat Warna *Procion Red MX 8B* Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis merupakan metode instrument yang paling sering digunakan dalam analisis kimia berdasarkan pada absorbansi foton. Spektrofotometri UV-Vis memanfaatkan sinar dengan panjang gelombang 180 – 380 nm untuk daerah UV dan 380 – 780 nm pada daerah visible (sinar tampak). Spektrofotometri jenis ini terbagi menjadi dua yaitu single beam dan double beam (Warono & Syamsudin, 2013). Spektrofotometri UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer ini lebih banyak digunakan untuk analisis kuantitatif dibandingkan dengan analisis kualitatif (Widiastuti, 2008).

Prinsip kerja dari spektrofotometri berdasarkan hukum Lambert-Beer yang menyebutkan bahwa seberkas sinar dilewatkan dalam suatu larutan pada panjang gelombang tertentu, sehingga sinar tersebut sebagian diteruskan dan sebagian lagi diserap oleh larutan. Spektrofotometer terdiri dari sumber radiasi, monokromator, kuvet, fotosel, detektor, dan display. Sumber radiasi berfungsi untuk memberikan energi radiasi pada panjang gelombang yang tepat, sehingga dapat mempertahankan intensitas sinar yang tetap pada suatu pengukuran. Monokromator berfungsi untuk menghasilkan radiasi monokromatis yang dilewatkan melalui kuvet berisi sampel dan blanko dengan bantuan cermin berputar. Kuvet merupakan tempat untuk meletakkan sampel yang akan di analisis serapannya. Fotosel berfungsi untuk menangkap cahaya yang diteruskan zat yang kemudon akan diubah menjadi energi listrik yang akan diteruskan ke detektor. Detektor adalah material yang dapat menyerap energi dari foton dan

mengubah dalam bentuk energi listrik. Display berfungsi untuk mengubah sinar listrik dari detektor menjadi angka hasil analisis (Warono & Syamsudin, 2013).

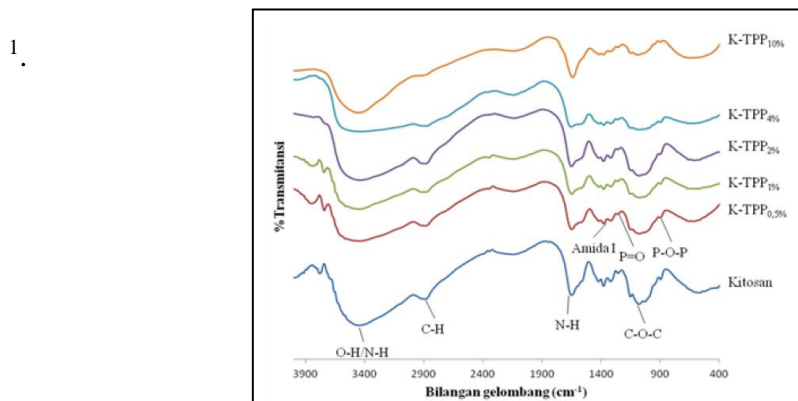
Hastuti *et al.*, (2012) telah melakukan penelitian tentang penggunaan serat daun nanas sebagai adsorben zat warna Procion Red MX 8B dilakukan penentuan panjang gelombang maksimum dengan mengukur absorbansi pada panjang gelombang 400 – 600 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum yaitu 540 nm.

2.6 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan metode yang digunakan untuk mengidentifikasi struktur molekul suatu senyawa yang didasarkan pada perbedaan penyerapan radiasi inframerah oleh molekul suatu materi (Harmita, 2006). Prinsip kerja dari spektrofotometri FTIR berdasarkan pada sinar inframerah yang dilewatkan melalui sampel organik yang kemudian sebagian frekuensi akan diserap dan sebagian lagi akan diteruskan. Serapan cahaya oleh molekul ini tergantung pada struktur elektronik dari molekul tersebut. Di mana molekul yang menyerap energi akan terjadi perubahan energi vibrasi dan perubahan tingkat energi rotasi (Suseno, 2008).

Windarti & Hascaryo (2022) telah melakukan penelitian tentang kitosan termodifikasi tripolifosfat sebagai kandidat material pelapis artefak kayu diperoleh beberapa serapan yaitu vibrasi ulur O-H dan N-H pada bilangan gelombang 3434 cm^{-1} , vibrasi ulur gugus C-H pada bilangan gelombang 2910 dan 2886 cm^{-1} , vibrasi ulur C=O pada bilangan gelombang 1651 cm^{-1} . Kitosan yang berhasil terikat silang dengan tripolifosfat dapat dideteksi dengan

munculnya vibrasi ulur P-O pada bilangan gelombang 1220 cm^{-1} , ikat silang antara gugus NH_3^+ dan anion TPP pada bilangan gelombang 1028 cm^{-1} , serta vibrasi gugus P=O dan P-O dari TPP disekitar pada bilangan gelombang 900 cm^{-1} .



Gambar 2.6 Spektre FTIR kitosan dan kitosan termodifikasi tripolifosfat dengan variasi konsentrasi larutan natrium tripolifosfat (Windarti & Hascaryo, 2022)

Handayani, dkk (2017) telah melakukan penelitian tentang kitosan-*pt*-butylcalix[4]arene sebagai adsorben *Procion Red* MX 8B. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terdapat perbedaan hasil spektra FTIR antara butiran kitosan-*pt*-butylcalix[4]arene sebelum dan sesudah adsorpsi pada sampel zat warna *Procion Red* MX 8B yang ditunjukkan pada Tabel 2.1. Adanya serapan pada 1469,76 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus N=N azo, serta pada 1201,65 dan 1242,16 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus S=O. Hal ini menunjukkan keberadaan *Procion Red* MX 8B di dalam butiran kitosan-*pt*-butylcalix[4]arene.

Tabel 2.2 Perbandingan gugus fungsi pewarna *Procion Red* MX 8B, kitosan-*pt*-butylcalix[4]arene sebelum dan sesudah zat warna teradsorpsi *Procion Red* MX 8B

Senyawa	Panjang Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
Zat warna <i>Procion Red</i> MX 8B	3440,09 1537,22 1471,64 1244,05 ; 1217,04 752,21 636,49	Gugus hidroksi (-OH) Gugus -C=C- aromatic Gugus N=N azo Gugus S=O Gugus C-S Gugus C-Cl

kitosan- <i>pt</i> -butylcalix[4]arene sebelum teradsorpsi Procion Red MX 8B	3419,79 ; 3346,50 3026,31 ; 1575,84 2868,15 1519,91 ; 1575,84 1361,74 675,09	Gugus hidroksi (-OH) atau gugus amina (-NH ₂) Gugus -CH aromatic (sp ²) Gugus -CH-sp ³ Gugus C=C aromatic Gugus metil (-CH ₃) Gugus C-Cl
kitosan- <i>pt</i> -butylcalix[4]arene sesudah teradsorpsi Procion Red MX 8B	3441,01 2949,16 ; 2929,87 1469,76 1325,10 1201,65 ; 1241,16 702,09 661,58	Gugus hidroksi (-OH) atau gugus amina (-NH ₂) Gugus -Csp ³ -H stretching Gugus N=N azo Gugus metil (-CH ₃) Gugus S=O Gugus C-S Gugus C-Cl

2.7 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan *Surface Area Analyzer*

Surface area analyzer merupakan karakterisasi material untuk menentukan luas permukaan, distribusi pori, dan isotherm adsorpsi suatu gas suatu material. Prinsip kerja dari *surface area analyzer* ini berdasarkan pada adsorpsi gas menggunakan nitrogen, argon, dan helium pada permukaan bahan padat material yang akan di karakterisasi menggunakan suhu konstan atau suhu didih dari gas tersebut (Zulichatun, *et al.*, 2015).

Vlad-Oros, *et al.*, (2013) telah melakukan penelitian tentang adsorpsi ion tembaga (II) menggunakan kitosan *beads*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa luas permukaan kitosan dan kitosan-TPP secara berturut-turut yaitu 0,10 m²/g dan 1,84 m²/g. Volume total pori kitosan dan kitosan-TPP sebesar 2,67x10⁻³ cm³/g dan 3,16x10⁻³ cm³/g. Rata – rata ukuran pori kitosan dan kitosan-TPP sebesar 1,99 nm dan 3,61 nm.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Pelaksanaan

Penelitian dengan judul “Pengaruh Penambahan Tripolifosfat (TPP) Pada Butiran Kitosan Sebagai Adsorben Dalam Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B” telah dilaksanakan pada tanggal 13 Februari – 6 April 2023 di Laboratorium Analitik, Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Adapun alat – alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *syringe*, gelas beaker 100 mL, pipet volume 5; 10; 20; 50 mL, corong gelas, erlenmeyer 250 mL, gelas arloji, spatula, batang pengaduk, tabung reaksi, rak tabung reaksi, neraca analitik, oven, pH meter, *shaker*, kertas saring, bola hisap, Spektrofotometer *Visible*, Spektrofotometer FTIR, dan *Surface Area Analyzer*.

3.2.2 Bahan

Adapun bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu kitosan (Sigma-Aldrich), tripolifosfat (Merck), CH₃COOH p.a 100% (Merck), HCl p.a 0,1 M (Merck), HCl p.a 0,01 M (Merck), akuades, Procion Red MX 8B, aluminium foil, dan kertas saring.

3.3 Tahapan Penelitian

Adapun tahapan – tahapan pada penelitian ini sebagai berikut:

1. Penentuan panjang gelombang maksimum Procion Red MX 8B
2. Pembuatan kurva standar Procion Red MX 8B
3. Pengaruh konsentrasi TPP terhadap adsorpsi procion red MX 8B
 - 3.1 Preparasi butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP
 - 3.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan variasi konsentrasi TPP
4. Pengaruh lama perendaman terhadap adsorpsi Procion Red MX 8B
 - 4.1 Preparasi butiran kitosan dengan variasi lama perendaman
 - 4.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan variasi lama perendaman
5. Karakterisasi adsorben kitosan menggunakan Spektrofotometer FTIR
6. Karakterisasi adsorben kitosan menggunakan *Surface Area Analyzer*

3.4 Cara Kerja

3.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Procion Red MX 8B

Dibuat larutan induk Procion Red MX 8B 1000 ppm dengan dilarutkan 0,1 gram Procion Red MX 8B dalam 100 mL akuades. Kemudian larutan induk diencerkan menjadi 100 ppm sebagai larutan kerja. Selanjutnya, larutan kerja diencerkan kembali menjadi 50 ppm, lalu dimasukkan ke kuvet dan diukur absorbansinya menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada panjang gelombang antara 500-600 nm (Hastuti, 2012).

3.4.2 Pembuatan Kurva Standar Procion Red MX 8B

Dibuat larutan Procion Red MX 8B dengan variasi 0, 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 ppm dari larutan induk dengan masing – masing volume 10 mL; 20 mL; 30 mL; 40 mL; 50 mL; dan 60 mL. Kemudian diukur absorbansi dari masing – masing larutan menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada panjang gelombang

maksimum (λ_{max}) yang diperoleh dari tahap sebelumnya. Dibuat kurva absorbansi dengan memplotkan konsentrasi hasil absor.bansi ke dalam persamaan $y = ax + b$ (Kusumaningsih, dkk., 2012).

3.4.3 Pengaruh Konsentrasi TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B

3.4.3.1 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Konsentrasi TPP

Sebanyak 1 gram serbuk kitosan dilarutkan ke dalam 100 mL asam asetat 5% (v/v), lalu diaduk dan didiamkan selama 24 jam. Kemudian sebanyak 5 mL larutan kitosan diteteskan pada 10 mL larutan tripolifosfat (TPP) dengan variasi konsentrasi 1%, 3%, 5%, dan 10% menggunakan *syringe* secara bertahap dan dilakukan perendaman dalam 3 jam. Setelah itu disaring butiran kitosan menggunakan kertas saring, lalu dibilas menggunakan akuades secara berulang. Selanjutnya butiran kitosan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105° C (Madjid, dkk., 2015).

3.4.3.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan Variasi Konsentrasi TPP

Proses adsorpsi zat warna dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 0,02 gram kitosan-TPP dengan variasi konsentrasi TPP 1%, 3%, 5%, dan 10% diinteraksikan dengan 25 mL larutan Procion Red MX 8B 50 ppm yang telah dikondisikan pada pH 6. Setelah itu, campuran di-*shaker* selama 150 menit pada kecepatan 150 rpm (Purwaningrum, dkk., 2013; Madjid, dkk., 2015). Selanjutnya, dipisahkan filtrat dan residunya menggunakan kertas saring, lalu diukur absorbansi masing – masing filtrat menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada panjang gelombang maksimum (λ_{max}) yang diperoleh. Perlakuan ini diulang sebanyak 3 kali perulangan (*triplo*).

3.4.4 Pengaruh Lama Perendaman terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B

3.4.4.1 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Lama Perendaman

Sebanyak 1 gram serbuk kitosan dilarutkan ke dalam 100 mL asam asetat 5% (v/v), lalu diaduk dan didiamkan selama 24 jam. Kemudian sebanyak 5 mL larutan kitosan diteteskan pada 10 mL larutan tripolifosfat (TPP) dengan konsentrasi %TPP optimum menggunakan *syringe* secara bertahap dan dilakukan perendaman dalam 1, 3, 6, 12, dan 24 jam. Setelah itu disaring butiran kitosan menggunakan kertas saring, lalu dibilas menggunakan akuades secara berulang. Selanjutnya butiran kitosan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105° C (Madjid, dkk., 2015).

3.4.4.2 Adsorpsi Procion Red MX 8B dengan Variasi Lama Perendaman

Proses adsorpsi zat warna dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 0,02 gram kitosan-TPP dengan variasi lama perendaman 1, 3, 6, 12, dan 24 jam diinteraksikan dengan 25 mL larutan Procion Red MX 8B 50 ppm yang telah dikondisikan pada pH 6. Setelah itu, campuran di-*shaker* selama 150 menit pada kecepatan 150 rpm (Purwaningrum, dkk., 2013; Madjid, dkk., 2015). Selanjutnya, dipisahkan filtrat dan residunya menggunakan kertas saring, lalu diukur absorbansi masing – masing filtrat menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada panjang gelombang maksimum (λ_{max}) yang diperoleh. Perlakuan ini diulang sebanyak 3 kali perulangan (*triplo*).

3.4.5 Karakterisasi Adsorben Kitosan menggunakan FTIR

Dibuat pelet dengan menggerus masing – masing kitosan-TPP dan kitosan tanpa modifikasi sebelum dan sesudah adsorpsi dengan serbuk KBr. Setelah itu

dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer FT-IR pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} (Zukhriyah, 2020). Data hasil FTIR berupa spektra FTIR yang selanjutnya akan dianalisis gugus fungsi yang terkandung dalam butiran kitosan-TPP.

3.4.6 Karakterisasi Adsorben Kitosan menggunakan *Surface Area Analyzer*

Kitosan-TPP dengan konsentrasi optimum dan kitosan-TPP dengan lama perendaman optimum masing – masing diambil 0,025 g, kemudian di degassing pada suhu 300 °C selama kurang lebih 24 jam, lalu di analisis pada suhu 77 K selama 35 menit (Darmawan, dkk., 2019; Olafadehan, *et al.*, 2021).

3.4.7 Analisis Data

Data absorbansi dari masing – masing sampel dengan variasi konsentrasi TPP dan lama perendaman TPP diplotkan ke dalam kurva dengan persamaan $y = ax + b$. Selanjutnya, data tersebut digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi kitosan terhadap zat warna Procion Red MX 8B menggunakan Persamaan 3.1

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \dots\dots\dots(3.1)$$

Dimana Q_e adalah jumlah zat yang teradsorpsi (mg/g), C_0 adalah konsentrasi awal zat warna Procion Red MX 8B (mg/L atau ppm), C_e adalah konsentrasi zat warna Procion Red MX 8B setelah proses adsorpsi (mg/L atau ppm), V adalah volume zat warna Procion Red MX 8B (L), dan m adalah massa adsorben butiran kitosan (g).

Data kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan *One-Way* ANOVA, kemudian dilanjutkan dengan uji BNT untuk mengetahui pengaruh konsentrasi dan lama perendaman TPP berbeda secara nyata atau tidak terhadap adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B.

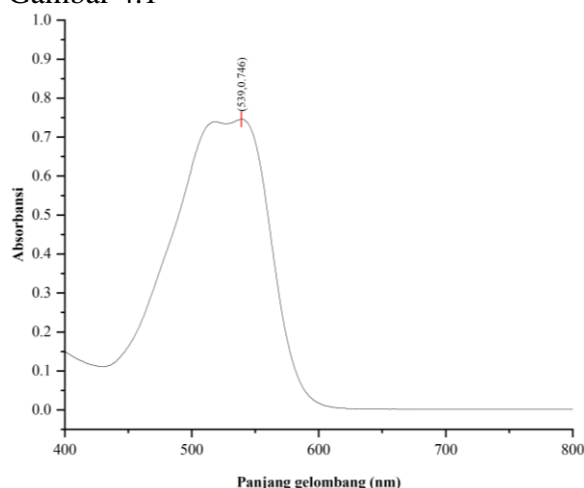
BAB IV

PEMBAHASAN

4.1 Analisis Procion Red MX 8B menggunakan Spektrofotometer Visible

4.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Procion Red MX 8B

Penentuan panjang gelombang maksimum bertujuan untuk mengetahui serapan optimum zat warna Procion Red MX 8B yang dapat dilihat melalui nilai absorbansi terbesar. Panjang gelombang maksimum zat warna Procion Red MX 8B ditentukan dengan larutan 50 ppm menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada *range* panjang gelombang 400-800 nm. Berdasarkan hasil penelitian, panjang gelombang maksimum Procion Red MX 8B sebesar 539 nm yang ditunjukkan pada Gambar 4.1



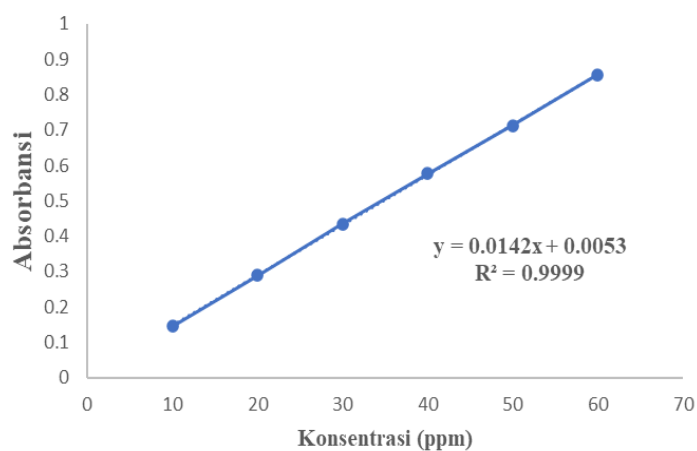
Gambar 4.1 Panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) Procion Red MX 8B

Pada Gambar 4.1 menunjukkan panjang gelombang maksimum larutan zat warna Procion Red MX 8B yaitu 539 nm. Panjang gelombang maksimum zat warna Procion Red MX 8B mendekati dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Kusumaningsih, dkk (2012) yaitu 540 nm. Pada gambar tersebut terdapat dua puncak serapan yang diduga adanya transisi pada orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ yang menunjukkan gugus kromofor $-C=C-$ dan $n \rightarrow \pi^*$ yang menunjukkan gugus

kromofor $-N=N-$. Pergeseran panjang gelombang maksimum terjadi karena transisi pada orbital $n \rightarrow \pi^*$ membutuhkan energi yang lebih rendah dibandingkan transisi pada orbital $\pi \rightarrow \pi^*$ (Sari, 2016; Permanasari, dkk, 2016).

4.1.2 Pembuatan Kurva Standar Procion Red MX 8B

Pembuatan kurva standar bertujuan untuk mengetahui konsentrasi sampel yang akan dianalisis. Larutan standar dibuat dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 ppm. Variasi larutan standar diukur menggunakan Spektrofotometer *Visible* pada panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) zat warna Procion Red MX 8B yang telah diketahui yaitu 539 nm. Absorbansi yang dihasilkan dari masing – masing variasi konsentrasi kemudian diplotkan dalam kurva yang ditunjukkan pada Gambar 4.2



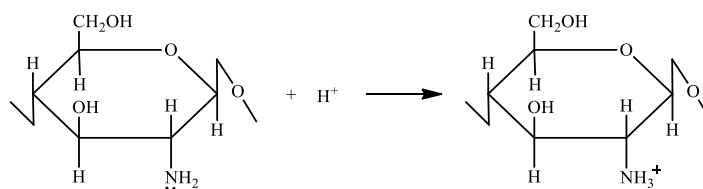
Gambar 4.2 Kurva Standar Procion Red MX 8B

Berdasarkan Gambar 4.2 pada kurva standar zat warna Procion Red MX 8B didapatkan persamaan regresi linier sebesar $y = 0,0142x + 0,0053$ dengan koefisien determinan (R^2) sebesar 0,9999. Persamaan regresi linier yang dihasilkan akan digunakan dalam menentukan konsentrasi sebelum dan sesudah proses adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Pada kurva standar ditunjukkan

nilai absorbansi yang semakin besar seiring dengan bertambah besarnya konsentrasi. Hal ini sesuai dengan hukum Lambert-Beer yang menyatakan absorbansi senyawa berbanding lurus dengan konsentrasinya (Dachriyanus, 2004).

4.2 Pembuatan Butiran Kitosan dengan Variasi Konsentrasi TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B

Pembuatan butiran kitosan dilakukan dengan cara melarutkan serbuk kitosan ke dalam asam asetat 5%, penambahan asam asetat dilakukan untuk memprotonasi kitosan, di mana asam asetat akan melepas ion H^+ yang kemudian akan didonorkan pada gugus amina dari kitosan, sehingga gugus amina bebas (NH_2) kitosan menjadi bermuatan positif (NH_3^+) (Rahayu & Khabibi, 2016). Reaksi protonasi kitosan oleh asam asetat ditunjukkan pada Persamaan 4.1 (Rahmawati, 2007) dan Gambar 4.3. Selanjutnya, larutan kitosan didiamkan selama 24 jam, hal ini bertujuan untuk memastikan kitosan telah larut secara sempurna di dalam asam asetat dan didapatkan hasil berupa larutan gel kitosan yang berwarna bening kekuningan (Bhumkar & Pokharkar, 2006; Basuki & Sanjaya, 2009).

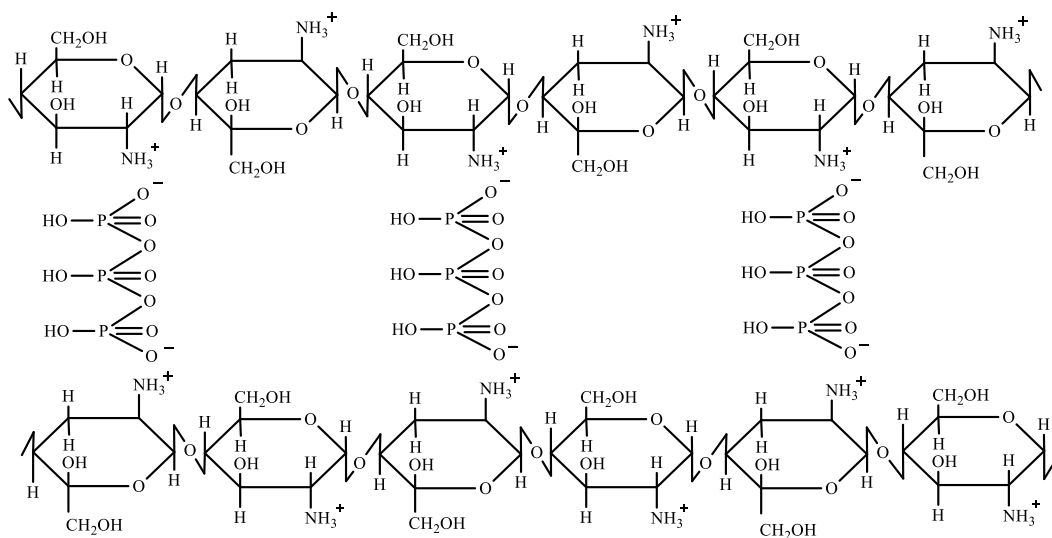
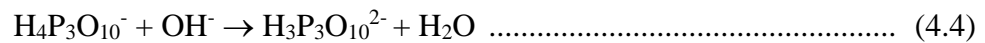
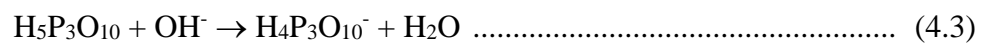
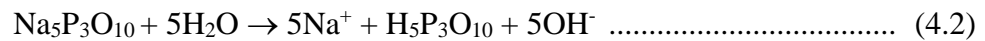


Gambar 4.3 Reaksi protonasi kitosan oleh asam asetat (Rahayu & Khabibi, 2016)

Proses pembuatan butiran kitosan dilanjutkan dengan meneteskan larutan kitosan ke dalam agen pengikat silang tripolifosfat (TPP) dengan variasi konsentrasi 1%, 3%, 5%, dan 10% menggunakan *syringe*, penambahan TPP dilakukan tetes demi tetes agar tidak terbentuk gumpalan yang besar. Kemudian, butiran kitosan didiamkan selama 3 jam dan dilakukan penyaringan butiran kitosan menggunakan kertas saring untuk memisahkan butiran kitosan dengan larutan TPP. Sesudah itu, butiran kitosan dicuci berulang kali menggunakan akuades untuk menghilangkan sisa larutan TPP dari butiran kitosan (Nitsae, dkk., 2016; Rahayu & Khabibi, 2016). Selanjutnya, butiran kitosan dipisahkan satu dengan yang lainnya di atas kertas saring dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 105 °C untuk menghilangkan kandungan air yang tersisa dalam butiran kitosan.

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi fisik kitosan yaitu merubah kitosan serbuk menjadi butiran kitosan. Modifikasi ini bertujuan untuk merubah morfologi kitosan, memperluas rantai kitosan, dan meningkatkan kapasitas adsorpsi kitosan (Verma & Dutta, 2019). Modifikasi yang dilakukan pada penelitian ini menggunakan agen pengikat silang TPP. Pada saat TPP dilarutkan dalam akuades akan menghasilkan ion – ion tripolifosfat dan ion hidroksil. Reaksi pelarutan TPP dalam akuades ditunjukkan pada persamaan 4.2 – 4.4 (Lee, *et al.*, 2001). Ion tripolifosfat yang bermuatan negatif ($-H_3P_3O_{10}^{2-}$) yang diperoleh akan berikatan silang dengan gugus amina kitosan yang bermuatan positif ($-NH_3^+$) yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Proses ikat silang antara polikation kitosan dan polianion tripolifosfat akan menambah gugus fosfat dan gugus

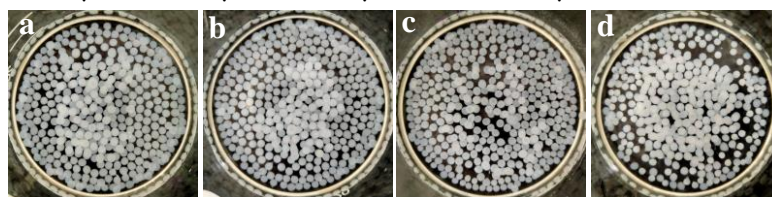
hidroksil yang dapat meningkatkan kapasitas adsorben kitosan dalam proses adsorpsi zat warna (Khabibi, dkk., 2021).



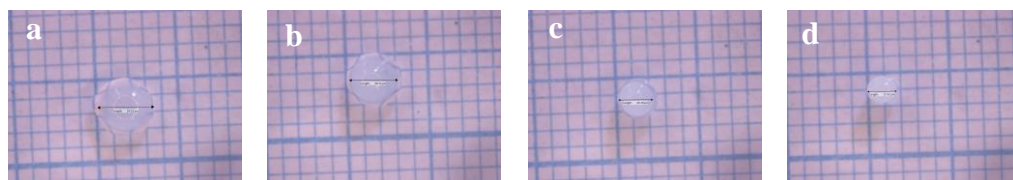
Gambar 4.4 Reaksi kitosan dengan TPP (Rahayu & Khabibi, 2016)

Proses adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B dilakukan dengan metode batch. Metode batch merupakan metode adsorpsi dengan mencampurkan adsorben ke dalam adsorbat, kemudian diamati perubahan pada selang waktu tertentu (Nurfitriyani, dkk., 2012). Pada penelitian ini, butiran kitosan dengan masing – masing variasi konsentrasi TPP 1, 3, 5, 10% dimasukkan ke dalam larutan Procion Red MX 8B 50 ppm yang telah dikondisikan pada pH 6. Kemudian dilakukan *shaker* agar adsorben dapat mengadsorpsi adsorbat secara maksimal.

Pengaruh penambahan variasi konsentrasi TPP dilakukan untuk mengetahui keadaan optimal pada saat proses adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B oleh butiran kitosan. Semakin bertambahnya konsentrasi kitosan diharapkan akan meningkatkan kapasitas adsorpsi zat warna oleh adsorben. Pada penelitian ini diperoleh hasil morfologi butiran kitosan yang semakin kecil dan teratur seiring dengan bertambahnya konsentrasi TPP 3, 5, 10% yang ditunjukkan pada Gambar 4.5, hal ini disebabkan karena gugus amina pada kitosan yang berikatan dengan gugus fosfat semakin banyak seiring dengan meningkatnya konsentrasi TPP. Dengan adanya ikat silang yang semakin banyak antara kitosan dengan TPP secara intermolekuler dan intramolekuler menyebabkan pori butiran kitosan semakin banyak dan kekuatan mekanik kitosan semakin meningkat, sehingga partikel kitosan semakin kuat dan keras (Mi, *et al.*, 2002). Hasil uji ukuran diameter butiran kitosan menggunakan mikroskop optik yang telah di olah dengan aplikasi *Image Raster* di tunjukkan pada Gambar 4.6, ukuran diameter butiran kitosan pada konsentrasi TPP 1, 3, 5, dan 10% secara berturut-turut sebesar 34,33 μm ; 29,33 μm ; 20,70 μm ; dan 17,43 μm .



Gambar 4.5 Butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP (a) K-TPP 1% (b) K-TPP 3% (c) K-TPP 5% (d) K-TPP 10%



Gambar 4.6 Ukuran diameter butiran kitosan variasi konsentrasi TPP menggunakan mikroskop optik perbesaran 0,75x10 kali (a) K-TPP 1% (34,33 μm); (b) K-TPP 3% (29,33 μm); (c) K-TPP 5% (20,70 μm); (d) K-TPP 10% (17,43 μm)

Tabel 4.1 Kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B berdasarkan variasi konsentrasi TPP

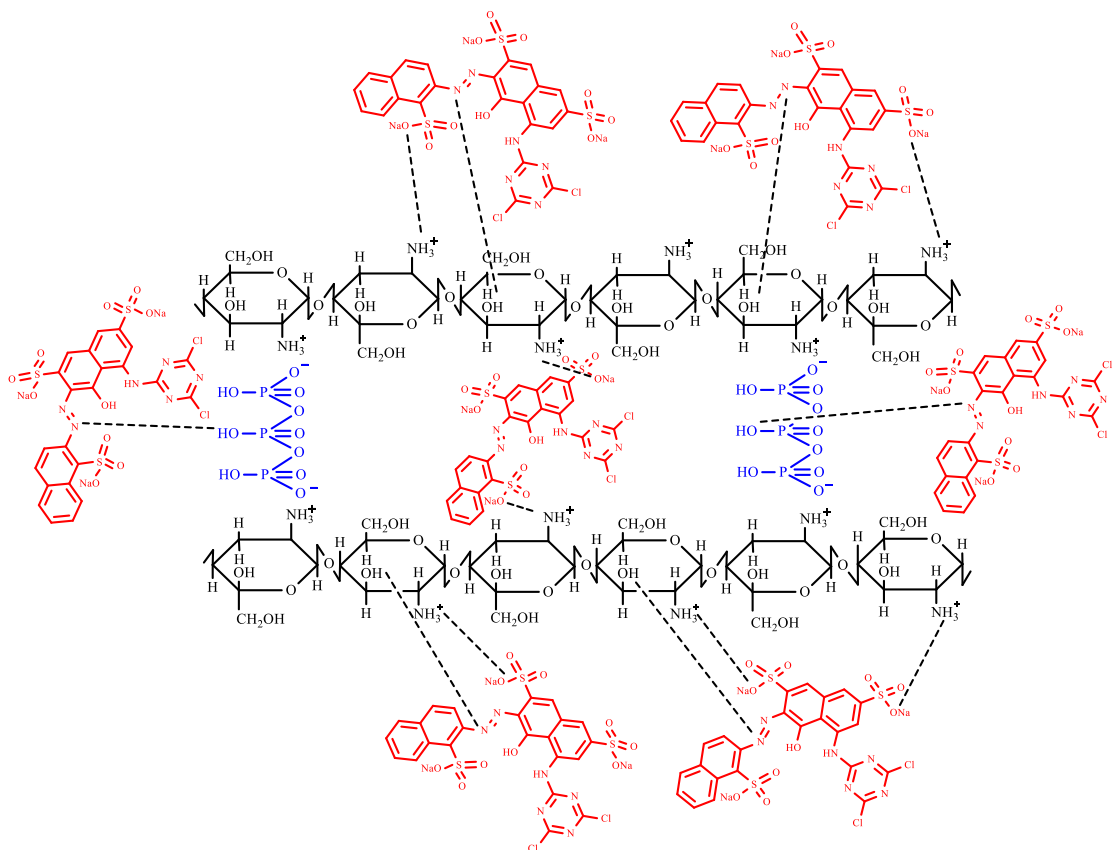
Konsentrasi TPP	Kapasitas Adsorpsi {Qe (mg/g)}			Rata - Rata Qe ± SD
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
1%	60,035	62,676	62,412	61,708 ± 1,45 ^a
3%	59,771	58,011	57,835	58,539 ± 1,07 ^{ab}
5%	57,835	56,602	55,194	56,543 ± 1,32 ^b
10%	50,792	52,201	53,521	52,171 ± 1,36 ^c

Keterangan: Notasi yang berbeda (a,b,c) menunjukkan pengaruh yang berbeda nyata (signifikan), sedangkan notasi yang sama menunjukkan pengaruh yang tidak berbeda nyata. Nilai P value 0,000 (<0,05)

Pada Tabel 4.1 menunjukkan hasil kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan butiran kitosan dengan variasi konsentrasi TPP 1, 3, 5, 10%. Berdasarkan hasil pada tabel tersebut, adsorben kitosan dengan konsentrasi TPP 1% memperoleh nilai kapasitas adsorpsi terbesar yaitu sebesar 61,708 mg/g. Hasil kapasitas adsorpsi pada variasi konsentrasi TPP yang lebih tinggi (3, 5, 10%) menunjukkan hasil yang lebih kecil dari pada variasi konsentrasi TPP 1%. Hal ini kurang sesuai dengan dugaan karena ukuran partikel butiran kitosan semakin kecil seiring dengan bertambahnya konsentrasi TPP yang diduga memiliki luas permukaan yang lebih besar, sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi zat warna. Pada penelitian ini penambahan konsentrasi TPP 1% pada kitosan merupakan kondisi optimum adsorben dapat mengadsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Hal ini diduga karena terlalu kecilnya ukuran partikel pada konsentrasi TPP yang lebih besar dari 1%, sehingga membatasi laju difusi adsorbat ke permukaan adsorben. Namun, hasil kapasitas adsorpsi menggunakan adsorben kitosan-TPP tetap menunjukkan hasil yang lebih besar dari adsorben kitosan tanpa modifikasi yang dilakukan oleh Purwaningrum, dkk (2013) yaitu sebesar 2,452 mg/g.

Hasil kapasitas adsorpsi yang kurang sesuai dengan dugaan kemungkinan disebabkan oleh modifikasi kitosan dengan variasi konsentrasi TPP yang semakin tinggi (3, 5, dan 10%) menyebabkan gugus amina ($-\text{NH}_3^+$) kitosan yang berikatan dengan gugus fosfat ($-\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$) semakin banyak, adanya ikatan yang semakin banyak menyebabkan gugus amina ($-\text{NH}_3^+$) dari kitosan tertutup oleh TPP sehingga mengurangi jumlah situs aktif dari kitosan yang akan berikatan dengan gugus sulfonat ($-\text{SO}_3\text{Na}$), akibatnya nilai kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B semakin kecil seiring dengan bertambah tingginya konsentrasi TPP. Hal ini sesuai dengan pernyataan Lee, *et al* (2001) yang menyebutkan bahwa peningkatan kerapatan agen pengikat silang yang semakin banyak akan menghabiskan situs pengikatan gugus ($-\text{NH}_3^+$) kitosan yang akan berikatan dengan absorbat. Dugaan interaksi antara kitosan-TPP dengan zat warna Procion Red MX 8B pada saat proses adsorpsi ditunjukkan pada Gambar 4.7

Analisis data menggunakan Uji *One-Way* ANOVA tentang pengaruh variasi konsentrasi TPP pada Tabel 4.1 menunjukkan bahwa nilai signifikansi $<0,05$. Berdasarkan hasil tersebut dapat diketahui bahwa konsentrasi TPP memiliki pengaruh terhadap kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Pada konsentrasi TPP 1% berpengaruh signifikan terhadap konsentrasi 5 dan 10%, tetapi tidak berpengaruh signifikan terhadap konsentrasi 3%. Begitu pula dengan konsentrasi 3% tidak berpengaruh signifikan terhadap konsentrasi 5%.

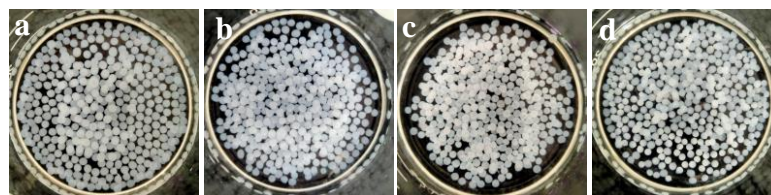


Gambar 4.7 Dugaan interaksi kitosan-TPP dengan Procion Red MX 8B pada saat proses Adsorpsi (Rahayu & Khabibi, 2016; Sari, 2016; Chiu, *et al.*, 2018)

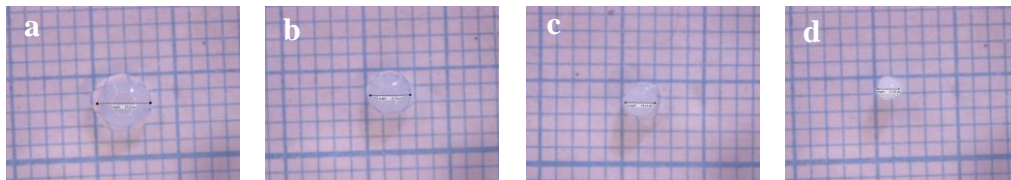
Pada Gambar 4.7 menunjukkan dugaan interaksi antara kitosan-TPP dengan zat warna Procion Red. Interaksi terjadi antara gugus sulfonat ($-\text{NaSO}_3^-$) yang berasal dari zat warna Procion Red MX 8B dengan gugus amina ($-\text{NH}_3^+$) dari kitosan. Adanya interaksi ini terjadi akibat interaksi elektrostatis antara ion positif dan ion negatif pada saat proses adsorpsi. Selain itu, terdapat interaksi antara gugus azo ($-\text{N}=\text{N}-$) dari zat warna Procion Red MX 8B dengan atom hidrogen dari Tripolifosfat. Interaksi yang terjadi merupakan ikatan hidrogen, di mana terjadi ikatan antara atom H dengan atom N.

4.3 Pembuatan Butiran Kitosan dengan Variasi Lama Perendaman TPP terhadap Adsorpsi Procion Red MX 8B

Pembuatan butiran kitosan sama seperti yang sudah dijelaskan pada sub bab sebelumnya. Pada tahap sebelumnya diperoleh konsentrasi TPP optimum yaitu 1%. Pada tahap ini, konsentrasi TPP 1% akan divariasikan dengan lama perendaman 3, 6, 12, dan 24 jam. Pengaruh variasi lama perendaman TPP dilakukan untuk mengetahui keadaan optimal butiran kitosan berdasarkan lama perendaman TPP dalam mengadsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Pada penelitian ini diperoleh hasil morfologi butiran kitosan yang semakin kecil dan teratur seiring dengan bertambah lamanya perendaman TPP yang ditunjukkan pada Gambar 4.8. Lama perendaman TPP memiliki pengaruh terhadap morfologi pori butiran kitosan, di mana semakin lama perendaman TPP semakin kuat interaksi intramolekul antara butiran kitosan dengan TPP, sehingga partikel butiran kitosan semakin keras (Mi, *et al.*, 2002). Hasil uji ukuran diameter butiran kitosan menggunakan mikroskop optik yang telah di olah dengan aplikasi *Image Raster* di tunjukkan pada Gambar 4.9, ukuran diameter butiran kitosan pada konsentrasi TPP 1% dengan lama perendaman 3, 6, 12, dan 24 jam secara berturut-turut sebesar 34,33 μm ; 25,70 μm ; 19,17 μm ; dan 13,28 μm . Selanjutnya, butiran kitosan dengan lama perendaman yang sudah terbentuk digunakan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B.



Gambar 4.8 Butiran kitosan dengan variasi lama perendaman TPP (a) 3 jam (b) 6 jam (c) 12 jam (d) 24 jam



Gambar 4.9 Ukuran diameter butiran kitosan variasi lama perendaman TPP menggunakan mikroskop optik perbesaran 0,75x10 kali (a) 3 jam (34,33 μm); (b) 6 jam (25,70 μm); (c) 12 jam (19,17 μm); (d) 24 jam (13,28 μm)

Tabel 4.2 Kapasitas adsorpsi Procion Red MX 8B berdasarkan lama perendaman TPP

Lama Perendaman TPP	Kapasitas Adsorpsi { Q_e (mg/g)}			Rata - Rata $Q_e \pm SD$
	Ulangan 1	Ulangan 2	Ulangan 3	
3 jam	60,035	62,676	62,412	61,708 \pm 1.45 ^b
6 jam	63,468	64,789	64,701	64,319 \pm 0.73 ^a
12 jam	63,468	64,613	63,996	64,026 \pm 0.57 ^a
24 jam	64,437	64,965	65,141	64,847 \pm 0.36 ^a

Keterangan: Notasi yang berbeda (a,b,c) menunjukkan pengaruh yang berbeda nyata (signifikan), sedangkan notasi yang sama menunjukkan pengaruh yang tidak berbeda nyata. Nilai P value 0,011 (<0,05)

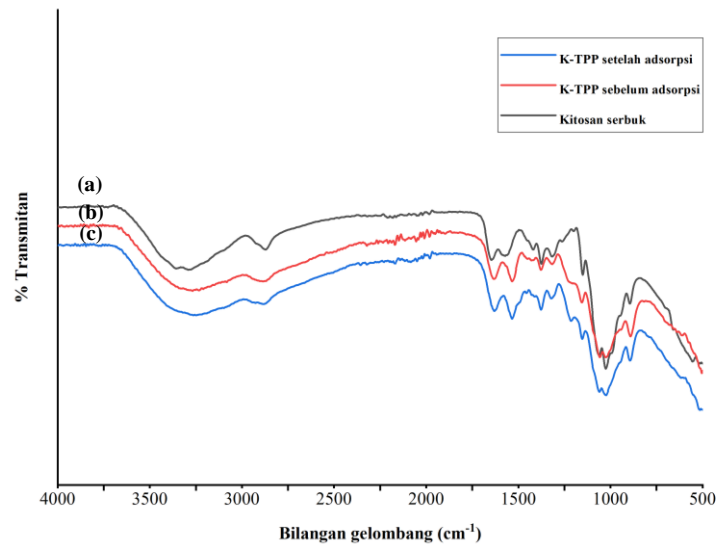
Pada Tabel 4.2 menunjukkan hasil kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B oleh butiran kitosan dengan konsentrasi 1% dan variasi lama perendaman 3, 6, 12, dan 24 jam. Analisis data menggunakan Uji *One-Way* ANOVA tentang pengaruh variasi lama perendaman TPP pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa nilai signifikansi <0,05. Pada lama perendaman 3 jam berpengaruh signifikan terhadap lama perendaman 6, 12, dan 24 jam, tetapi lama perendaman 6 jam tidak berpengaruh signifikan terhadap lama perendaman 12 dan 24 jam.

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh nilai kapasitas adsorpsi terbesar pada 24 jam, tetapi hasil analisis data menggunakan Uji *One-Way* ANOVA menunjukkan pada lama perendaman 6, 12, dan 24 jam tidak berpengaruh secara signifikan, sehingga dengan mempertimbangkan efisiensi waktu, lama perendaman TPP optimum pada 6 jam yaitu sebesar 64,319 mg/g. Lama

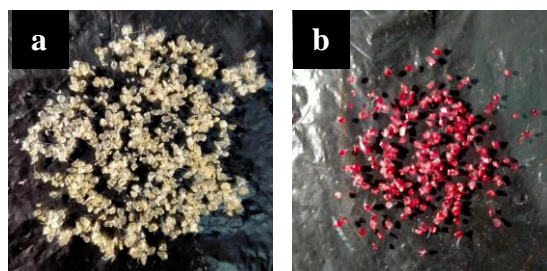
perendaman TPP menyebabkan interaksi intramolekuler antara gugus amina ($-\text{NH}_3^+$) dari kitosan dengan gugus fosfat ($-\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$) dari TPP semakin kuat, adanya interaksi yang semakin kuat membuat struktur butiran kitosan semakin padat dan rapat yang dapat diketahui dari ukuran butiran kitosan yang semakin kecil seiring dengan lamanya perendaman TPP (6, 12, dan 24 jam) seperti yang telah disebutkan dalam paragraf sebelumnya, akibatnya semakin terbatasnya akses zat warna dapat yang memasuki pori butiran kitosan. Selain itu, jumlah gugus amina ($-\text{NH}_3^+$) yang berikatan gugus fosfat ($-\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$) menyebabkan semakin sedikitnya jumlah gugus amina yang akan mengikat zat warna.

4.4 Karakterisasi Adsorben Kitosan Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi menggunakan Spektrofotometer FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi pada butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi. Hasil spektra FTIR ditunjukkan pada Gambar 4.10 dan Tabel 4.3 Analisis ini dilakukan untuk memperkuat dugaan hasil adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B oleh butiran kitosan. Terdapat perubahan warna butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi. Butiran kitosan sebelum proses adsorpsi berwarna kuning pucat, sedangkan sesudah proses adsorpsi butiran kitosan berubah menjadi kemerahan. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.11



Gambar 4.10 Spektra FTIR (a) kitosan serbuk (b) K-TPP sebelum adsorpsi (c) K-TPP sesudah adsorpsi



Gambar 4.11 Butiran kitosan (a) sebelum adsorpsi (b) sesudah adsorpsi

Tabel 4.3 Gugus fungsi hasil spektra FTIR butiran kitosan

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			Bilangan gelombang (cm ⁻¹) pada literatur
	Kitosan serbuk	K-TPP sebelum adsorpsi	K-TPP sesudah adsorpsi	
O-H stretch, N-H stretch	3291,7	3268,88	3247,48	O-H 3500 – 3200, N-H 3500 – 3100 (Sastrohamidjojo, 2019)
C-H stretch	2872,39	2885,23	2882,37	3000 – 2850 (Sastrohamidjojo, 2019)
N-H bending	1645,85	1633,01 ; 1533,18	1631,59 ; 1534,6	1690 – 1940 (Sastrohamidjojo, 2019) 1640 – 1580 (Lambert, <i>et al.</i> , 1987)
C-H bending	1374,87	1377,72	1376,29	1465 – 1375 (Sastrohamidjojo, 2019)
C-O stretch	1150,95	1155,23	1152,38	1300 – 900 (Sastrohamidjojo, 2019)

P-O-R stretch	–	1056,82	1059,68	1100 – 950 (Sastrohamidjojo, 2019)
C-N stretch	1025,45	1025,45	1024,02	1350 – 1000 (Sastrohamidjojo, 2019)
SO ₃ ⁻	–	–	1213,71	1244 – 1217 (Handayani, dkk., 2017)

Berdasarkan Gambar 4.8 dan Tabel 4.3 terlihat bahwa pada spektra kitosan serbuk, butiran kitosan sebelum dan sesudah proses adsorpsi terdapat gugus fungsi dari kitosan yang ditunjukkan dengan adanya serapan O-H stretch, N-H stretch, C-H stretch, N-H bending, C-H bending, C-O stretch, dan C-N stretch. Pada butiran kitosan sebelum dan sesudah adsorpsi muncul dua serapan N-H bending, munculnya serapan pada daerah 1533,18 cm⁻¹ pada butiran kitosan sebelum proses adsorpsi dan pada daerah 1534,60 cm⁻¹ pada butiran kitosan sesudah proses adsorpsi menunjukkan adanya gugus NH₃⁺ dari proses modifikasi menggunakan TPP yang diduga berikatan dengan gugus sulfonat dari zat warna Procion Red MX 8B. Terjadinya pergeseran serapan pada daerah 1062,53 cm⁻¹ dari kitosan serbuk menjadi 1056.82 cm⁻¹ pada butiran kitosan sebelum proses adsorpsi dan 1059,68 cm⁻¹ pada butiran kitosan sesudah proses adsorpsi menunjukkan keberadaan serapan P-O-R stretch, adanya serapan ini menunjukkan bahwa gugus amina kitosan terikat silang dengan gugus fosfat dari TPP. Selain itu, munculnya serapan pada daerah 1213.71 cm⁻¹ pada butiran kitosan sesudah proses adsorpsi menunjukkan keberadaan gugus sulfonat (SO₃⁻), hal ini menunjukkan bahwa butiran kitosan mampu mengikat gugus reaktif dari zat warna Procion Red MX 8B. Handayani, dkk. (2017) dalam penelitiannya menunjukkan bahwa keberadaan gugus sulfonat zat warna Procion Red MX 8B muncul pada serapan 1217 cm⁻¹.

4.5 Karakterisasi Adsorben Kitosan Menggunakan *Surface Area Analyzer*

Karakterisasi menggunakan *Surface Area Analyzer* bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, distribusi pori, dan isotherm adsorpsi dari butiran kitosan dengan konsentrasi TPP dan lama perendaman TPP optimum yaitu konsentrasi TPP 1% dan lama perendaman 6 jam. Sampel butiran kitosan yang diuji bermassa 0,0462 gram dengan prosedur degas 24 jam pada suhu 300 °C dan dianalisis menggunakan gas nitrogen pada suhu 77 K. Hasil pengukuran surface area menggunakan metode BET Multi-point dan BJH Pore Size Distribution Adsorption-Desorption menunjukkan luas permukaan sebesar 0 m²/g dan volume pori sebesar 0 cc/g. Hasil pengujian yang menunjukkan angka 0 kemungkinan disebabkan oleh partikel butiran kitosan tidak mampu untuk dilewati gas nitrogen, sehingga gas nitrogen tertahan di luar butiran kitosan dan menyebabkan tidak terdeteksinya adsorpsi-desorpsi gas nitrogen pada butiran kitosan.

4.6 Hikmah Penelitian dalam Perspektif Agama Islam

Saat ini penggunaan zat warna Procion Red MX 8B semakin banyak digunakan dalam industri tekstil karena mudah bereaksi dengan kain dan tahan terhadap pencucian. Namun, tidak semua industri tekstil melakukan pengolahan limbah dengan baik. Bahkan beberapa industri tekstil membuang limbah zat warna langsung ke sungai tanpa pengolahan terlebih dahulu. Hal ini dapat menyebabkan pencemaran sungai dan membahayakan kehidupan yang ada di sungai. Pada penelitian yang dilakukan oleh Ugyur & Kok (1999) menyebutkan bahwa limbah zat warna Procion Red MX 8B memiliki kadar COD sebesar 145 mg/L dan kadar BOD sebesar 20 mg/L. Kadar COD dan BOD yang tinggi

menunjukkan bahwa kualitas air yang kurang baik. Sebagai umat manusia sudah menjadi kewajiban kita untuk menjaga lingkungan sekitar, seperti yang dijelaskan dalam Q.S Al – Baqarah ayat [2]: 11-12

﴿ وَإِذَا قِيلَ لَهُمْ لَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ قَالُوا إِنَّمَا نَحْنُ مُصْلِحُونَ ﴿١١﴾ أَلَا إِنَّهُمْ هُمُ الْمُفْسِدُونَ وَلَكِن لَّا يَشْعُرُونَ ﴿١٢﴾ ﴾

Artinya: “Apabila dikatakan kepada mereka, “Janganlah berbuat kerusakan di bumi,” mereka menjawab, “Sesungguhnya kami hanyalah orang-orang yang melakukan perbaikan.”. Ingatlah, sesungguhnya merekalah yang berbuat kerusakan, tetapi mereka tidak menyadari.”

Dalam tafsir Jalalain menjelaskan bahwa ayat di atas menunjukkan larangan bagi umat manusia untuk berbuat kerusakan. (Dan jika dikatakan kepada mereka) maksudnya kepada orang – orang munafik tadi (“Janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi”) yakni dengan kekafiran dan menyimbang dari keimanan. Orang – orang munafik mengatakan (“Sesungguhnya kami ini berbuat kebaikan”) dan tidak dijumpai pada perbuatan kami hal – hal yang menjurus pada kebinasaan. Maka Allah Ta’ala berfirman sebagai sanggahan atas ucapan mereka itu: (“Ingatlah! Sesungguhnya mereka itulah yang membuat kerusakan, tetapi tidak sadar”) akan kenyataan itu.

Allah Swt berfirman dalam Q.S Al – Jaatsiyah [45]: 4

﴿ وَفِي خَلْقِكُمْ وَمَا يَبُثُّ مِنْ دَابَّةٍ آيَاتٌ لِّقَوْمٍ يُوقِنُونَ ﴿٤﴾ ﴾

Artinya: “Dan pada penciptaanmu dan pada binatang – binatang yang melata yang bertebaran (di muka bumi) terdapat tanda-tanda (kekuasaan Allah) bagi kaum yang meyakini”.

Ibnu Katsir dalam tafsirnya menyebutkan bahwa Allah Swt. membimbing makhluk-Nya untuk memikirkan berbagai nikmat dan kekuasaan-Nya yang agung yang dengannya Dia menciptakan langit dan bumi serta didalamnya diciptakan berbagai macam makhluk dengan segala jenis dan rupanya yang ada di antara keduanya, baik dari kalangan Malaikat, jin, manusia, binatang, burung, binatang liar, binatang buas, serangga, serta aneka ragam ciptaan yang terdapat di lautan.

Ayat di atas menjelaskan bahwa tanpa kita sadari banyak sekali ciptaan Allah Swt. yang dapat kita manfaatkan, seperti keberadaan hewan bercangkang. Umat manusia hanya memanfaatkan daging dari hewan bercangkang, lalu membuang cangkang hewan tersebut karena dianggap sebagai limbah, seperti cangkang udang dan kepiting. Sebenarnya cangkang tersebut mengandung senyawa kitin yang kemudian dapat di olah menjadi kitosan yang berpotensi sebagai adsorben yang dapat digunakan dalam pengolahan limbah seperti limbah zat warna dan limbah logam berat.

Pada penelitian ini, kitosan yang dimodifikasi menggunakan agen pengikat silang tripolifosfat dapat digunakan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B. Hasil optimum pada penelitian ini yaitu pada modifikasi tripolifosfat dengan variasi konsentrasi TPP 1% dan lama perendaman 6 jam, serta diperoleh kapasitas adsorpsi 64,319 mg/g. Hasil kapasitas adsorpsi tersebut menunjukkan angka yang cukup besar dibandingkan pada penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Purwaningrum, dkk (2013) tentang adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B menggunakan kitosan tanpa modifikasi yaitu sebesar 4,21 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa butiran kitosan dapat

digunakan untuk mengatasi pengolahan limbah zat warna Procion Red MX 8B sebelum di buang ke sungai.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Konsentrasi dan lama perendaman tripolifosfat (TPP) pada butiran kitosan memiliki pengaruh terhadap morfologi butiran kitosan semakin kecil dan teratur seiring bertambahnya konsentrasi dan lama perendaman TPP, tetapi kapasitas adsorpsi zat warna Procion Red MX 8B semakin menurun seiring dengan bertambahnya konsentrasi karena gugus amina pada kitosan lebih banyak berinteraksi dengan gugus fosfat pada TPP dibandingkan dengan gugus sulfonat dari zat warna Procion Red MX 8B. Kondisi optimum butiran kitosan mampu mengadsorpsi Procion Red MX 8B pada konsentrasi TPP 1% dan lama perendaman 6 jam dengan kapasitas adsorpsi 64.319 mg/g.
2. Terdapat perbedaan spektra butiran kitosan sebelum dan sesudah proses adsorpsi ditunjukkan dengan adanya serapan P-O-R stretch menunjukkan bahwa gugus amina kitosan terikat silang dengan gugus fosfat dari TPP, dan munculnya serapan sulfonat (SO_3^-) pada butiran kitosan sesudah proses adsorpsi menunjukkan bahwa butiran kitosan mampu mengikat gugus reaktif dari zat warna Procion Red MX 8B yaitu pada daerah 1213.71 cm^{-1} .

5.2 Saran

Pada penelitian selanjutnya perlu dilakukan modifikasi butiran kitosan menggunakan kontrol 0% (kitosan tanpa modifikasi), konsentrasi TPP kurang dari 1%, dan lama perendaman kurang dari 6 jam untuk mengetahui perbedaan hasil kapasitas adsorpsi. Selain itu, perlunya melakukan pengaplikasian adsorben kitosan dengan zat warna kationik untuk mengetahui perbedaan kapasitas adsorpsi, serta perlu dilakukan karakterisasi lain untuk mendapatkan informasi lebih lanjut tentang adsorben butiran kitosan seperti SEM (*Scanning Electron Microscope*).

DAFTAR PUSTAKA

- Alauhdin M., & Widiarti N. 2014. Sintesis dan Modifikasi Lapis Tipis Kitosan – Tripolifosfat. *Jurnal MIPA*. 37(1): 46-52.
- Alifaturrahma, P., & C., O. H. (2018). Pemanfaatan Kulit Pisang Kepok Sebagai Adsorben Untuk Menyisihkan Logam Cu. *Jurnal Envirotek*. 8(2): 105–111.
- Arifin, Z., Irawan, D., Rahim, M., & Ramantiya, F. 2012. Adsorpsi Zat Warna Direct Black 38 Menggunakan Kitosan Berbasis Limbah Udang Delta Mahakam. *Sains dan Terapan Kimia*. 6(1): 35-45.
- Basuki, B. R., dan Sanjaya, I. G. M. 2009. Sintesis Ikat Silang Kitosan dengan Glutaraldehyd serta Identifikasi Gugus Fungsi dan Derajat Deastilasinya. *Jurnal ILMU DASAR*. 10(1): 93-101.
- Berradi, M., Hsissou R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., Bachiri, A. E., & Harfi, A. E. 2019. Textile Finishing Dyes and Their Impact On Aquatic Environs. *Heliyon Journal*. 5(11): 1-11.
- Bhumkar, D. R., & Pokharkar, V. B. 2006. Studies on Effect of pH on Cross-linking of Chitosan With Sodium Tripolyphosphat: A Technical Note. *AAPS PharmSciTech*. 7(2): 1-6.
- Camargo, B. d. C. V., & Morales, M. A. M. 2013. Azo Dyes: Characterization and Toxicity- A Review. *Textile and Light Industrial Science and Technology*. 2(2): 85-103.
- Chiu, C. W., Wu, M. T., Lee, J. C. M., & Cheng, T. Y. Isothermal Adsorption Properties for the Adsorption and Removal of Reactive Blue 221 Dye from Aqueous Solutions by Cross-Linked β -Chitosan Glycan as Acid-Resistant Adsorbent. *Polymer*. 10(1328) : 1-21.
- Crini, G., & Badot, P. M. 2007. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress In Polymer Science Journal*. 33: 399-447.
- Dachriyanus. 2004. *Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi*. Padang : Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTIK).
- Darmawan, F. R. P., Nurentama, F., Susilowati, T. 2019. Adsorpsi Logam Berat Tembaga (Cu) Dengan Kitosan Dari Limbah Cangkang Kupang Putih. *Jurnal Teknik Kimia*. 14(1): 16-21.

- Farrel, M. J., 2007. Color Matching and Utilization of Teegafix High Efficiency Fiber Reactive Dyes in a Production Setting. *Thesis Textile Chemistry*. North Carolina State University.
- Fillipkowska, U., Zadrozna, M. K., Jozwiak, T., Szymczyk, P., & Nierobisz, M. 2016. Impact of Chitosan Cross-Linking On RB 5 Dye Adsorption Efficiency. (21): 46-54.
- Grzybek, P., Jakubski, L., & Dudek, G. 2022. Neat Chitosan Porous Materials: A Review of Preparation Structure Characterization and Application. *International Journal of Molecular Science*. 23: 1-24.
- Handayani, D. S., Kusumaningsih, T., and Hak, L. A. 2017. Utilization Chitosan-*p-t*-butylcalix[4]arene For Red MX 8B Adsorbent. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 176.
- Hastuti, B., Abu M., & Fariha I. 2011. Crosslinking Menggunakan Glutaraldehid Sebagai Pengadsorpsi Logam Cr (VI) Pada Limbah Industri Batik. *Jurnal EKOSAINS*. 3 (3) : 14-21
- Hastuti, S., Mawahib, S. H., & Setyoningsih. 2012. Penggunaan Serat Daun Nanas Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red Mx 8b. *Jurnal EKOSAINS*. 6 (1): 41-47
- Hunger, K. 2003. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Application*. Germany: Willey-VCH.
- Irawati, H., Aprilita, N. H., & Sugiharto, E. 2018. Adsorpsi Zat Warna Kristal Violet Menggunakan Limbah Kulit Singkong (*Manihot esculenta*). *Bimipa*, 25(1), 17–31.
- Kandisa, R. V., Saibaba N., Shaik, K. B., & Gopinath R. 2016. Dye Removal by Adsorption: A Review. *J Biomediat Biodegrad*. 7(6): 1-4.
- Khabibi, Suprihatin, & Hastuti, R. 2021. Modifikasi Kitosan Melalui Taut Silang Dengan Natrium Tripolifosfat Sebagai Adsorben Ion Mn(II). *Open Journal System*. 15(8): 5001-5008.
- Kusumaningsih, T., Handayani, D. S., dan Lestari, Y. 2012. Pembuatan Mikrokapsul Kitosan Gel Tersambung Silang Etil Glikol Diglisidil Eter (Psf-Egde-Cts) Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red Mx 8b. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*. 8(1): 47-56.
- Lambert, J. B., 1987. *Introduction To Organic Spectroscopy*. New York : Macmilan Publication.

- Latupeirissa, J., Tanasale, M. J. F. D. P., dan Musa, S. H. 2018. Kinetika Adsorpsi Zat Warna Metilen Biru Oleh Karbon Aktif Dari Kulit Kemiri (*Aleurites moluccana* (L) Willd). *Indo.J.Chem.Res.* 6(1): 524-533.
- Lee, S. T., Mi, F. L., Shen, Y.J., Shyu, S. S. 2001. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper (II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelate Resin. *Polymer.* 42: 1879-1892.
- Lusiana, R. A., & Pranotoningtyas, W. P. 2018. Membran Kitosan Termodifikasi Tripolyfosfat-Heparin Dan Aplikasinya Pada Permeasi Urea Dan Kreatin. *Analit: Analytical and Environmental Chemistry.* 3(1): 11-21.
- Madjid, ADR., Nitsae, M., Atikah, & Sabarudin, A. 2015. Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat Pada Kitosan Beads Untuk Adsorpsi Methyl Orange. *Jurnal MIPA.* 38(2): 144-149.
- Manurung, R., Hasibuan, R., & Irvan. (2004). Perombakan Zat Warna Azo Secara Anaerob dan Aerob. E-USU Repository. 1–19.
- Mi, F. L., Shyu, S. S., Chen, C. T., Lai, J.Y. 2002. Adsorption of Indomethacin Onto Chemically Modified Chitosan Beads. *Polymer.* 43: 757-765
- Mutiara, F. 2022. Efektivitas Konsorsium *Bacillus subtilis* dan *Pseudomonas aeruginosa* Sebagai Pendekolorisasi Pewarna Sintetik Limbah Cair Batik. *Skripsi.* Jurusan Pendidikan Biologi, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Siliwangi Tasikmalaya.
- Ngah, W. S. & Fatinathan, S. 2010. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management.* 91: 958-969.
- Nitsae, M., Madjid, A. D. R., Hakim, L., & Sabarudin, A. 2016. Pengaruh Tripolyfosfat dan Etilen Glikol Diglisidil Eter pada Pembuatan Kitosan Beads untuk Adsorpsi Cr(VI). *NATURAL B.* 3(3): 220-225.
- Nugroho, E. M., Budianto, E., & Saefumillah A. 2013. Selektivitas Reaksi pada Kitosan. *Jurnal FMIPA UI* :1-5.
- Nurfitriyani, A., Wardhani, E., & Dirgawati, M. 2012. Penentuan Efisiensi Penyisihan Kromium Heksavalen (Cr^{6+}) Dengan Adsorpsi Menggunakan Tempurung Kelapa Secara Kontinyu. *Jurnal Online Institut Teknologi Nasional.* x(xx): 1-12.
- Olafadehan, O. A., Amoo, K. O., Ajayi, T. O., & Bello, V. E. 2021. Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from *Callinectes amnicola* and *Panaeus notialis* shell Wastes. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science.* 12(1): 1-30.

- Permanasari, A., Zulkiyah., Siryana A., & Siswaningsih. 2016. *Kimia Analitik Instrumen*. Tangerang Selatan : Universitas Terbuka.
- Purwaningrum, W., Hariani, P. L., & Teja, K. N. 2013. Adsorpsi Zat Warna Procion Merah Pada Limbah Cair Industri Songket Menggunakan Kitin dan Kitosan. *Prosiding SEMIRATA*. 1(1): 423-428
- Puspitasari, A. 2007. Pembuatan dan Pemanfaatan Kitosan Sulfat Dari Cangkang Bekicot (*Achatina fullica*) Sebagai Adsorben Zat Warna Remazol Yellow FG 6. *Skripsi*. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.
- Poon, L., Wilson, L.D., & Headley J.V. 2014. Chitosan-Glutaraldehyde Copolymers and Their Sorption Properties. *Carbohydrate Polymer*. 109: 92-101.
- Rahayu, P., & Khabibi. 2016. Adsorpsi Ion Logam Nikel (II) oleh kitosan Termodifikasi Tripolifosfat. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. 19(1): 21-26.
- Rahmawati, E. 2007. Pemanfaatan Kitosan Hasil Deasetilasi Kitin Cangkang Bekicot Sebagai Adsorben Zat Warna Remazol Yellow. *Skripsi*. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.
- Sari, I. L. 2016. Sintesis dan Karakterisasi Kitosan-g-Poli(Asam Akrilat) Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red MX 8B). *Skripsi*. Program Studi Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Sari, M. F. P., Loekitowati, P., & Mohadi, R. 2017. Penggunaan Karbon Aktif Dari Ampas Tebu Sebagai Adsorben Zat Warna Procion Merah Limbah Cair Industri Songket. *Journal of Natural Resources and Environmental Management*. 7(1): 37-40.
- Sastrohamidjojo, H. 2019. *Dasar – Dasar Spektroskopi*. Yogyakarta : UGM Press.
- Sulistiyani. 2015. Kajian Pengembangan Nanopartikel Kitosan dan Aplikasinya. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Universitas Negeri Yogyakarta* : 293-300.
- Sureskhumar, M. K., Das, D., Mallia, M. B., & Gupta, P. C., 2010. Adsorption of Uranium From Aqueous Solution Using Chitosan-Tripolyphosphate (CTPP) beads. *Journal of Hazardous Materials*. 184: 65-72.

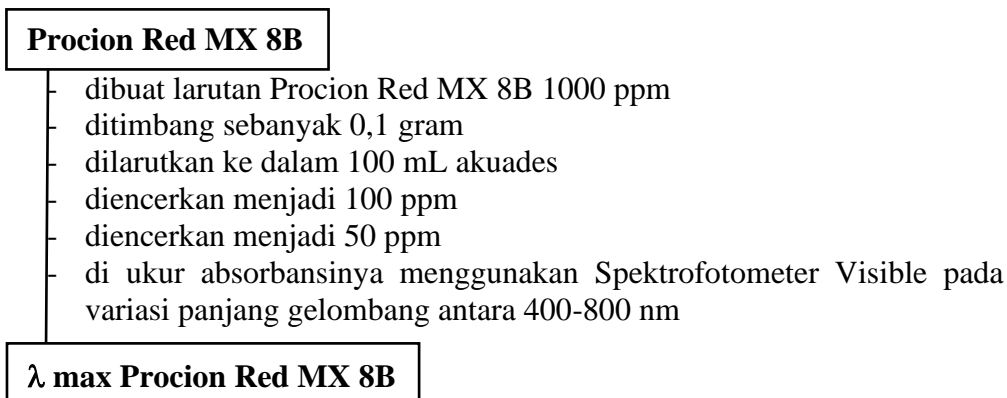
- Suseno, N., Padmawijaya, K. S., Wirana, J. W., & Julio, M. (2017). Pengaruh berat molekul kitosan terhadap kelarutan karboksimetil kitosan. *Seminar Nasional Polimer XI 2017*. 1–9.
- Taher, T., & Lesbani, A. 2016. Adsorption of Procion Red Dye on Natural Bentonite: A Kinetic Studies. *Sriwijaya Journal of Enviromenment*. 1(1): 1-4.
- Ugyur A., & Kok, E. 1999. Decolorisation Treatments Of Azo Dye Waste Waters Including Dichlorotriazinyl Reactive Groups by Using Advanced Oxidation Method. *JSDC*. 15: 350-354.
- Verma, S., & Dutta, R. 2019. Adsorptive Removal of Toxic Dyes Using Chitosan and Its Composites. *Engineering*.
- Vlad-Oros, B., Dascalu, D., Dudas, Z., Popovici, H., Preda, G., & Ostafe, V. 2013. Equilibrium And Kinetics Studies Regarding The Adsorption of Copper (II) Ions by Various Types of Chitosan Beads. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 8(3)
- Warono, D., & Syamsudin. 2013. Unjuk Kerja Spektrofotometer Untuk Analisa Zat Aktif Ketoprofen. *KONVERSI*. 2(2).
- Widayatno, T., Yuliawati, T., dan Susilo, A. A. 2017. Adsorpsi Logam Berat (Pb) Dari Limbah Cair Dengan Adsorben Arang Bambu Aktif. *Jurnal Teknologi Bahan Alam*. 1(1): 17-23.
- Widiastuti, & Aini, F. 2008. Penetapan Kadar Besi (Fe) Pada Bayam Hijau, Bayam Raja, dan Bayam Duri Di Pasar Mojosongo. *Caraka Tani XXIII*. 1.
- Wijaya, D. P. 2013. Preparasi Nanopartikel Sambung Silang Kitosan-Tripolifosfat Yang Mengandung Ginsenosida. *Skripsi*. Program Studi Farmasi, Fakultas Kedokteran dan Ilmu Kesehatan, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta.
- Windiarti, T & Hascaryo F. A. D. 2022. Kitosan Termodifikasi Tripolifosfat Sebagai Kandidat Material Pelapis Artefak Kayu. *Borobudur*. 1(16): 39-50.
- Worthen, A., Irving K. S., & Lapitsky, Y. 2019. Supramolecular Strategy Effects on Chitosan Bead Stability in Acidic Media: A Comparative Study. *Gels Journal*. 5(11): 1-12.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., and Juang, T. S. 2001. Enhanced Abilities Of Highly Swollen Chitosan Beads For Color Removal And Tyrosinase Immobilization. *Journal of Hazardous Materials*, 81, 167–177.

Zulichatun, S., Wijayanti, A., Hidayah, N., Marfina, A., Pranata, Y. A., Nurbaeti, L., & Rahayuningsih, N. D. 2015. Analisis Luas Permukaan Zeolit Alam Termodifikasi Dengan Metode BET Menggunakan Surface Area Analyzer. *Instrumen*.

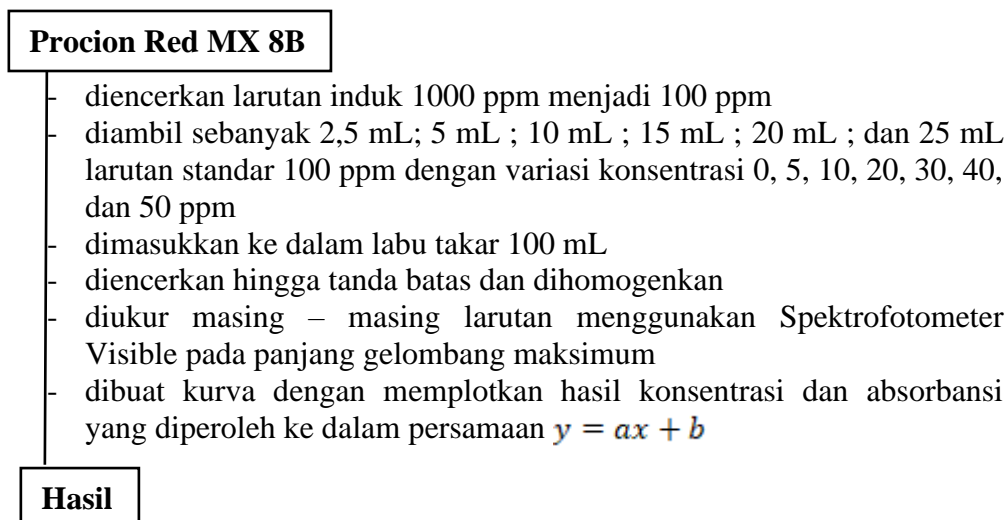
LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram Alir

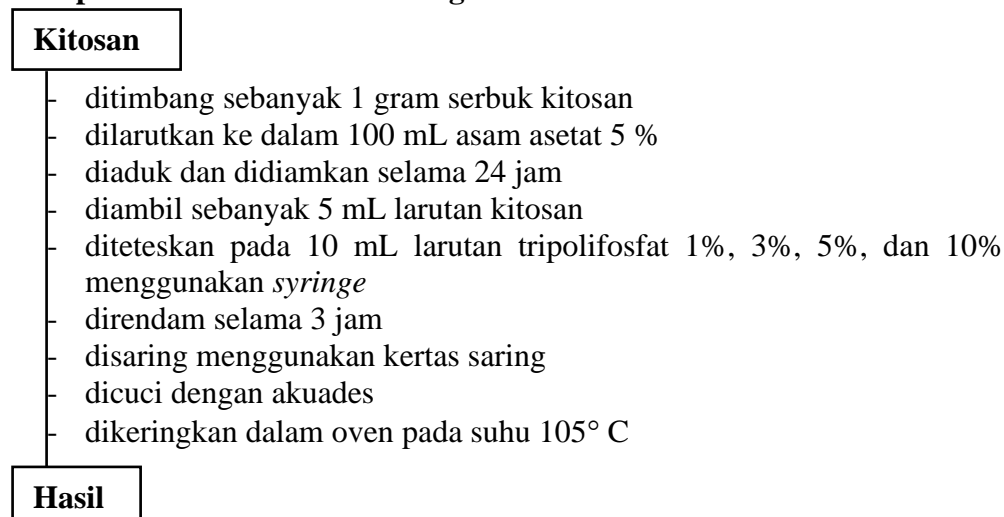
L.1.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Procion Red MX 8B



L.1.2 Pembuatan Kurva Standar Procion Red MX 8B



L.1.3 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Konsentrasi TPP



L.1.4 Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B dengan Variasi Konsentrasi TPP

Kitosan-TPP

- ditimbang 0,02 gram kitosan-TPP 1%, 3%, 5%, dan 10%
- dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL
- ditambahkan 25 mL larutan Procion Red MX 8B konsentrasi 50 ppm yang telah dikondisikan pada pH 6
- di shaker selama 150 menit pada kecepatan 150 rpm
- didiamkan 15 menit
- disaring butiran kitosan-TPP menggunakan kertas saring
- diukur absorbansinya menggunakan Spektrofotometer Visible pada panjang gelombang maksimum yang diperoleh
- diulang tiap perlakuan sebanyak 3 kali (triplo)
- ditentukan kapasitas adsorpsi

Hasil

L.1.5 Preparasi Butiran Kitosan dengan Variasi Lama Perendaman TPP

Kitosan

- ditimbang sebanyak 1 gram
- dilarutkan ke dalam 100 mL asam asetat 5 % (v/v)
- diaduk dan didiamkan selama 24 jam
- diambil sebanyak 5 mL larutan kitosan
- ditetaskan pada 10 mL larutan tripolifosfat pada konsentrasi optimum menggunakan syringe
- direndam selama 3, 6, 12, dan 24 jam
- disaring menggunakan kertas saring
- dicuci dengan akuades
- dikeringkan dalam oven pada suhu 105° C

Hasil

L.1.6 Adsorpsi Zat Warna Procion Red MX 8B Variasi dengan Lama Perendaman TPP

Kitosan-TPP

- ditimbang 0,02 gram kitosan-TPP 1%, 3%, 5%, dan 10%
- dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL
- ditambahkan 25 mL larutan Procion Red MX 8B konsentrasi 50 ppm yang telah dikondisikan pada pH 6
- di shaker selama 150 menit pada kecepatan 150 rpm
- didiamkan 15 menit
- disaring butiran kitosan-TPP menggunakan kertas saring
- diukur absorbansinya menggunakan Spektrofotometer Visible pada panjang gelombang maksimum yang diperoleh
- diulang tiap perlakuan sebanyak 3 kali (triplo)
- ditentukan kapasitas adsorpsi

Hasil

L.1.7 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Kitosan dan Kitosan-TPP

- dicampurkan dengan KBr
- ditumbuk hingga halus
- dicetak pada pellet
- dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer FTIR

Hasil

L.1.8 Karakterisasi Butiran Kitosan Menggunakan *Surface Area Analyzer*

Kitosan konsentrasi optimum dan lama perendaman optimum

- ditimbang sebanyak 0,025 g
- didegasing pada suhu 300 °C selama kurang lebih 24 jam
- dianalisis pada suhu 77 K selama 35 menit
- dikarakterisasi menggunakan *Surface Area Analyzer*

Hasil

Lampiran 2. Perhitungan

L.2.1. Pembuatan Larutan Asam Asetat 5%

Konsentrasi asam asetat (M_2) = 5%

Volume larutan yang akan dibuat (V_2) = 100 mL

$$\% \text{ v/v} = \frac{\text{volume asam asetat}}{\text{volume larutan}}$$

$$5 \% = \frac{\text{volume asam asetat}}{100 \text{ mL}}$$

$$\text{volume asam asetat} = 5\% \times 100 \text{ mL}$$

$$= 5 \text{ mL}$$

L.2.2 Pembuatan Larutan Tripolifosfat (TPP)

Konsentrasi TPP = 1%

Volume akuades = 100 mL

$$\% \text{ b/v} = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{\text{volume larutan}} \times 100\%$$

$$1\% = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{100 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$\text{Massa (g)} = \frac{1\% \times 100}{100 \%}$$

$$\text{Massa (g)} = 1 \text{ gram}$$

Konsentrasi TPP = 3%

Volume akuades = 100 mL

$$\% \text{ b/v} = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{\text{volume larutan}} \times 100\%$$

$$3\% = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{100 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$\text{Massa (g)} = \frac{3\% \times 100}{100 \%}$$

$$\text{Massa (g)} = 3 \text{ gram}$$

Konsentrasi TPP = 5%

Volume akuades = 100 mL

$$\% \text{ b/v} = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{\text{volume larutan}} \times 100\%$$

$$5\% = \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{100 \text{ mL}} \times 100\%$$

$$\text{Massa (g)} = \frac{5\% \times 100}{100 \%}$$

$$\text{Massa (g)} = 5 \text{ gram}$$

Konsentrasi TPP = 10%

Volume akuades = 100 mL

$$\begin{aligned} \%b/v &= \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{\text{volume larutan}} \times 100\% \\ 10\% &= \frac{\text{massa Tripolifosfat (g)}}{100 \text{ mL}} \times 100\% \\ \text{Massa (g)} &= \frac{10\% \times 100}{100 \%} \\ \text{Massa (g)} &= 10 \text{ gram} \end{aligned}$$

L.2.3 Pembuatan Larutan HCl 1M

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi HCl} &= 6 \text{ M} \\ \text{Konsentrasi yang diinginkan} &= 1 \text{ M} \\ \text{Volume yang diinginkan} &= 100 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 6 \text{ M} \times V_1 &= 1 \text{ M} \times 100 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{1 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{6 \text{ M}} \\ V_1 &= 16.67 \text{ mL} \approx 16.7 \text{ mL} \end{aligned}$$

L.2.4 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi larutan HCl} &= 1 \text{ M} \\ \text{Volume yang diinginkan} &= 100 \text{ mL} \\ \text{Konsentrasi yang diinginkan} &= 0,1 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 1 \text{ M} \times V_1 &= 0.1 \text{ M} \times 100 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0.1 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{1 \text{ M}} \\ V_1 &= 10 \text{ mL} \end{aligned}$$

L.2.5 Pembuatan Larutan HCl 0,01 M

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi larutan HCl} &= 1 \text{ M} \\ \text{Volume yang diinginkan} &= 100 \text{ mL} \\ \text{Konsentrasi yang diinginkan} &= 0.01 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 1 \text{ M} \times V_1 &= 0.01 \text{ M} \times 100 \text{ mL} \\ V_1 &= 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

L.2.6 Pembuatan Larutan Induk Procion Red MX 8B 1000 mg/L

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi yang diinginkan} &= 1000 \text{ mg/L} \\ \text{Volume larutan yang dibutuhkan} &= 100 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi (mg/L)} &= \frac{\text{massa Procion Red MX 8B (mg)}}{\text{volume larutan (L)}} \\ 100 \text{ mg/L} &= \frac{\text{massa Procion Red MX 8B (mg)}}{0.1 \text{ L}} \\ \text{Massa (mg)} &= 1000 \text{ mg/L} \times 0.1 \text{ L} \\ &= 100 \text{ mg} \approx 0,1 \text{ gram} \end{aligned}$$

L.2.7 Pengenceran Larutan Induk Procion Red MX 8B 100 mg/LKonsentrasi larutan induk (M_1) = 1000 mg/LKonsentrasi yang diinginkan (M_2) = 100 mg/LVolume larutan yang dibutuhkan (V_1) = 100 mL

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$1000 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{1000 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

L.2.8 Pengenceran Larutan Procion Red MX 8B 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg/L**Pengenceran larutan menjadi 10 mg/L**

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 10 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

Pengenceran larutan menjadi 20 mg/L

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 20 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{20 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 20 \text{ mL}$$

Pengenceran larutan menjadi 30 mg/L

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 30 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{30 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 30 \text{ mL}$$

Pengenceran larutan menjadi 40 mg/L

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 40 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{40 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 40 \text{ mL}$$

Pengenceran larutan menjadi 50 mg/L

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 50 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{50 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 50 \text{ mL}$$

Pengenceran larutan menjadi 60 mg/L

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$$

$$100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 60 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{60 \text{ mg/L} \times 100 \text{ mL}}{100 \text{ mg/L}}$$

$$V_1 = 60 \text{ mL}$$