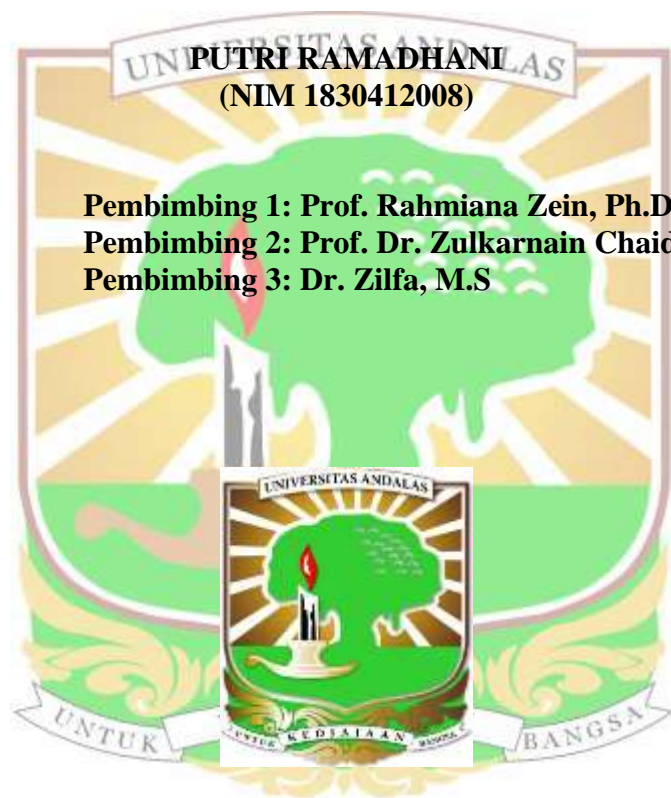


**KARAKTERISTIK KULIT UDANG, KITOSAN DAN KULIT UDANG
MODIFIKASI DENGAN *POLYETHYLENIMINE* SEBAGAI BIOSORBEN
ZAT WARNA *METANIL YELLOW***

DISERTASI



**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG, 2022**

**KARAKTERISTIK KULIT UDANG, KITOSAN DAN KULIT UDANG
MODIFIKASI DENGAN *POLYETHYLENIMINE* SEBAGAI BIOSORBEN
ZAT WARNA *METANIL YELLOW***

**PUTRI RAMADHANI
(NIM 1830412008)**



**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor
Ilmu Kimia pada Program Studi S3 Ilmu Kimia FMIPA
Universitas Andalas**

**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS ANDALAS**

2022

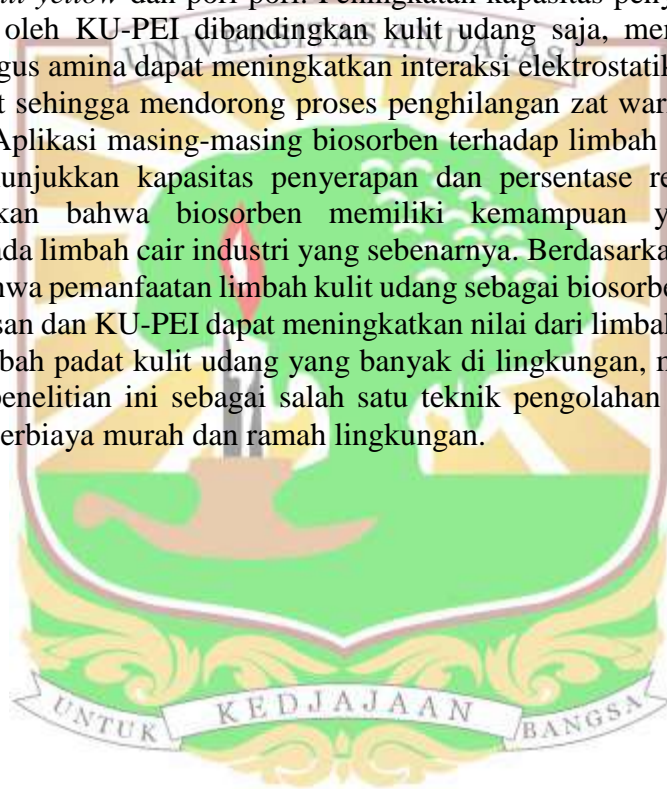
RINGKASAN

KARAKTERISTIK KULIT UDANG, KITOSAN DAN KULIT UDANG MODIFIKASI DENGAN *POLYETHYLENIMINE* SEBAGAI BIOSORBEN ZAT WARNA *METANIL YELLOW*

Kulit udang merupakan salah satu limbah padat perikanan yang jumlahnya melimpah di Indonesia. Sebagai *raw material* yang terbarukan, kulit udang mengandung senyawa-senyawa aktif yang dapat berperan dalam proses penyerapan zat warna di dalam larutan. Senyawa utama penyusun kulit udang diantaranya protein, kitin, mineral dan senyawa lainnya seperti astaxantin. Pada penelitian ini dilakukan pemanfaatan limbah kulit udang sebagai biosorben dan juga sebagai bahan baku sintesis kitosan dan modifikasi kulit udang-*Polyethylenimine* (KU-PEI). Pengujian biosorben kulit udang, kitosan dan KU-PEI dilakukan secara *batch* dengan parameter uji diantaranya pengaruh pH larutan, konsentrasi, waktu kontak, suhu pemanasan biosorben, massa, dan ukuran partikel biosorben. Nilai pH_{pzc} kulit udang yaitu 8,2, kitosan 6,9 dan KU-PEI 8,1. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum penyerapan zat warna *metanil yellow* oleh biosorben masing-masing diperoleh pada pH 5, konsentrasi 800 mg/L dan waktu 75 menit untuk kulit udang, pada pH 4, konsentrasi 1000 mg/L, waktu kontak 60 menit untuk kitosan dan pada pH 5, konsentrasi 1200 mg/L, waktu kontak 90 menit untuk KU-PEI. Pengaruh suhu pemanasan biosorben terhadap penyerapan zat warna *metanil yellow* optimum dicapai pada suhu 120 °C oleh kulit udang dan kitosan sedangkan untuk KU-PEI dicapai pada suhu ±25 °C (suhu ruangan). Hasil analisis *Thermogravimetry Analysis* (TGA) menunjukkan bahwa kitosan memiliki stabilitas termal yang rendah dibandingkan kulit udang dan KU-PEI. Pengaruh massa dan ukuran partikel menunjukkan kecenderungan yang sama untuk penyerapan zat warna *metanil yellow* oleh kulit udang, kitosan dan KU-PEI. Hasil optimum diperoleh pada massa 0,05 gram dan ukuran partikel ≤25 µm. Kapasitas penyerapan diperoleh untuk biosorben kulit udang, kitosan dan KU-PEI masing-masing yaitu 69,307 mg/g, 199,980 mg/g dan 231,937 mg/g. Proses penyerapan oleh masing-masing biosorben menunjukkan kesesuaian dengan model isoterm Langmuir dan model kinetika pseudo-orde-pertama. Parameter termodinamika adsorpsi pada suhu 298, 308, dan 318 K menunjukkan bahwa proses adsorpsi zat warna *metanil yellow* oleh kulit udang berlangsung tidak spontan, endotermik dan terjadi peningkatan keacakan energi pada permukaan. Sedangkan oleh biosorben kitosan dan KU-PEI menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung spontan, eksotermik dan terjadi peningkatan keteraturan energi pada permukaan biosorben selama proses adsorpsi.

Proses adsorpsi-desorpsi untuk mempelajari *reusability* biosorben kulit udang, kitosan dan KU-PEI menunjukkan kemampuan yang baik dan bisa digunakan hingga lima kali siklus adsorpsi-desorpsi menggunakan NaOH 0,1 M sebagai agen pendesorpsi. Karakterisasi gugus fungsi biosorben dengan dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), menunjukkan bahwa gugus amina (NH₂) merupakan gugus fungsi utama yang berperan dalam proses penyerapan zat warna *metanil yellow*. Hal ini dibuktikan dari terjadinya pergeseran dan hilangnya puncak khas gugus amina pada

angka gelombang 1631 cm^{-1} . Selain itu, hasil karakterisasi biosorben dengan *X-Ray Fluorescence* (XRF) menunjukkan terjadinya penurunan persentase oksida logam pada biosorben yang mengindikasikan bahwa oksida logam (CaO) tersebut juga memiliki peran dalam proses penyerapan zat warna *metanil yellow*. Hasil karakterisasi biosorben dengan dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray spectroscopy* (SEM-EDX) menunjukkan bahwa proses penyerapan juga terjadi secara fisika melalui pengisian pori-pori pada permukaan biosorben. Perubahan permukaan menjadi lebih halus mengindikasikan bahwa *metanil yellow* telah menutupi pori-pori atau rongga pada permukaan biosorben. Berdasarkan hal tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa mekanisme adsorpsi dapat terjadi secara fisika dan kimia. Penyerapan dominan terjadi secara fisika yaitu interaksi elektrostatik antara gugus amina terprotonasi dengan anion zat warna *metanil yellow* dan pori-pori. Peningkatan kapasitas penyerapan zat warna *metanil yellow* oleh KU-PEI dibandingkan kulit udang saja, menunjukkan bahwa penambahan gugus amina dapat meningkatkan interaksi elektrostatik antara biosorben dengan adsorbat sehingga mendorong proses penghilangan zat warna *metanil yellow* dalam larutan. Aplikasi masing-masing biosorben terhadap limbah cair industri batik tanah liat menunjukkan kapasitas penyerapan dan persentase relatif tinggi yang mengkonfirmasi bahwa biosorben memiliki kemampuan yang baik untuk diaplikasikan pada limbah cair industri yang sebenarnya. Berdasarkan penelitian dapat disimpulkan bahwa pemanfaatan limbah kulit udang sebagai biosorben dan bahan baku pembuatan kitosan dan KU-PEI dapat meningkatkan nilai dari limbah padat perikanan. Keberadaan limbah padat kulit udang yang banyak di lingkungan, menjadikan proses adsorpsi pada penelitian ini sebagai salah satu teknik pengolahan limbah cair yang berkelanjutan, berbiaya murah dan ramah lingkungan.



SUMMARY

CHARACTERISTICS OF SHRIMP SHELL, CHITOSAN AND SHRIMP SHELL MODIFICATION WITH POLYETHYLENIMINE AS METANIL YELLOW DYE BIOSORBENT

Shrimp shell is one of the most abundant fisheries wastes in Indonesia. As a renewable raw material, shrimp shells contained active compounds that could absorb dyes in solution. The main compounds contained in shrimp shells including protein, chitin, minerals, and other compounds such as astaxanthin. This study utilized shrimp shells as a biosorbent and as a raw material for synthesizing of chitosan and modified of shrimp shell-*Polyethylenimine* (KU-PEI). The experiment was carried out in the *batch* system investigating some parameters including pH, concentration, contact time, biosorbent heating temperature, mass, and biosorbent particle size. The pHPzc values of shrimp shells was 8.2, chitosan 6.9, and KU-PEI 8.1. The results showed that the optimum conditions for the absorption of *metanil yellow* dye were obtained at pH 5, a concentration of 800 mg/L and a time of 75 minutes for shrimp shells, at pH 4, a concentration of 1000 mg/L, a contact time of 60 minutes for chitosan and at pH 5, concentration 1200 mg/L, contact time 90 minutes for KU-PEI. The result revealed that shrimp shells and chitosan could resist up to the temperature 120 °C without significant change. Meanwhile, KU-PEI was stable at the room temperature (± 25 °C). The results of the Thermogravimetry Analysis (TGA) analysis showed that chitosan had lower thermal stability than shrimp shells and KU-PEI. The effect of mass and particle size showed the same tendency for the absorption of *metanil yellow* dye by shrimp shells, chitosan, and KU-PEI. The optimum result were obtained at a mass of 0.05 grams and a particle size of ≤ 25 μm . The adsorption capacity of shrimp shell, chitosan, and KU-PEI was 69.307 mg/g, 199.980 mg/g, and 231.937 mg/g, respectively. The adsorption process of mentioned biosorbents followed the Langmuir isotherm model and the pseudo-first-order kinetic model. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process of *metanil yellow* dye by shrimp shells was non-spontaneous, endothermic and there was an increase in disorder of energy on the surface. Meanwhile, chitosan and KU-PEI indicated that the adsorption process was spontaneous, exothermic and there was an increase in energy regularity on the surface of the biosorbent during the adsorption process.

The adsorption-desorption process to study the reusability of shrimp shell, chitosan, and KU-PEI biosorbents showed the good ability to be reused until five adsorption-desorption cycles using NaOH 0.1 M as desorbing agent. The Fourier Transform Infrared Scanning (FTIR) spectra revealed that the amine group (NH_2) was the main functional group that played a role in the adsorption of *metanil yellow* dye. This phenomenon was proved by the shift and loss of the typical peak of the amine group (1631 cm^{-1}). In addition, the characterization of the biosorbent with X-Ray Fluorescence (XRF) showed a decrease in the percentage of metal oxides on the

biosorbent, which indicated that the metal oxides (CaO) also had a role in the absorption process. The characterization of the biosorbent with Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) showed that the adsorption process also occurred physically through the pores on the surface of the biosorbent. The biosorbent surface which become smoother indicated that *metanil yellow* has covered the pores or cavities on the surface of the biosorbent. Based on this, it can be concluded that the adsorption mechanism could occur physically and chemically. The adsorption process has dominantly occurred through electrostatic interactions between the protonated amine group and the anion of the *metanil yellow* dye. The enhancing of adsorption capacity of KU-PEI compared to shrimp shell itself described that amine groups of PEI has successfully grafted in to shrimp shell encouraging the electrostatic interaction between biosorbent *metanil yellow* dye. The application of each biosorbent to the liquid waste of batik tanah liak industry showed relatively high percent removal and adsorption capacity the absorption which confirmed that the biosorbent has a good ability to be applied to the real industrial wastewater. Based on the research, it can be concluded that the utilization of shrimp shell as an biosorbent and raw material for the synthesis of chitosan and KU-PEI could increase the value of fishery solid waste. The existence of a lot of shrimp shell in the environment made the adsorption process in this study sustainable, low-cost, and environmentally friendly.

