

PENENTUAN pH OPTIMUM ADSORPSI ION LOGAM Cr(VI) OLEH KITOSAN BEAD DAN KITOSAN-SILIKA BEAD

DETERMINATION OF OPTIMUM pH ADSORPTION METAL ION Cr (VI) BY CHITOSAN BEAD AND CHITOSAN-SILICA BEAD

Nur Sulaiman* dan Sari Edi Cahyaningrum

Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Negeri Surabaya

* e-mail : mantuk_iman@yahoo.com

Abstrak Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan bead dan kitosan-silika bead pada pH medium 1-6. Tujuan dari penelitian ini untuk menentukan pH optimum adsorpsi kitosan bead dan kitosan-silika bead terhadap ion logam Cr(VI). Penelitian ini diawali dengan identifikasi secara spektroskopi infra merah terhadap gugus fungsional adsorben yang diperkirakan sebagai situs aktif adsorpsi. Penentuan pH optimum adsorben terhadap ion logam Cr(VI) dilakukan dengan menginteraksikan kitosan bead dan kitosan-silika bead dengan ion logam Cr(VI) 100 mg/L pada pH medium 1-6 dan dishaker selama 60 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan bead dan kitosan-silika bead mempunyai pH optimum yang sama yaitu pada pH 2 dengan jumlah ion logam Cr(VI) teradsorpsi sebesar 56,54 mg/L untuk kitosan bead dan kitosan-silika bead sebesar 59,43 mg/L.

Kata kunci : pH optimum, Cr(VI), Kitosan bead, Kitosan-silika bead

Abstract A study concerning the adsorption of metal ions Cr(VI) by chitosan beads and chitosan-silica bead medium at pH 1-6. The purpose of this research is to determine the optimum pH of adsorption of chitosan beads and chitosan-silica beads to metal ions Cr(VI). This study begins with the identification of infrared spectroscopy the adsorbent functional group is estimated as active adsorption sites. Determination of pH optimum adsorbent for metal ions Cr(VI) performed with interaction chitosan beads and chitosan-silica beads with metal ions Cr(VI) 100 mg/L at pH 1-6 and mixed for 60 minutes. The results of this study indicate that the adsorption of metal ions Cr(VI) by chitosan beads and chitosan-silica beads have the same pH optimum at pH 2 with total metal ions Cr(VI) adsorption was 56.54 mg/L for chitosan beads and chitosan-silica bead at 59.43 mg/L.

Key words: adsorption, Cr(VI), chitosan bead, chitosan-silica bead

PENDAHULUAN

Logam Cr merupakan salah satu jenis logam berat yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun yang tinggi jika Cr berada di dalam air berbentuk ion Cr(VI). Cr(VI) bersifat toksik dan dapat menyebabkan kanker. baku mutu air limbah yang boleh dialirkan ke air permukaan untuk Cr(VI) sebesar 0,05 –1 mg/L dan untuk Cr (total) sebesar 0,1- 2 mg/L .

Berbagai teknik penanggulangan masalah pencemaran Cr(VI) di lingkungan dapat dilakukan dengan cara adsorpsi,

pertukaran ion, dan sistem membran. Dibanding dengan teknik yang lain, adsorpsi dinilai teknik penanggulangan pencemaran Cr(VI) yang paling efektif dan banyak digunakan [2].

Kitosan telah banyak diteliti dan digunakan sebagai adsorben. Kemampuan kitosan untuk mengadsorpsi disebabkan karena adanya sifat-sifat kitosan yang dihubungkan dengan gugus amina dan hidroksil yang terikat, gugus amina dapat terprotonisasi membentuk NH_3^+ dan dalam suasana asam dapat berikatan dengan anion membentuk kompleks, sedangkan pH diatas 4

dapat membentuk kompleks dengan logam berat [3]. Kitosan memiliki ketahanan fisik terhadap asam masih kurang baik [2], oleh karena itu dilakukan modifikasi kitosan dengan penambahan silika agar ketahanan fisik terhadap asam menjadi lebih baik dan kemampuan adsorpsi terhadap logam berat tetap besar.

Pemilihan silika sebagai bahan tambahan untuk modifikasi kitosan karena silika memiliki gugus aktif silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) [4]. Silika juga memiliki sifat tahan terhadap asam [5].

Kitosan dan silika memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi logam berat menurut Sriyanti [6] silika dapat mengadsorpsi ion logam Ni(II) sebesar 0,106 mol/g. Demikian juga dengan kitosan, Rachdiati [7] melakukan penelitian penggunaan kitosan untuk mengadsorpsi logam Cr(VI) dalam air hasil penelitian menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi melalui pertukaran ion dengan adsorpsi maksimal sebesar 9,5 mg/g.

Kemampuan adsorpsi kitosan termodifikasi silika dipengaruhi oleh beberapa faktor salah satunya pH. Pada pH rendah gugus aktif pada kitosan termodifikasi silika akan mengalami protonisasi dan pada pH tinggi akan mengalami deprotonisasi sehingga akan mempengaruhi ikatan antara gugus aktif dengan ion logam Cr(VI). Pada penelitian sebelumnya Xin-jiang Hu [8] melakukan ikatan silang antara kitosan dengan etilendiamin. Kemampuan adsorpsi kitosan-EDTA terhadap ion logam Cr(VI) maksimum tercapai pada pH 2 yaitu sebesar 19,76. Pada penelitian ini akan menentukan pH optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*.

METODE PENELITIAN

Alat

Pada penelitian ini beberapa alat yang digunakan antara lain: Stirrer, shaker, *Gas-sorption surface Analyzer* (GSA), Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) merk Perkin Elmer, Spektrofotometer FTIR, *micro pipet* serta pH meter merk Hanna model

Bahan

Pada penelitian ini menggunakan bahan-bahan kimia antara lain: NaOH, Glutaraldehyd, kitosan serbuk yang diperoleh dari industri udang di daerah Sidoarjo, silika

produksi Merck, asam asetat serta Alkohol 70%,

Prosedur Penelitian

Preparasi dan karakterisasi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*

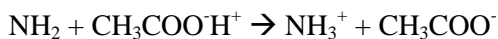
Pembuatan kitosan-silika *bead* dilakukan dengan cara 300 mg kitosan dilarutkan ke dalam asam asetat 2% (v/v) sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga homogen. Selanjutnya dimasukkan silika 600 mg ke dalam larutan kitosan, kemudian distirer hingga homogen. Larutan kitosan-silika dimasukkan ke dalam larutan NaOH 3M yang mengandung etanol dengan rasio 1:1 dengan pipet tetes agar berbentuk *bead*. Kitosan-silika *bead* diperoleh disaring dan didiamkan pada suhu kamar hingga kering. Kitosan-silika *bead* yang telah kering ditambahkan glutaraldehyd 5,5% (v/v) dan didiamkan pada suhu kamar selama 24 jam. Kitosan-silika *bead* yang terbentuk disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Kitosan-silika *bead* yang telah terbentuk di analisis gugus fungsional menggunakan FTIR dan rerata jari-jari pori serta luas permukaan menggunakan GSA. Hal yang sama juga dilakukan dengan kitosan *bead* hanya pada kitosan *bead* tidak ditambahkan silika serbuk.

pH optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*

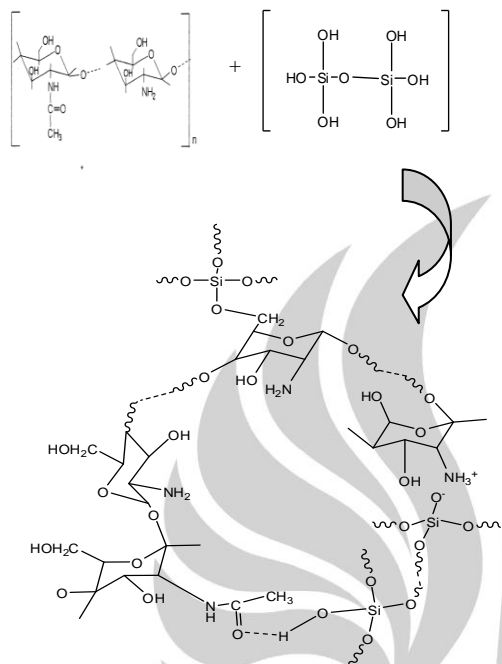
Sebanyak masing-masing 100 mg kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* diinteraksikan dengan 20 mL larutan ion logam Cr(VI) dengan variasi pH medium 1, 2, 3, 4, 5 dan 6. Larutan kemudian di *shaker* dengan kecepatan 100 rpm, setelah itu disaring. Filtrat yang diperoleh diukur dengan SSA untuk menentukan konsentrasi ion logam Cr(VI) sisa. Jumlah ion logam Cr(VI) yang teradsorpsi dihitung dari selisih antara kandungan ion logam Cr(VI) dalam larutan awal dengan konsentrasi ion logam Cr(VI) dalam filtrat yang keduanya diukur menggunakan SSA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini diawali dengan pembuatan kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*. Pembuatan adsorben dilakukan dengan melarutkan kitosan serbuk dengan asam asetat, menurut Eka, Diah [9] reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Larutan kitosan kemudian ditambahkan silika yang bertujuan untuk meningkatkan ketahanan fisik kitosan karena silika memiliki sifat inert dan tahan terhadap kondisi asam [5]. Mekanisme ikatan yang mungkin terjadi antara kitosan silika disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hipotetik Ikatan Antara Silika dengan Kitosan [10].

Kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* yang terbentuk kemudian direndam dengan glutaraldehid 5,5% selama 24 jam. Perendaman dengan glutaraldehid difungsikan sebagai pengikat silang antara kitosan dengan silika. Mekanisme reaksi pembentukan kitosan-silika *bead* dapat ditunjukkan pada Gambar 2.

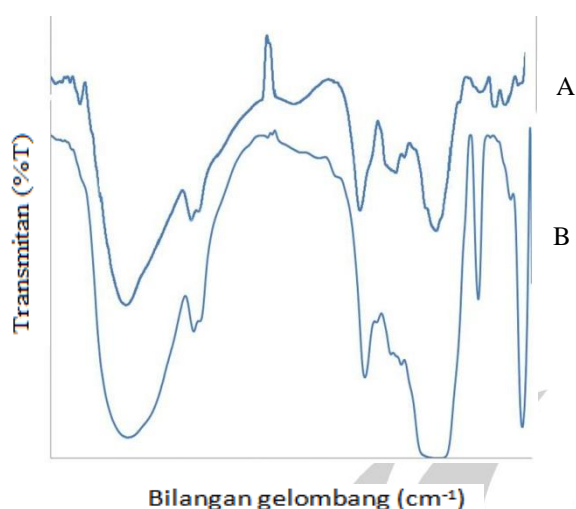


Gambar 2. Reaksi hipotetik antara kitosan-silika *bead* dengan glutaraldehid [10].

Kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* yang dibuat dilakukan karakterisasi gugus fungsional-nya dengan menggunakan spektrofotometer infra merah. Spektra IR yang dihasilkan pada analisa kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* terdapat perbedaan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 yang menunjukkan adanya serapan baru pada kitosan-silika *bead*.

Pada spektra kitosan *bead*, terlihat adanya pita serapan yang lebar pada bilangan gelombang $3428,98 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur -OH, demikian juga pada spektra kitosan-silika *bead* terlihat adanya pita serapan yang lebar pada bilangan gelombang $3428,44 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus fungsional -OH, namun intensitas serapan pada kitosan-silika *bead* lebih besar dibandingkan pada kitosan *bead*. Hal ini dikarenakan adanya penambahan gugus fungsional -OH dari silika.

Analisis gugus fungsional adsorben dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrogram inframerah (a) kitosan *bead* dan (b) kitosan-silika *bead*

Serapan pada bilangan gelombang $1653,53\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur -NH pada kitosan *bead*, demikian juga pada kitosan-silika *bead* yang ditunjukkan pada bilangan gelombang $1651,67\text{ cm}^{-1}$. Pada kitosan-silika *bead* dan kitosan *bead* memiliki pita serapan yang hampir sama hanya pada kitosan-silika *bead* pita serapan sedikit lebih tajam, hal ini karena pengaruh munculnya pita serapan yang lebar dan tajam pada bilangan gelombang $1130,5\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur gugus Si-O dari kitosan-silika *bead* yang memiliki intensitas besar. Gugus fungsional ini diperkuat dengan adanya pita serapan pada daerah $801,44\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk gugus Si-O-Si. Selain itu terdapat juga pita serapan pada $471,03\text{ cm}^{-1}$ pada kitosan-silika *bead* juga menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O.

Hasil analisis kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* dengan GSA disajikan pada tabel 1. Terlihat pada tabel 1 bahwa rerata jari-jari kitosan *bead* tidak dapat terukur. Hal ini dimungkinkan karena pori-pori pada kitosan *bead* terlalu kecil sehingga tidak dapat dilewati oleh gas N_2 , sedangkan rerata jari-jari pori pada kitosan-silika *bead* sebesar $258,328\text{ \AA}$. Rerata jari-jari pori kitosan-silika *bead* yang lebih besar daripada diharapkan dapat lebih banyak mengadsorpsi ion logam Cr(VI) dibandingkan dengan kitosan *bead*.

Tabel 1. Hasil analisis luas permukaan dan porositas adsorben

Adsorben	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Total Pori (cc/g)	Rerata Jari-jari Pori (\AA)
Kitosan-silika <i>bead</i>	35,899	0,350	258,328
Kitosan <i>bead</i>	-	-	-

Data hasil penelitian untuk pH optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* disajikan pada Tabel 2. Data pada tabel 2 menunjukkan kemampuan adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* terhadap ion logam Cr(VI) bertambah dari pH 1 ke pH 2 yaitu untuk kitosan *bead* dari $35,03\text{ mg/L}$ ke $56,54\text{ mg/L}$ sedangkan untuk kitosan-silika *bead* dari $47,31\text{ mg/L}$ ke $59,431\text{ mg/L}$. Seiring bertambahnya pH dari pH 3 - 6 kecenderungan kemampuan adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* menurun.

Tabel 2. Adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* pada berbagai variasi pH medium

Adsorben	pH	Cr(VI) awal (mg/L)	Cr(VI) eq (mg/L)	Cr(VI) terserap (mg/L)	Cr(VI) terserap (%)
Kitosan <i>bead</i>	1	100	64,96	35,03	35,03
	2	100	43,45	56,54	56,54
	3	100	48,23	51,76	51,76
	4	100	85	15	15
	5	100	71,07	28,92	28,92
	6	100	91,66	8,33	8,33
Kitosan-silika <i>bead</i>	1	100	70,38	47,31	47,31
	2	100	34,98	59,43	59,43
	3	100	46,15	30,02	30,02
	4	100	93,79	6,46	6,46
	5	100	93,27	5,32	5,32
	6	100	96,07	3,92	3,92

Pada tabel 2 terlihat kemampuan adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* terhadap logam Cr(VI) optimum terjadi saat

pH 2 yaitu sebesar 56,547 mg/L untuk kitosan *bead* dan 59,431 mg/L untuk kitosan-silika *bead*. Kemampuan adsorpsi kitosan-silika *bead* terhadap ion logam Cr(VI) lebih besar dibandingkan dengan kitosan *bead*. Hal ini karena adanya penambahan silika yang menyebabkan bertambahnya ukuran luas permukaan dan porositas. Berdasarkan data pada Tabel 1 kitosan-silika *bead* mempunyai luas permukaan, volume total pori dan rerata jari-jari pori yang lebih besar sehingga diharapkan dapat mengadsorpsi ion logam Cr(VI) lebih banyak dan menyebabkan kemampuan adsorpsinya lebih baik dibandingkan dengan kitosan *bead*.

Pada kondisi pH 1-6 ion logam Cr(VI) berbentuk anion seperti HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [8]. Kemampuan adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* terhadap ion logam Cr(VI) terjadi karena adanya gugus-gugus fungsional kitosan dan silika. Gugus $-\text{NH}_2$ mengalami protonasi menjadi kation NH_3^+ sehingga dengan ion logam Cr(VI) yang berbentuk anion dapat berikatan secara elektrostatis, selain gugus $-\text{NH}_2$ pada adsorben terdapat juga gugus $-\text{OH}$ yang dapat mengadsorpsi ion logam Cr(VI) dengan cara pertukaran ion.

SIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah rerata jari-jari pori kitosan-silika *bead* lebih besar dari kitosan *bead* yaitu sebesar 258,328 Å dan kemampuan adsorpsi ion logam Cr(VI) optimum oleh kitosan *bead* pada berbagai pH medium terjadi pada pH 2 yaitu sebesar 56,54 %, sedangkan kemampuan adsorpsi ion logam Cr(VI) optimum oleh kitosan-silika *bead* pada berbagai pH medium terjadi pada pH 2 yaitu sebesar 59,43 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Ramadhan, dkk. 2008. Biosorpsi Logam Berat Cr(VI) dengan Menggunakan Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*, *Fakultas Teknik Sipil dan Lingkungan ITB*, 2008: 2-5
- Wan ngah,. Dkk. 2002. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, *Reactive and Functional Polymers*, Vol 50 : 181-190
- Cahyaningrum, S.E., Narsito, Santoso, S.J., Agustini, R. 2008. Adsorption of Zink(II) Metal Ion on Chitosan Bead from Shell Shrimp (*Penaeus monodon*). *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, Vol. 15, No. 2, 90-99.
- Buhani.,*et.al.* 2009. Amino and Mercapto-Silica Hybrid For Cd(II) Adsorption In Aqueous Solution. *Indo. J. Chem.* 9(2), 170-176.
- Amaria, dkk. 2007. Adsorpsi Seng(II) Menggunakan Biomassa *Saccharomyces cerevisiae* yang Diimobilisasi pada Silika Secara Sol Gel, *Akta Kimindo* Vol. 2 No 2 : 63-74
- Sriyanti, dkk. 2005. Sintesis Bahan Hibrida Amino Silika dari Abu Sekam Padi Melalui Proses Sol-Gel. *JKSA*. Vol. VIII. No. 1 :1-10
- Rachdiati, dkk. 2007. Penggunaan Kitosan Untuk Penghilang Cr(VI) Dalam Air. *Metalurgi* vol 22, No 2.33-40
- Xin-Jiang Hu, dkk. 2010. Adsorption of Chromium (VI) by Ethylenediamine-Modified Cross-Linked Magnetic Chitosan Resin: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials. RRC.* 185 :306-314
- Eka, Diah dan Edi, Sari. 2006. Adsorpsi Ion Logam Zn(II) Oleh Kitosan dan Kitosan Bead Dari kitin cangkang udang windu. *Prosiding seminar kimia nasional 2006*.
- Silva, Grazille. 2011. Chitosan/Siloxane Hybrid Polymer: Synthesis, Characterization and Performance as a Support for Immobilizing Enzyme. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 8: 1407-1417