

Isoterm dan Termodinamika Adsorpsi Mikrokapsul Kitosan Tertaut Silang Kalium Persulfat Terhadap Zat Warna Methyl Orange

Isotherm and Adsorption Thermodynamics Cross-Linked Chitosan Microcapsules of Kalium Persulphate to Methyl Orange Dye

Endang Sulistyawati*, Heni Anggarawati, Nadia Rochmah K.P.³, Navyta Ariardini

^a Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Industri, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta, Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur Yogyakarta, Yogyakarta, 55283, Indonesia

*E-mail : endang.sulist@yahoo.co.id

Artikel histori :

Diterima 23 November 2022
Diterima dalam revisi 6 Juni 2022
Diterima 5 Juli 2022
Online 28 Juli 2022

ABSTRAK: *Pemodelan isotherm dan termodinamika adsorpsi pada penelitian ini, dimaksudkan untuk penentuan klasifikasi isotherm adsorpsi serta penentuan besarnya energi dan entropi untuk mengetahui kespontanan proses. Sebagai adsorben digunakan mikrokapsul kitosan taut silang kalium persulfat yang disintesis melalui proses mikroenkapsulasi menggunakan metode penguapan pelarut dengan penyalut carboxy methyl cellulose (CMC). Karakteristik mikrokapsul kitosan yang terbentuk memiliki derajat deasetilasi 53,92 %, dan diameter butiran sekitar 1-100 µm. Bahan uji yang digunakan adalah zat warna jenis azo methyl orange, yang banyak dijumpai pada limbah industri maupun limbah laboratorium. Pengamatan dilakukan dengan variasi konsentrasi larutan methyl orange 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 dan 20 ppm pada suhu 30, 40, dan 50°C. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa model isotherm adsorpsi yang diperoleh mendekati model isotherm Langmuir. Hasil analisis efek suhu didapatkan nilai perubahan energi Gibbs (ΔG) positif sehingga proses adsorpsi berlangsung secara tidak spontan. Nilai perubahan entalpi (ΔH) dan perubahan entropi (ΔS) sebesar 33,86 kJ/mol dan 0,0899 kJ/(mol.K). Hal ini menandakan adsorpsi terjadi secara adsorpsi kimia, bersifat endotermis dan adsorbat tidak teradsorpsi secara sempurna.*

Kata kunci : *isotherm adsorpsi, kitosan termodifikasi, termodinamika, zat warna azo*

ABSTRACT: *Modeling of isotherm and adsorption thermodynamics in this study, leads to the determination of the classification of adsorption isotherms and the determination of the amount of energy and entropy to determine the impeccability of the process. As an adsorbent, a potassium persulfate crosslinked chitosan microcapsule was synthesized through a microencapsulation process using a solvent evaporation method with a carboxy methyl cellulose CMC coating. The characteristics of the chitosan microcapsules that were formed had a degree of deacetylation of 53,92 %, and a mutant diameter around 1-100 µm. Test materials used azo methyl orange dyes, which are often found in industrial waste and laboratory waste. Observations were made with variations in the concentration of methyl orange solution 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 and 20 ppm at temperatures of 30, 40 and 50 ° C. The calculation results show that the adsorption isotherm model obtained approaches the Langmuir isotherm model. The results of the analysis of temperature effects obtained positive Gibbs energy change values (ΔG) so that the adsorption process takes place non-spontaneously. The values of enthalpy change (ΔH) and entropy change (ΔS) of 33,86 kJ / mol and 0,0899 kJ / mol.K. This indicates that adsorption occurs chemically adsorption, is endothermic and adsorbate is not completely adsorbed.*

Keywords: *adsorption isotherm, , modified chitosan, thermodynamics, azo dye.*

1. Pendahuluan

Senyawa alami kitosan ($C_8H_{11}NO_4$)_n memiliki karakteristik biokompatibel, *biodegradable*, bioaktif dan

tidak beracun sehingga banyak digunakan diberbagai bidang karena aman dan tidak merusak lingkungan. Kitosan memiliki gugus amino $-NH_2$ dan gugus hidroksil $-OH$ yang terikat, sehingga dalam bentuk terprotonasi mempunyai kerapatan muatan yang tinggi dan bersifat sebagai

*Corresponding Author: +12-2345678; fax : +2345 678910
Email: authoremail@mail.com

polielektrolit kationik dan sangat efektif berinteraksi dengan molekul bermuatan negatif dan biomolekul permukaan. Pada kondisi asam berair gugus $-NH_2$ akan terprotonasi menjadi gugus $-NH_3^+$ sehingga berperan sebagai garam yang bersifat mudah larut dalam air dan dapat digunakan sebagai adsorben zat warna seperti *methyl orange* (MO) yang banyak dijumpai dalam industri tekstil, kertas dan laboratorium sebagai indikator penentuan titik akhir titrasi (Purwantiningsih dkk., 2009).

Methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) adalah salah satu zat warna anionik yang mengandung gugus azo (Madjid, 2015). Menurut Sudha dkk., 2014 pewarna azo pada umumnya larut dalam air, bersifat racun, mudah teradsorpsi dalam kulit dan bila terhirup berpotensi menyebabkan kanker. Zat warna jenis ini dapat dijerap menggunakan kitosan dan modifikasinya (Monvisade dan Siriphannon, 2008, Singh dkk., 2008)

Kitosan dapat digunakan secara langsung dalam bentuk serpihan, tetapi dapat juga dimodifikasi dalam bentuk butiran berukuran nano (Hu dkk., 2006, dan Endang dkk., 2017). makropori (Anggraeny dkk., 2014), hidrogel dengan taut silang (Retno, dkk., 2018), membrane dan mikrokapsul (Purwantiningsih dkk., 2009). Taut silang dan mikrokapsulasi dalam penelitian ini dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi, kekuatan mekanik dan kestabilan kitosan. Taut silang dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa yang setidaknya memiliki 2 gugus fungsi. Beberapa agen *cross-linker* yang dapat digunakan adalah Na-TPP, glutaraldehid, kalium persulfate dan berbagai asam karboksilat seperti dikarboksilat dan trikarboksilat. Pada penelitian ini digunakan senyawa anorganik kalium persulfate yang mempunyai rumus molekul $K_2S_2O_8$ (Purwantiningsih dkk., 2009). Beberapa kelebihan dari $K_2S_2O_8$ diantaranya tidak beracun, harganya murah, dan dapat digunakan sebagai inisiator radikal bebas. Kalium persulfate dapat digunakan sebagai penghubung silang untuk hidrogel super adsorben, sehingga kitosan akan terdepolimerisasi menjadi molekul rantai yang lebih pendek dibandingkan kitosan komersil (Mehrddad dkk., 2014).

Mikrokapsul kitosan dibuat melalui proses enkapsulasi yaitu suatu proses perlindungan bahan aktif berupa gas, cairan dan padatan menggunakan bahan penyalut atau pembungkus. Proses ini dapat meningkatkan kestabilan dan daya larut suatu bahan, untuk mengendalikan pelepasan senyawa aktif, untuk menghasilkan partikel-partikel padatan yang dilapisi oleh bahan penyalut tertentu dan meminimalisir kehilangan nutrisi. Prinsip mikrokapsulasi yaitu pencampuran antara fase air, fase zat inti dan fase bahan penyalut sampai terbentuk emulsi yang stabil kemudian proses penempelan bahan penyalut pada permukaan bahan inti dan proses pengecilan ukuran partikel (Setiyadi dan Asty, 2017). Penelitian yang telah dilakukan oleh Arrosy dkk. (2019) menunjukkan bahwa mikrokapsul kitosan yang tersambung silang dengan $K_2S_2O_8$ mempunyai daya serap lebih besar dibandingkan butiran kitosan tersambung silang $K_2S_2O_8$ dan mikrokapsul kitosan tanpa taut silang.

Berbagai metode dapat dilakukan untuk mengambil atau mengurangi zat warna dalam limbah, seperti filtrasi, flokulasi, adsorpsi, membrane, elektrolisis, pertukaran ion dan beberapa teknik biologis lainnya. Senyawa azo dalam zat warna bersifat lebam, sehingga sulit terdegradasi, dan lebih mudah dihilangkan dengan cara adsorpsi (Purwantiningsih dkk., 2009 dan Singh, dkk., 2009). Adsorpsi adalah suatu fenomena permukaan karena akumulasi suatu spesies pada batas permukaan padat-cair (Tri dkk., 2017). Keuntungan metode adsorpsi yaitu memiliki efisiensi yang tinggi untuk meminimalisir senyawa yang tidak diinginkan, dapat digunakan untuk mengatasi senyawa organik beracun, cara penggunaan yang mudah, dan dapat digunakan untuk mengatasi senyawa organik beracun, cara penggunaan yang mudah, dan jenis adsorben yang bervariasi. Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain berat adsorben, pH larutan, suhu, waktu kontak, dan ukuran molekul adsorben (Wiyarsi dkk., 2009). Berdasarkan interaksi molekuler antara permukaan adsorben dengan adsorbat, proses adsorpsi dibedakan menjadi dua jenis yaitu adsorpsi secara fisika (*physisorption*) dan adsorpsi secara kimia (*chemisorption*). Adsorpsi fisika terjadi karena adanya gaya *Van Der Waals*, yang lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi jenis ini tanpa memerlukan energi aktivasi dan panas adsorpsi yang dilepas umumnya rendah yaitu 5 - 10 kJ/mol (Ayu, 2008). Adsorpsi fisik diduga lebih mendominasi proses adsorpsi methyl orange oleh kitosan makropori daripada adsorpsi kimia (Mardila dkk., 2014). Adsorpsi kimia terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion yang kuat antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben sehingga terbentuk lapisan monolayer. Proses adsorpsi kimia melibatkan energi aktivasi yang besar dengan pelepasan panas yang tinggi yaitu 10 - 100 kJ/mol (Ayu, 2008)

Dalam setiap proses adsorpsi, pertimbangan energi dan entropi harus diperhitungkan untuk menentukan kespontanan proses dan jenis dari proses adsorpsi ditinjau dari panas reaksi yang ditimbulkan. Secara termodinamika proses adsorpsi akan mencapai kesetimbangan, yang pada umumnya digambarkan oleh persamaan isotherm adsorpsi. Isotherm adsorpsi menyatakan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi dalam fase fluida dan konsentrasi di dalam partikel adsorben pada suhu tertentu. Persamaan isotherm yang sering digunakan untuk mengamati proses adsorpsi sistem padat-cair adalah isotherm Langmuir dan isotherm Freundlich. Langmuir mengembangkan suatu model kuantitatif yang telah diterapkan untuk menjelaskan fenomena adsorpsi, dengan asumsi bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs-situs aktif yang proporsional dengan luas permukaan. Masing-masing situs aktif hanya dapat mengadsorpsi satu molekul saja, dengan demikian adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal (monolayer) dan memiliki ciri-ciri adsorpsi secara kimia. Model isotherm Freundlich menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan adalah heterogen sehingga tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi. Model isotherm Freundlich menunjukkan lapisan adsorbat yang terbentuk pada permukaan adsorben adalah multilayer. Hal

tersebut berkaitan dengan ciri-ciri dari adsorpsi secara fisika dan adsorpsi dapat terjadi pada banyak lapisan (multilayer) (Fazrurrahman, 2017).

Dalam setiap proses adsorpsi, parameter-parameter termodinamika sangat diperlukan. Parameter termodinamika digunakan sebagai indikator sebenarnya untuk aplikasi praktis dari suatu proses. Melalui parameter-parameter termodinamika, dapat ditentukan kespontanan reaksi, panas reaksi yang ditimbulkan serta ukuran ketidakteraturan (disorder) dari system (Yakout dan Elsherif, 2010). Penelitian ini ditekankan pada aspek termodinamika dan isoterm adsorpsi *methyl orange* oleh mikrokapsul kitosan taut silang kalium persulfat.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan: kitosan, *methyl orange* padat, asam asetat p.a dibeli dari CV. Chemix Pratama Yogyakarta. kalium persulfat p.a (*Merck*) dibeli dari CV. General Labora Yogyakarta. NaOH padat, metanol teknis, *Carboxy methyl cellulose* (CMC) teknis, Tween 80, Parafin teknis, Etanol 95%, n-Heksan 95%, HCL teknis, Aseton teknis, dan Aquades dibeli dari CV. Progo Mulyo Yogyakarta.

Sintesis mikrokapsul kitosan taut silang KSP mengacu pada penelitian Arrossy dkk (2019). Kitosan gel dibuat dengan metode gelasi ionik. Sintesis mikrokapsul menggunakan metode penguapan pelarut

2.1. Sintesis mikrokapsul kitosan tertaut silang

Serbuk kitosan sebanyak 2 g dilarutkan ke dalam 100 mL larutan asam asetat 2%. Pengadukan dilakukan selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 700 rpm. Larutan diteteskan pada *medium gelation* yang terdiri dari 250 mL aquadest, 150 mL metanol dan 100 mL NaOH. Butiran yang telah terbentuk didiamkan selama 24 jam kemudian disaring dengan kertas saring *Whatman 40* dan dicuci dengan aquades. Proses taut silang kitosan dilakukan dengan menambahkan 200 mL $K_2S_2O_8$ dengan konsentrasi 2 % selama 12 jam. Selanjutnya disaring dengan kertas saring *Whatman 40* dan dicuci dengan aquades.

Pembentukan mikrokapsul kitosan dilakukan dengan penyalut *carboxy methyl cellulose* (CMC) sebanyak 2 g dalam 100 mL aseton. Butir kitosan dimasukkan ke dalam 60 mL paraffin cair yang mengandung 1,2 mL Tween 80, kemudian diaduk dalam *homogenizer* dengan kecepatan 700 rpm selama 6 jam sampai seluruh aseton menguap. Mikrokapsul yang terbentuk ditambahkan n-heksan sebanyak 100 mL untuk menghilangkan paraffin cair yang melekat. Kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven bersuhu $60^\circ C$ selama 30 menit. Mikrokapsul kitosan yang terbentuk diidentifikasi dan diukur kualitasnya menggunakan spektroskopi *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR) Spectrum Two System L160000A. Sedangkan ukuran dan morfologi permukaannya diukur menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) *Phenom Pro-X*.

2.2. Proses Adsorpsi

Hasil mikrokapsul diuji daya jerapnya terhadap larutan *methyl orange* 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 dan 20 ppm menggunakan kitosan 0,05 g dan waktu kontak 60 menit dengan variasi suhu 30, 40, $50^\circ C$. Proses adsorpsi dilakukan pada pH 4,8. Konsentrasi larutan *methyl orange* dianalisis menggunakan Spektrofotometer *UV-Vis Thermo OA8000*.

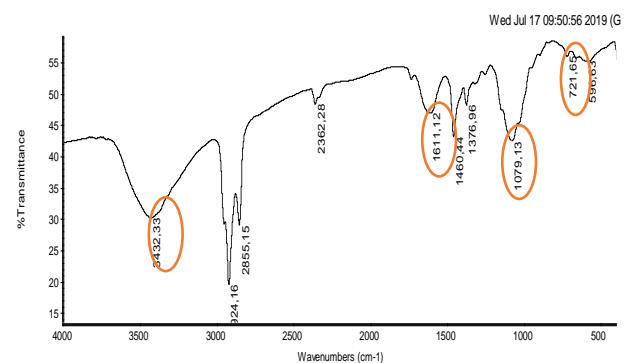
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakteristik Kitosan Bahan Baku

Spesifikasi kitosan yang digunakan berbentuk butiran berwarna putih kekuningan, ukuran butiran terbesar $370,65 \mu m$ sedangkan butiran terkecil berukuran $5,012 \mu m$ dengan kadar air 10,02%, kadar abu 6,41% dan derajat deasetilasi 47,52%. Ditinjau dari nilai derajat deasetilasi maka butir kitosan yang digunakan belum memenuhi standar mutu kitosan komersial yaitu $\geq 70\%$ (Purwantiningsih dkk., 2009).

3.2. Karakteristik Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang.

Proses pembuatan mikrokapsul kitosan terdiri dari tiga tahap, yaitu tahap preparasi chitosan gel (CTS) untuk membentuk butiran-butiran gel kitosan. Selanjutnya dilakukan sambung silang CTS dengan $K_2S_2O_8$, dan mikroenkapsulasi dengan penyalut CMC. Identifikasi dan kualitas mikrokapsul kitosan tersambung silang diukur dengan spektroskopi FTIR. Hasil penyusuran gugus fungsi menggunakan FTIR pada daerah frekuensi $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, menunjukkan bahwa gugus $-OH$ dan $-NH_2$ mikrokapsul kitosan tersambung silang masing-masing terletak pada angka gelombang 3432,33 dan $1611,12 \text{ cm}^{-1}$ (Gambar 1).

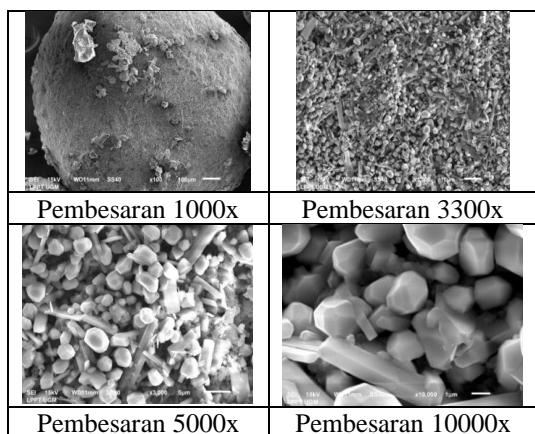


Gambar 1. Spektrum FTIR Mikrokapsul Kitosan Tertaut Silang Kalium Persulfat

Terlihat pada spektrum muncul gugus $S=O$ dan $S-O$ masing-masing pada angka gelombang 721,65 dan $1079,13 \text{ cm}^{-1}$, hal ini menunjukkan telah terjadi taut silang dengan $K_2S_2O_8$. Derajat deasetilasi mikrokapsul kitosan tersambung silang dihitung dengan metode *base line* dan diperoleh nilai 53,92% atau terjadi kenaikan sebesar 6,58%, akan tetapi masih belum memenuhi standar mutu kitosan komersial. Peningkatan derajat deasetilasi dikarenakan

adanya pemutusan rantai polimer menjadi polimer-polimer yang lebih pendek akibat proses gelasi ionik sehingga gugus amino mikrokapsul kitosan tertaut silang $K_2S_2O_8$ bertambah dan daya serapnya menjadi lebih baik (Mehrddad dkk., 2014)

Karakterisasi morfologi permukaan kitosan dan mikrokapsul kitosan taut silang dianalisis menggunakan SEM (Gambar 2).



Gambar 2. Hasil Foto SEM terhadap Mikrokapsul Tertaut Silang Kalium Persulfat

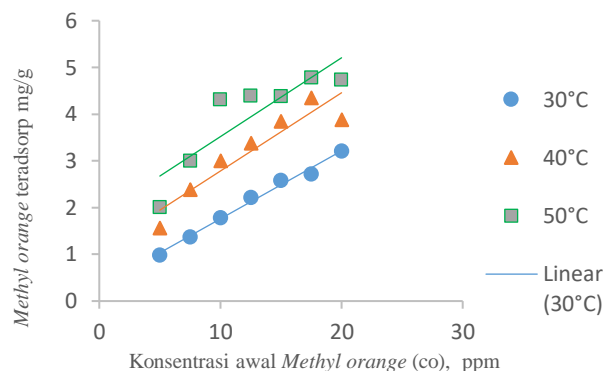
Perbedaan bentuk kitosan akan mempengaruhi ukuran butir dan luas permukaannya. Semakin kecil ukuran kitosan, maka luas permukaan kitosan akan semakin besar sehingga proses adsorpsi berlangsung lebih baik. Gambar 2. menunjukkan bahwa ukuran mikrokapsul kitosan tidak seragam dengan butiran terkecil berukuran 1 μm , sedangkan ukuran butiran terbesar 100 μm . Hasil ini lebih kecil dibanding butiran kitosan bahan baku yang berkisar 5,012 sampai dengan 370,65 μm . Hal ini menunjukkan bahwa kitosan termodifikasi mempunyai daya jerap yang lebih baik karena mempunyai luas permukaan yang lebih besar. Pada perbesaran 1000x, 3300x, dan 10000x memperlihatkan permukaan mikrokapsul taut silang terdapat butiran-butiran yang menempel. Hal ini menunjukkan bahwa penyalut CMC telah menempel dan menyalut mikrokapsul kitosan.

3.3. Pengaruh Konsentrasi Methyl Orange pada berbagai Suhu Adsorpsi.

Konsentrasi zat warna methyl orange diukur menggunakan spektrofotometri UV-visible dengan melakukan pengecekan nilai absorbansi pada berbagai konsentrasi. Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan menggunakan larutan methyl orange dengan konsentrasi 10 ppm pada rentang panjang gelombang 400 sampai dengan 500 nm dan dipersempit pada 460 sampai dengan 470. Nilai panjang gelombang maksimum diperoleh 465 nm dengan absorbansi 0,9527. Kurva standart dibuat pada kisaran konsentrasi larutan methyl orange 5 ppm sampai dengan 35 ppm dan diperoleh nilai absorbansi pada kisaran 0,272 sampai dengan 2,095. Hubungan konsentrasi zat warna methyl orange (y) dalam ppm dan absorbansi (x)

dapat dinyatakan dengan persamaan garis $y = 16,77x + 0,1332$.

Hasil pengamatan pengaruh konsentrasi awal MO (c_0) pada berbagai suhu adsorpsi disajikan pada Gambar 3 berikut:



Gambar 3. Hubungan Konsentrasi Awal Methyl Orange (ppm) dan Methyl Orange Teradsorpsi (mg/g) pada Berbagai Suhu.

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal methyl orange maka semakin banyak methyl orange yang teradsorpsi. Hal tersebut disebabkan karena frekuensi tumbukan antar partikel semakin besar. Selain itu dapat dilihat, suhu juga berpengaruh terhadap banyaknya methyl orange yang teradsorpsi. Hal ini disebabkan suhu akan mempengaruhi laju adsorpsi. Pengamatan pengaruh suhu dilakukan pada suhu 30, 40, dan 50 $^{\circ}\text{C}$. Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu jumlah methyl orange yang terjerap semakin banyak. Pada proses yang bersifat endotermis, tingkat adsorpsi akan meningkat dengan kenaikan suhu dan akan turun ketika terjadi penurunan suhu. Pada saat molekul-molekul adsorbat melekat pada permukaan adsorben, akan terjadi pembebasan sejumlah energi. Semakin tinggi suhu maka semakin besar rata-rata energi kinetiknya sehingga partikel-partikel di dalam larutan akan bergerak lebih cepat. Dengan lama waktu kontak yang tetap, apabila semakin cepat pergerakan partikel maka memungkinkan proses difusi dan penempelan adsorbat pada permukaan adsorben berlangsung lebih cepat.

3.4. Studi Isotherm Adsorpsi.

Model isotherm adsorpsi ditentukan untuk mengetahui proses distribusi antara fase cair dan fase adsorben padat yang merupakan ukuran dari posisi keseimbangan dalam proses adsorpsi. Proses adsorpsi terjadi melalui berbagai mekanisme, antara lain perpindahan massa eksternal solut dari fasa cairan ke adsorben yang dilanjutkan dengan perpindahan massa internal pada adsorben (difusi intrapartikel). Menurut Putranto (2014) kesetimbangan adsorpsi merupakan konsep dinamik yang diperoleh ketika laju adsorpsi solut ke permukaan adsorben sama dengan laju desorpsi solut dari fasa cairan. Keseimbangan adsorpsi menunjukkan

hubungan antara q_e yaitu kapasitas adsorpsi (mg/g) dan c_e yaitu konsentrasi adsorbat (ppm) pada keadaan seimbang.

a. Isoterm Langmuir

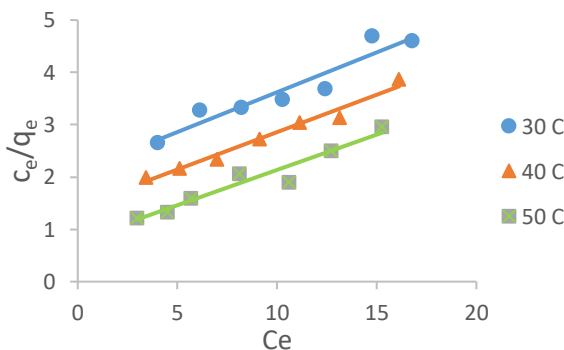
Model Langmuir berasumsi bahwa senyawa yang teradsorpsi berkelakuan ideal sehingga tidak ada interaksi antar molekul adsorbat atau tidak terjadi pertukaran energi. Permukaan adsorbat dianggap homogen Pendekatan Langmuir dituliskan dalam persamaan (Zhiguang dkk., 2011):

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{1}$$

Hasil linierisasi dari persamaan (1) diperoleh persamaan berikut:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{c_e}{q_m} \tag{2}$$

dengan q_m adalah kapasitas maksimum di permukaan adsorben (mg/g) dan K_L adalah konstanta Langmuir (L/mg) dan nilai K_L merupakan fungsi suhu. Apabila diplotkan grafik antara c_e dan c_e/q_e diperoleh slope $1/q_m$ dan intercept $1/(q_m K_L)$, sehingga dapat ditentukan nilai K_L dan q_m seperti ditunjukkan pada Gambar 4 berikut:



Gambar 4. Kurva Isoterm Langmuir

Hasil pembacaan dari Gambar 4 ditunjukkan pada Tabel 1.

b. Isoterm Freundlich

Pendekatan Freundlich dapat dinyatakan dalam persamaan: (Zhiguang dkk., 2011)

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{3}$$

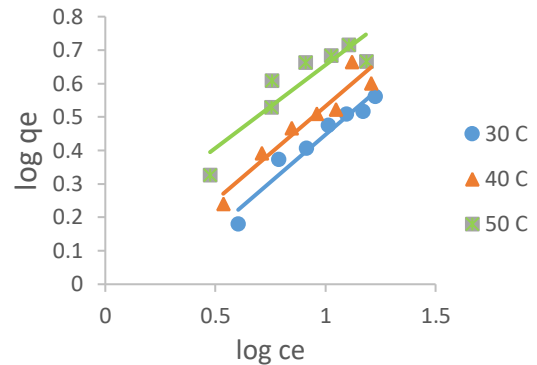
Dengan K_F adalah tetapan Freundlich (L/mg) Hasil linierisasi persamaan (3) diperoleh persamaan (4) berikut:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log K_F \tag{4}$$

Selanjutnya diplotkan grafik hubungan antara $\log q_e$ dan $\log C_e$, dan diperoleh garis lurus dengan slope $1/n$ dan intercept $\log K_F$ seperti ditunjukkan pada Gambar 5.

Berdasarkan Gambar 4 dan Tabel 1 terlihat bahwa pada suhu 30, 40 dan 50°C nilai-nilai parameter Langmuir yaitu kapasitas adsorpsi maksimum q_m dan K_L meningkat dengan kenaikan suhu. Demikian juga nilai parameter

Freundlich K_F meningkat seiring dengan kenaikan suhu (Gambar 5 dan Tabel 1). Hasil ini menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung secara endotermis sehingga adsorpsi lebih baik dilakukan pada suhu tinggi, meskipun tetap dibatasi adanya kerusakan bahan akibat suhu yang terlalu tinggi.



Gambar 5. Kurva Isoterm Freundlich

Hasil pembacaan Gambar 5 ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai Parameter model Langmuir dan model Freundlich pada berbagai suhu

Suhu, K	Parameter model Langmuir		R ²	Parameter model Freundlich	
	q _m , mg/g	K _L , L/mg		K _F , L/mg	R ²
	303	6,5660	0,0760	0,9046	0,7602
313	6,9979	0,1000	0,9759	0,9315	0,9154
323	7,4129	0,1716	0,9046	01,4408	0,8188

Test validasi terhadap kedua model, dilakukan dengan menentukan nilai regresi R². Berdasarkan tabel 1 nilai R² yang lebih baik atau mendekati nilai 1 adalah model isoterm Langmuir, sehingga model isoterm yang dipilih adalah isoterm Langmuir. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Matheis dkk (2012) pada adsorpsi *Methylene Blue* menggunakan kitosan dari limbah kulit kepiting rajung. Adsorpsi zat warna *Remazol Yellow FG* menggunakan komposit Montmorillonit-Kitosan menunjukkan ikatan yang terbentuk antara adsorbat dan adsorben adalah ikatan kimia sehingga mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir Isoterm Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan penyerap terdapat sejumlah tertentu sisi aktif sebanding dengan luas permukaan penyerap. Pada setiap sisi aktif hanya satu molekul yang dapat dijerap (Endaruji dan Khaerul, 2016). Model Langmuir didasarkan pada asumsi hanya terdapat satu lapisan permukaan (*monolayer*) yang homogen, sehingga molekul *methyl orange* yang terjerap oleh mikrokapsul kitosan tersambung silang memiliki entalpi dan energi aktivasi yang sama pada setiap serapan dan memiliki afinitas yang sama untuk adsorbat. Berdasarkan model adsorpsi ini menunjukkan bahwa adsorpsi zat warna *methyl orange* menggunakan

mikrokapsul kitosan tersambung silang K₂S₂O₈ cenderung dikendalikan oleh proses adsorpsi kimia.

3.5. Termodinamika Adsorpsi

Dalam setiap proses adsorpsi, pertimbangan energi dan entropi harus diperhitungkan untuk menentukan bahwa proses yang berlangsung secara spontan. Untuk menentukan efek termodinamika pada proses adsorpsi digunakan persamaan Van't Hoff yang diturunkan dari persamaan energy Gibb's ΔG (kJ/mol) dan diperoleh persamaan :

$$\Delta G = -R T \ln K \quad (5)$$

dengan K adalah konstante keseimbangan dan R adalah konstante gas umum. Persamaan (5) merupakan persamaan energi bebas Gibb's ketika sistem berada pada keseimbangan. Hasil perhitungan nilai ΔG pada suhu 30, 40 dan 50 °C ditunjukkan pada table 2. Dari tabel 2 terlihat bahwa ΔG bernilai positif. Hasil ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi *methyl orange* menggunakan mikrokapsul kitosan tersambung silang K₂S₂O₈ berjalan secara tidak spontan. Nilai ΔG semakin menurun dengan adanya kenaikan suhu sehingga proses adsorpsi akan lebih baik dilakukan pada suhu yang tinggi, namun demikian suhu tetap harus dibatasi supaya tidak terjadi kerusakan adsorben.

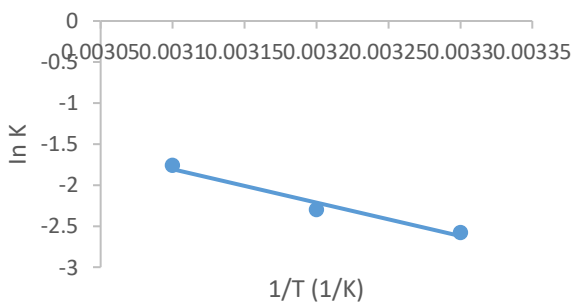
Persamaan Van't Hoff menyatakan hubungan energi Gibb's ΔG (J/mol) dengan perubahan entalpi ΔH (J/mol) dan entropi ΔS (J/(mol.K)) (Donia dkk., 2016)

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (6)$$

Substitusi persamaan (6) ke persamaan (5) diperoleh:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Untuk perhitungan ΔH dan ΔS digunakan data isotherm Langmuir. Plot hubungan $1/T$ terhadap $\ln K_L$ disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva Termodinamika Adsorpsi Isotherm Langmuir

Hasil perhitungan persamaan 7 dan Gambar 6 disajikan pada Tabel 2 berikut:

Suhu, K	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJ/mol
303	6,4919		
313	5,9919	33,86	0,0899
323	4,7329		

Tabel 2 menunjukkan bahwa ΔH dan ΔS bernilai positif. Hal ini menandakan bahwa ditinjau dari nilai perubahan entalpi proses adsorpsi *methyl orange* menggunakan mikrokapsul kitosan tertaut silang K₂S₂O₈ berjalan secara endotermis. Nilai ΔH yang diperoleh lebih tinggi dari 10 kJ/mol yaitu sebesar 33,86 kJ/mol, sehingga termasuk adsorpsi secara kimia. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Endang dkk (2020) yang telah meninjau dari kajian kinetika adsorpsinya. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa kenaikan suhu juga meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Hal ini mengidentifikasi bahwa proses adsorpsi berlangsung secara endotermis. Sedangkan nilai energi aktivasi E_a yang dihitung menggunakan persamaan Arrhenius berada pada kisaran 50-400 kJ/mol, sehingga mengikuti mekanisme kemisorpsi. Hasil perhitungan ΔS diperoleh sebesar 0,0899 KJ/(mol.K). Nilai ΔS yang positif mengidentifikasi bahwa adsorben jika berada pada keadaan padat/cair selama proses adsorpsi, maka cairan tidak terjerap secara sempurna,

4. Kesimpulan

Adsorpsi zat warna *methyl orange* menggunakan mikrokapsul kitosan tertaut silang K₂S₂O₈ mengikuti isotherm Langmuir. Nilai ΔG positif sehingga proses adsorpsi berjalan secara tidak spontan. Nilai ΔH yang diperoleh sebesar 33,86 kJ/mol. Hasil ini menunjukkan proses adsorpsi berjalan secara endotermis dan merupakan adsorpsi kimia. Nilai ΔS yang diperoleh sebesar 0,0899 kJ/mol, menunjukkan bahwa adsorpsi berjalan tidak sempurna.

Ucapan Terima kasih

Ucapan terima kasih ditujukan kepada LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta, serta Tim Peneliti atas pelaksanaan Penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Anggraeny, Baiq O.D., Sabarudin A., & Rumhayati B., 2014, Pembuatan Kitosan Makropori Menggunakan Garam Dapur dan Aplikasinya Terhadap Adsorpsi Methyl Orange, *Kimia Student Journal*, Vol. 1 No.1, Juni: 1-7.
- Arrossy F.K.P, Mustika R.D, dan Endang S., 2019. Sintesis Mikrokapsul Kitosan Tersambung Silang K₂S₂O₈ sebagai Adsorben Zat Warna Methyl Orange, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan*, hlm. K9-1–K9-7
- Ayu Adi Perwitasari, 2008, Penentuan Luas Permukaan Zeolit Menggunakan Metode Adsorpsi Isotermis Superkritis CO₂ dengan Model Ono-Kondo, Skripsi Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Indon esia: Universitas Indonesia.
- Donia, A.M., Atia, A.A., El-Boraey, H.A. & Mabrouk, D.H., (2006), Adsorption of Ag(I) on glycidyl methacrylate/N,N'-methylenebis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide. *Separation and Purification Technology*, Vol.48 No.3, Maret: 281-287

- Endang Sulistyawati, dkk., 2017, Nanopartikel Kitosan untuk Peningkatan Adsorpsi Zat Warna Methyl orange, *Prosiding Semnas Tahun ke 3 LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta*, hlm. 17-23
- Endang Sulistyawati, dkk., 2020, Kinetika Adsorpsi Mikrokapsul Kitosan Taut Silang Kalium Persulfat terhadap Zat Warna Methyl Orange, *Jurnal Rekayasa Proses, Vol.14 No. 1*, Juni: 47-59
- Endaruji Sedyadi dan Khaerul Huda, 2016, Kajian Adsorpsi Remazol Yellow Fg Oleh Montmorillonit-Kitosan, *Integrated Lab Journal, Vol. 04, No. 02*, Oktober: 139-152
- Fazrurrahman Alfarisi, 2017, Sintesis dan Karakteristik Karbon Aktif dari Tandan Pisang dengan Menggunakan Aktivator KOH untuk Adsorpsi Fenol, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia
- Hu Z.G., Zhang, J., Chan, W.L., Szeto, Y.S., 2006, The Sorption of Acid Dye onto Chitosan Nanoparticles, *Polymer, Vol.47 No.16*, Juli: 5838-5842
- Madjid, dkk., 2015, Pengaruh Penambahan Tripolyfosfat pada Kitosan Bead untuk Adsorpsi Methyl Orange, *Jurnal MIPA, Vol.38 No.2*, Oktober: 144-149.
- Mardila V.T., Sabarudin A., dan Rumhayati B., 2014, Pembuatan Kitosan Makropori Menggunakan Epichlorohydrin Sebagai Cross-Linker dan Aplikasinya terhadap Adsorpsi Methyl Orange. *Kimia Student Journal, Vol. 1, No.2* : 182-188.
- Matheis F.J.D.P. Tanasale, Amos Killay dan Marsela S. Laratmase, 2012, Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena, *Jurnal Natur Indonesia, Vol.14 No.2*, Februari:165-171.
- Mehrdad G, Yauheni V. Hryniuk and Leonid P. K., 2014. Preparation of Hydrogels Via Cross-Linking Of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides with Potassium Persulfate at Moderate Temperatures, *Der Chemica Sinica, Vol. 5 No.5*: 19-26.
- Monvisade P., and Siriphannon, P., 2009, Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Cationic Dye Adsorption, *App Clay Sci, Vol.42 No.3*, Januari: 427-431
- Purwantiningsih Sugita, Wukirsari, T Sjahriza, Ahmad., & Wahyono, 2009. *Kitosan Sumber Biomaterial Masa Depan*. IPB Pres. Bogor.
- Putranto Aditya, 2014, Pemodelan Perpindahan Massa Adsorpsi Zat Warna pada Florsil dan Silica Gel dengan Homogeneous and Heterogeneous Surface Diffusion Model, LPPM Universitas Katholik Parahiyangan, Bandung.
- Retno Ariadi Lusiana, Vivi Dia Ahmad Sangkota dan Sri Juari Santosa, 2018, Chitosan succinate/PVA-PEG Membrane: Preparation, Characterization and Permeation Ability Test on Creatinine, *Journal of Scientific & Applied Chemistry, Vol.21 No.2*:80-84
- Setiyadi, Asty Dilla Puteri. 2017, Evaluasi Sifat Fisik & Kandungan Fenol Mikrokapsul Ekstrak Daun Jahe Merah Dengan Pati Singkong Dan Cmc Sebagai Bahan Penyalut, Teknologi Pangan Fakultas Peternakan dan Pertanian, Universitas Diponegoro.
- Singh, M, Narvi, S., Dutta, P., dan Pandey, N., 2008. External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde, *Bull Mater Sci, Vol. 29 No.3*, Juni: 233-238.
- Singh V, Sharma AK, Tripathi DN, Sanghi R., 2009, Poly(methylethacrylate) Grafted Chitosa: An Efficient Adsorbent for Anionic Azo Dyes, *Journal of Hazard Mater, Vol.161 No:2*, Januari: 955-966
- Sudha, M., Saranya A., Selvakumar G. and Sivakumar N., 2014, Microbial degradation of Azo Dyes: A review, *Int.J.Curr. App.Sci., Vol.3, No.2*: 670-690
- Tri Widayatno, Teti Y., Agung A.S., 2017, Adsorpsi Logam Berat (Pb) dari Limbah Cair dengan Adsorben Arang Bambu Aktif, *Jurnal Teknologi Bahan Alam, Vol. 1 No. 1*, April: 17-23
- Yakout S.M. and Elsherif E., 2010, Batch Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Studies of Adsorption of Strontium From Aqueous Solutions Onto Low Cost Rice-Straw Based Carbons. *Applied Science Innovations Pvt. Vol.3 No.1*, September: 144 – 153,.
- Zhiguang M., Na D., Fang Z., Peipei G., Suwen L. & Pan L., 2011, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Zn²⁺ onto Chitosan-aluminium Oxide Composite Material, *International Journal of Chemistry, Vol.3 No.1*, Februari: 18-23
- Wiyarsi dan Erfan. 2009, Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari Cangkang Udang Terhadap Efisiensi Penjerapan Logam, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.