

## PENENTUAN KONSTANTA LAJU ADSORPSI ION LOGAM Cd(II) PADA KITOSAN BEAD DAN KITOSAN-SILIKA BEAD

### DETERMINATION OF ADSORPTION RATE CONSTANT OF Cd(II) METAL ION ON CHITOSAN BEAD AND CHITOSAN-SILICA BEAD

Rifa Atul Mahmudah\* dan Sari Edi Cahyaningrum  
Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Negeri Surabaya

Koresponden : \*e-mail : rifa\_helmy@yahoo.com

**Abstrak.** Telah dibuat dua macam adsorben yaitu kitosan bead dan kitosan-silika bead yang digunakan untuk adsorpsi ion logam Cd(II). Parameter adsorpsi yang dipelajari mengenai penentuan konstanta laju adsorpsi pada kedua adsorben. Model kinetika adsorpsi yang digunakan untuk menentukan laju adsorpsi adalah orde satu mendekati kesetimbangan, pseudo first-order, dan pseudo second-order. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cd(II) mencapai kesetimbangan pada waktu interaksi 75 menit oleh kitosan bead dan 45 menit oleh kitosan-silika bead. Model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk keduanya yaitu pseudo second-order dengan konstanta laju adsorpsi sebesar 10801,447 g/mol.min untuk kitosan bead dan 3625,625 g/mol.min untuk kitosan-silika bead.

**Kata kunci:** adsorpsi, Cd(II), Kitosan bead, Kitosan-silika bead

**Abstract.** Two types of chitosan have been made, chitosan bead and chitosan-silica bead that used for the adsorption of Cd(II) metal ion. Adsorption parameters were studied concerning the determination of the adsorption rate constant on both the adsorbent. The adsorption kinetics Model is used to determine the rate of adsorption is the order of the one nearing equilibrium, pseudo first-order and pseudo second-order. The results showed that the metal ion adsorption of Cd (II) reaches equilibrium at the 75 minute interaction by chitosan bead and 45 minutes by chitosan-silica bead. Adsorption kinetics Model that is suitable for both the pseudo second-order rate constants with the adsorption of 10801,447 g/mol. min to chitosan bead and 3625,625 g/mol. min to chitosan-silica bead.

**Key words:** adsorption, Cd(II), chitosan bead, chitosan-silica bead

#### PENDAHULUAN

Logam berat non essensial adalah logam yang keberadaannya dalam tubuh belum diketahui manfaatnya dan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb dan Cr. Kadmium (Cd) adalah salah satu logam berat yang jumlahnya relatif kecil, tetapi dapat meningkat jumlahnya dalam lingkungan karena proses pembuangan sampah industri [1].

Metode pengambilan logam berat yang telah banyak diterapkan adalah adsorpsi karena dinili mudah dilakukan dan ekonomis. Adsorpsi dapat dilakukan menggunakan berbagai macam adsorben salah satunya adalah kitosan [2].

Kitosan dapat disintesis menjadi kitosan bead yang tidak larut dalam asam. Penambahan asam asetat dalam kitosan pada proses pembuatan silika. Hal ini dikarenakan mudahnya silika diproduksi dan sifat permukaan yang dapat dengan mudah dimodifikasi [5]. Silika merupakan padatan

kitosan bead menyebabkan gugus  $-NH_2$  memiliki afinitas yang lebih tinggi dibanding kitosan. Afinitas yang dimiliki kitosan bead menyebabkan meningkatnya kemampuan dalam mengadsorpsi logam berat. Kemampuan adsorpsi kitosan bead dapat ditingkatkan dengan mengikat silangkan kitosan bead dengan glutaraldehid [3]. Hasil penelitian Cahyaningrum [4] menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi ion logam Zn(II) pada kitosan bead lebih besar dari kitosan serbuk, namun kitosan bead mempunyai kelemahan yaitu tidak tahan terhadap asam, sehingga mudah rapuh.

Upaya peningkatan stabilitas kitosan bead dalam asam dapat dilakukan melalui modifikasi dengan adsorben yang tahan terhadap asam yaitu

pendukung yang ideal karena stabil pada kondisi asam, memiliki situs aktif berupa gugus silanol ( $\equiv Si-OH$ ) dan siloksan ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ ) serta memiliki

daya tahan tinggi terhadap panas [6]. Menurut Gandhi [7] kapasitas adsorpsi ion logam Cu(II) dan Pb(II) pada kitosan-silika *bead* lebih besar daripada kitosan *bead*.

Salah satu parameter dalam optimalisasi adsorpsi ion logam Cd(II) pada kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* adalah waktu interaksi. Waktu interaksi dapat digunakan untuk menentukan konstanta laju adsorpsi melalui model kinetika. Ada tiga model kinetika yang dapat digunakan untuk menentukan konstanta laju, yaitu orde satu mendekati kesetimbangan [8], *pseudo first-order* [9], dan *pseudo second-order* [10]. Model kinetika digunakan untuk mengetahui laju adsorpsi ion logam Cd(II) pada kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*.

## METODE PENELITIAN

### Alat

Beberapa alat yang digunakan antara lain: Stirrer, shaker, pH meter merk Hanna Instrument model 96107, AAnalyst 100 AAS Perkin Elmer, Spektrofotometer FTIR Perkin Elmer, NOVA 1200e *Surface Area Analyser* (SAA) Quantachrome.

### Bahan

Pada penelitian ini digunakan metode eksperimen dengan bahan-bahan kimia yang diperoleh di pasaran komersial dengan kemurnian p.a antara lain: asam asetat, NaOH, Glutaraldehid. Alkohol 70%, kitosan serbuk yang diperoleh dari industri udang di daerah Sidoarjo, silika 200 mesh produksi Merck.

### Prosedur Penelitian

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

Kitosan *bead* dibuat dengan menggunakan metode Cahyaningrum [4]. Preparasi kitosan-silika *bead* melalui proses pelarutan kitosan serbuk terlebih dahulu kedalam asam asetat 2% sambil diaduk hingga homogen dan terbentuk larutan kitosan. Larutan kitosan kemudian ditambahkan silika (1:2) (v/b) dan diaduk hingga homogen.

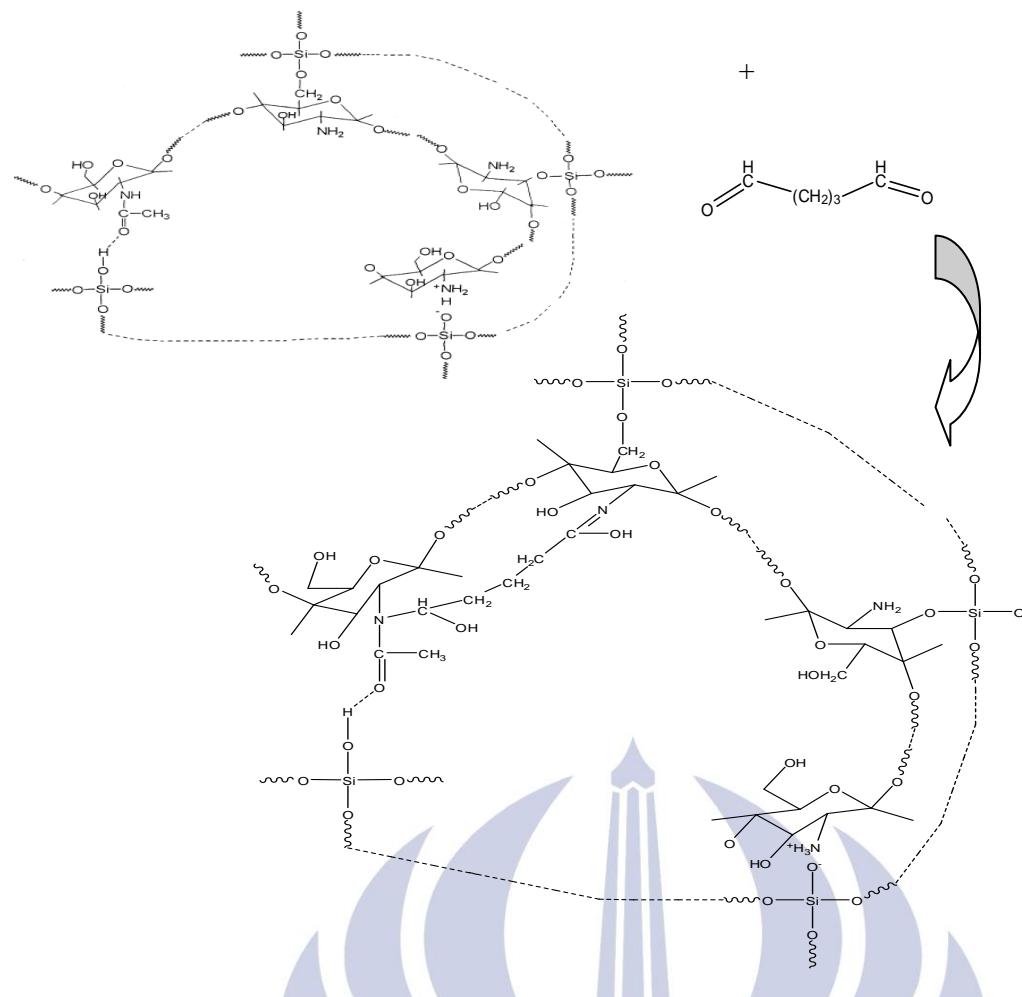
Pembuatan kitosan-silika *bead* dilakukan dengan meneteskan larutan kitosan-silika ke dalam larutan NaOH 2M yang mengandung etanol dengan rasio 1:1 (v/v). Kitosan-silika *bead* yang diperoleh dibiarkan pada suhu kamar, selanjutnya ditambahkan glutaraldehid 5,5% dan biarkan kembali pada suhu kamar selama 24 jam. Proses selanjutnya dilakukan penyaringan dan pencucian hingga netral. Adsorben yang telah terbentuk di analisis gugus fungsional menggunakan FTIR dan rerata jari-jari pori menggunakan GSA

#### Adsorpsi Cd(II) pada kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*

Sebanyak masing-masing 100 mg kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* diinteraksikan dengan 20 mL larutan ion logam Cd(II) dengan variasi waktu interaksi 10, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit. Larutan kemudian di *shaker* dengan kecepatan 150 rpm, setelah itu disaring. Filtrat yang diperoleh diukur dengan SSA untuk menentukan konsentrasi ion logam Cd(II) sisa. Jumlah ion logam Cd(II) yang teradsorpsi dihitung dari selisih antara kandungan ion logam Cd(II) dalam larutan awal dengan konsentrasi ion logam Cd(II) dalam filtrat yang keduanya diukur menggunakan SSA.

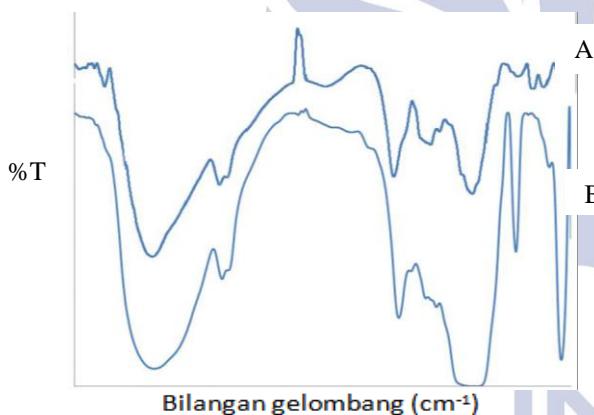
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini didapatkan hasil melalui pengamatan sifat fisik bahwa struktur dari kitosan-silika *bead* lebih bagus dibandingkan kitosan *bead*. Hal ini dikarenakan pengaruh penambahan silika pada kitosan-silika *bead*. Silika merupakan padatan pendukung yang stabil pada kondisi asam dan *non swelling* [6]. Penelitian Gandhi [7] menjelaskan bahwa adanya penambahan silika pada kitosan *bead* membentuk kitosan-silika *bead* dapat mempertahankan bentuk fisik sehingga adsorben yang dihasilkan lebih stabil dan teratur dibandingkan kitosan *bead*. Mekanisme Reaksi pembentukan kitosan-silika *bead* dapat ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi hipotetik antara kitosan-silika *bead* dengan glutaraldehid [3,11]

Analisis gugus fungsional adsorben dengan FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra inframerah (a) Kitosan *bead* dan (b) kitosan-silika *bead*

Pada spektra kitosan *bead*, terlihat adanya pita lebar pada serapan bilangan gelombang  $3428,98\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur -OH, demikian juga pada spektra kitosan-silika *bead* terlihat adanya pita lebar pada serapan bilangan gelombang  $3428,44\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan gugus fungsional -OH,

namun intensitas vibrasi ulur -OH pada kitosan *bead* lebih kecil dibandingkan pada kitosan-silika *bead*. Hal ini dikarenakan adanya penambahan gugus fungsional -OH dari silika pada kitosan-silika *bead* yang bermuatan negatif dan berinteraksi secara elektrostatik sehingga dapat memperbesar intensitas pada gugus fungsional -OH.

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  $1651,67\text{ cm}^{-1}$ , namun intensitas vibrasi ulur -NH pada kitosan *bead* lebih kecil dibandingkan pada kitosan-silika *bead*. Selain itu, vibrasi ulur -NH pada kitosan *bead* diperkuat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang  $3778,11\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini dikarenakan adanya pengaruh penambahan silika pada kitosan-silika *bead* yang berinteraksi secara elektrostatik sehingga membuat gugus fungsional -NH pada kitosan terselubungi oleh gugus fungsional -OH pada silika.

Silika pada adsorben kitosan-silika *bead* ditunjukkan dengan adanya serapan pada bilangan gelombang  $1130,50\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi

ulur tak simetris gugus Si–O–Si. Gugus fungsional ini diperkuat dengan adanya pita serapan pada daerah  $801,44\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi tekuk gugus Si–O–Si. Serapan pada  $471,03\text{ cm}^{-1}$  pada kitosan-silika *bead* juga menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si–O.

Hasil analisis SAA menunjukkan 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  $\text{N}_2$ , 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 kitosan *bead* diharapkan dapat lebih banyak mengadsorpsi ion logam Cd(II) dibandingkan dengan kitosan *bead*.

Hasil penelitian untuk adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* dengan ion logam Cd(II) pada berbagai waktu interaksi ditunjukkan pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* pada berbagai waktu interaksi

Adsorben	Waktu (menit)	Cd awal (mg/L)	Cd eq (mg/L)	Cd terserap (mg/L)	Cd terserap (mg/g)	Cd terserap $\times 10^{-5}$ (mol/g)
<b>Kitosan bead</b>	10	100	90,745	9,255	1,879	1,670
	30	100	86,118	13,882	2,818	2,510
	45	100	83,547	16,453	3,340	2,970
	60	100	80,891	19,109	3,879	3,450
	75	100	79,691	20,309	4,123	3,670
	90	100	79,777	20,223	4,105	3,652
<b>Kitosan-silika bead</b>	10	100	71,053	28,947	9,263	8,240
	30	100	65,096	34,903	11,169	9,940
	45	100	63,251	36,749	11,761	10,463
	60	100	63,253	36,747	11,759	10,460
	75	100	63,253	36,747	11,759	10,460
	90	100	63,254	36,743	11,757	10,459

Tabel 1 menunjukkan adanya pengaruh waktu interaksi terhadap daya adsorpsi ion logam Cd(II) pada kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*. Adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* selama waktu interaksi 10 sampai 75 menit terus mengalami peningkatan. Setelah 75 menit waktu interaksi, adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* cenderung konstan dan proses adsorpsi diperkirakan telah mencapai kesetimbangan, sehingga penambahan waktu interaksi tidak memberikan pengaruh terhadap proses adsorpsi.

Pada kitosan-silika *bead*, adsorpsi ion logam Cd(II) selama waktu interaksi 10 sampai 45 menit terus mengalami peningkatan. Setelah 45 menit waktu interaksi, adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* cenderung konstan dan proses adsorpsi diperkirakan telah mencapai kesetimbangan sehingga penambahan waktu interaksi tidak memberikan pengaruh terhadap

proses adsorpsi. Saat mencapai kondisi kesetimbangan, situs aktif kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* diperkirakan sudah jenuh oleh ion logam Cd(II) sehingga kurang dapat menyerap ion logam Cd(II) lagi.

Saat kondisi kesetimbangan, kitosan *bead* mampu mengadsorpsi ion logam Cd(II) sebesar  $3,670 \times 10^{-5}$  mol/g, sedangkan kitosan-silika *bead* mampu mengadsorpsi ion logam Cd(II) sebesar  $10,463 \times 10^{-5}$  mol/g. Kitosan-silika *bead* mampu mengadsorpsi ion logam Cd(II) lebih besar dibandingkan dengan kitosan *bead*. Hal ini dikarenakan adanya penambahan silika pada kitosan-silika *bead* yang dapat menyebabkan bertambahnya ukuran rerata jari-jari pori.

Data pada tabel 1 selanjutnya di analisis dengan menggunakan persamaan kinetika adsorpsi untuk menentukan konstanta laju adsorpsi menggunakan 3 model kinetika adsorpsi yaitu:

Orde satu mendekati kesetimbangan:

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_A} = K_s \frac{t}{C_A} + Q \quad (1)$$

dengan  $C_A$  merupakan jumlah logam teradsorpsi saat kesetimbangan (mol/L),  $C_0$  merupakan jumlah logam awal (mol/L),  $Q$  merupakan konstanta laju adsorpsi-desorpsi dan  $K_s$  merupakan konstanta laju adsorpsi orde satu mencapai kesetimbangan ( $\text{min}^{-1}$ ).

*Pseudo first-order:*

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

dengan  $q_e$  merupakan jumlah logam teradsorpsi saat kesetimbangan (mol/g),  $q_t$  merupakan jumlah logam

teradsorpsi saat  $t$  (mol/g) dan  $k_1$  merupakan konstanta laju adsorpsi *pseudo first-order* ( $\text{min}^{-1}$ ).

*Pseudo second-order:*

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

dengan  $q_e$  merupakan jumlah logam teradsorpsi saat kesetimbangan (mol/g),  $q_t$  merupakan jumlah logam teradsorpsi saat  $t$  (mol/g),  $k_2$  merupakan konstanta laju adsorpsi *pseudo second-order* (g/mol.min) dan  $h$  merupakan laju spesifik adsorpsi (mol/g.min).

Hasil perhitungan konstanta laju adsorpsi secara lengkap dapat dilihat pada tabel 2 berikut.

Tabel 2. Nilai konstanta adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* pada masing-masing model kinetika

Adsorben	Orde satu mencapai kesetimbang			<i>Pseudo first-order</i>		<i>Pseudo second-order</i>			Model Kinetika
	$k_s$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q$	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ (g/mol. min)	$h \times 10^{-5}$ (mol/g. min)	$R^2$	
Kitosan <i>bead</i>	0,001	120,1	0,928	0,006	0,007	10801,447	2,214	0,989	
Kitosan-silika <i>bead</i>	0,001	604,3	0,651	0,071	0,662	3625,625	4,250	0,999	

Keterangan:  $k$  = konstanta adsorpsi pada masing-masing model kinetika,  $Q$  = konstanta kesetimbangan adsorpsi-desorpsi,  $R^2$  = derajat linieritas,  $h$  = laju spesifik adsorpsi

Data tabel 2 dapat dilihat nilai  $R^2$  pada masing-masing model kinetika. Pada kitosan *bead* nilai  $R^2$  untuk model kinetika orde satu mendekati kesetimbangan adalah 0,928; *pseudo first-order* adalah 0,007 dan *pseudo second-order* adalah 0,989; sedangkan pada kitosan-silika *bead* nilai  $R^2$  untuk model kinetika orde satu mendekati kesetimbangan adalah 0,651; *pseudo first-order* adalah 0,662 dan *pseudo second-order* adalah 0,999. Nilai  $R^2$  paling besar terletak pada model kinetika *pseudo second-order* dengan nilai  $R^2$  untuk kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* masing-masing sebesar 0,989 dan 0,999. Berdasarkan harga  $R^2$  tersebut dapat diartikan bahwa model kinetika yang sesuai untuk menggambarkan adsorpsi kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* terhadap ion logam Cd(II) adalah model kinetika *Pseudo second-order*. Model kinetika ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi baik adsorben maupun adsorbat saling mempengaruhi kinetika adsorpsi. Hal ini diperkirakan aktifnya

semua gugus fungsional yang digunakan selama proses adsorpsi sehingga baik adsorbat maupun adsorben saling mempengaruhi kinetika adsorpsi.

Berdasarkan model kinetika *pseudo second-order* diperoleh harga konstanta laju adsorpsi untuk kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* berturut-turut sebesar 10801,447 g/mol.min dan 3625,625 g/mol.min. Harga konstanta laju adsorpsi untuk kitosan *bead* lebih besar daripada konstanta laju adsorpsi kitosan-silika *bead*, hal ini menunjukkan bahwa laju adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* lebih cepat dibandingkan dengan kitosan-silika *bead*. Berdasarkan hasil analisis SAA, rerata jari-jari pori kitosan-silika *bead* lebih besar daripada kitosan *bead*, sehingga pada saat interaksi dengan ion logam Cd(II) diperkirakan adsorbat yang pada kitosan-silika *bead* mudah terlepas kembali yang menyebabkan laju adsorpsi pada kitosan-silika *bead* lebih kecil dibandingkan kitosan *bead*.

## SIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah Adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* mencapai kesetimbangan pada waktu interaksi 75 menit dengan konstanta laju adsorpsi untuk kitosan *bead* sebesar 10801,447 g/mol.min dan kitosan-silika *bead* pada waktu interaksi 45 menit sebesar 3625,625 g/mol.min.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Putra, J.A. 2006. *Bioremoval, Metode Alternatif Untuk Menanggulangi Pencemaran Logam Berat.* [http://www.chem-is-try.org/artikel\\_kimia/b\\_i\\_o\\_k\\_i\\_m\\_i\\_a/bioremoval\\_metode\\_alternatif\\_untuk\\_menanggulangi\\_pencemaran\\_logam\\_berat/](http://www.chem-is-try.org/artikel_kimia/b_i_o_k_i_m_i_a/bioremoval_metode_alternatif_untuk_menanggulangi_pencemaran_logam_berat/). Diakses tanggal 05 Desember 2011.
2. Kaban, Jamaran. 2009. Modifikasi Kimia Dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan. *Prosiding Seminar Hasil Fakultas MIPA, Universitas Sumatera Utara.*
3. Basuki, R.B., Sanjaya, IGM. 2009. Sintesis Ikat Silang Kitosan dengan Glutaraldehid serta Identifikasi Gugus Fungsi dan Derajat Deasetilasinya. *Jurnal Ilmu Dasar.* Vol. 10, No. I, 93-101.
4. 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.
5. Nuryono. 2004. Pengaruh Konsentrasi NaOH pada Peleburan Abu Sekam Padi Cara Basah. *Prosiding Seminar Hasil Penelitian MIPA, Semarang*
6. Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S. 2009. Amino and Mercapto-silica Hybrid for Cd(II) Adsorption in Aqueous Solution. *Indo. J. Chem.* 9 (2). 170 -176.
7. Gandhi, M. R., Meenakshi, S. 2011. Preparation and Characterization of Silica Gel/Chitosan Composite for The Removal of Cu(II) and Pb(II). In: *International Journal of Biological Macromolecules.* 1-8
8. Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, A., Rahmanto, W.H., 2007. Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent for Ni(II). *Surface Science.* 04.163.
9. Cahyaningrum, S.E., Narsito, Santoso, S.J., Agustini, R. 2010. Adsorption of Mg(II) Ion from Aqueous Solution on Chitosan Beads and Chitosan Powder. *Journal of Coastal Development.* Vol. 13. No. 3: 179-184.
10. Beige, M. S., Vida, M., Mousavi, S. M. P. 2009. Batch Equilibrium and Kinetics Studies of Cd(II) Ion Removal from Aqueous Solution Using Porous Chitosan Hydrogel Beads. *Iran: Journal Chem. Chem. Eng.* Vol. 28. No. 3: 81-89.
11. Rashidova, S. Sh., Shakarova, D. Sh., Ruzimuradov, O. N., Satubaldieva, D. T., Zalyalieva, S. V., Shpigun, O. A., Varlamov, V. P., Kabulov, V. P. 2004. Bionanocompositional Chitosan-silica Sorbent for Liquid Chromatography. *Uzbekistan: Journal of Chromatography B.* 800. 49-53.