PENENTUAN pH OPTIMUM DAN KAPASITAS ADSORPSI ION LOGAM Ni(II) OLEH KOMPOSIT KITOSAN-ALUMINA

DETERMINATION OF OPTIMUM pH AND ADSORPTION CAPACITY OF Ni(II) METAL ION BY CHITOSAN-ALUMINA COMPOSITE

Elok Farda * dan Dina Kartika Maharani
Jurusan Department of Chemistry, Universitas Negeri Surabaya
Jl. Ketintang Surabaya(60231)telp.031-8298761

Email: fardaelok@gmail.com

Abstrak. *Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pH optimum dan mempelajari kapasitas adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina. Penentuan pH optimum dilakukan dengan menginteraksikan 20 mL adsorbat dengan 0.1 gram adsorben pada variasi pH medium 3, 4, 5, 6 dan 7. Kapasitas adsorpsi ditentukan dengan memvariasi konsentrasi adsorbat ion logam Ni(II) pada 10, 40, 80, 100, 300, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1600 dan 1800 mg/L pada pH optimum. Nilai pH optimum adsorpsi dihasilkan pada pH 5 dengan daya adorpsi sebesar 30.275 %. Kapasitas adsorpsi komposit kitosan-alumina yang diperoleh menggunakan isotherm Langmuir sebesar 7.018x10^{-4} mol/g dan isotherm Freundlich sebesar 78.126x10^{-4} mol/g.*
Kata Kunci: *komposit kitosan-alumina, kapasitas adsorpsi.*

Abstract. *The aim of this experiment were to know optimum pH and to study adsorption capacity of Ni(II) metal ion by chitosan-alumina composite. Determination of optimum pH was did to interact 20 mL adsorbate with 0.1 gram adsorbent at variation of medium pH 3, 4, 5, 6 and 7. The adsosrption capacity was determined by various concentration of adsorbate Ni(II) metal ion 10, 40, 80, 100, 300, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1600 and 1800 mg/L at Optimum pH. The result of optimum pH was pH 5 with adsorption value 30.275 %. The adsorption capacity of chitosan-alumina composite was 7.018x10^{-4} mol/g by Langmuir isotherm and 78.126x10^{-4} mol/g by Freundlich isotherm.*
Keywords: *chitosan-alumina composite, adsorption capacity.*

PENDAHULUAN

Industri pelapisan logam (*electroplating*), industri keramik dan industri baterai merupakan industri yang menghasilkan limbah logam berat, termasuk nikel yang dapat mengganggu sistem perairan. Limbah nikel dapat mencemari lingkungan karena sifatnya yang toksik. Pada konsentrasi yang melebihi ambang batas, nikel dapat meningkatkan sel darah merah, menyebabkan dermatitis dan mengganggu fungsi ginjal (meningkatkan protein dalam urin) [1]. Oleh karena itu, pemerintah menetapkan Baku Mutu air limbah yang mengandung nikel bagi kawasan industri berdasarkan Per Men LH Nomor 3 Tahun 2010 dengan kadar maksimum sebesar 0.5 mg/L [2].

Beberapa upaya pengolahan limbah nikel yang telah dilakukan adalah metode koagulasi dan flokulasi [3], fitoremediasi [4], adsorpsi dengan zeolit [5] dan adsorpsi dengan karbon aktif [6]. Dari beberapa metode di atas, salah satu metode pengolahan limbah yang mudah dan ramah lingkungan adalah metode adsorpsi. Adsorben yang banyak dikembangkan saat ini adalah adsorben alami seperti kitosan.

Kitosan adalah polisakarida yang banyak terdapat di alam setelah selulosa dan ditemukan pada hewan *crustacea* termasuk kepiting. Kepiting bakau memiliki banyak fungsi, selain dagingnya yang dapat dimakan, kulit kepiting juga dapat dimanfaatkan karena mengandung kitin yaitu sekitar 18.70-32.20% [7].

Kitosan telah dimanfaatkan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar krom dalam air dengan kapasitas adsorpsi sebesar 9.1–9.5 mg/g [8]. Kitosan dapat berfungsi mengikat logam karena memiliki gugus NH_2 dan OH yang bersifat reaktif. Jika situs aktif bertambah, maka diharapkan kemampuan kitosan untuk mengikat ion logam juga semakin besar. Salah satu metode yang digunakan untuk memperbanyak situs aktif kitosan adalah metode impregnasi. Impregnasi merupakan salah satu bentuk dari modifikasi dengan menambahkan gugus fungsional atau situs aktif pada material padat. Kitosan dapat dimodifikasi dengan alumina dan

dapat mengadsorpsi ion logam Cd(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 15.35±0.05 mg/g [9].

Alumina atau Al_2O_3 memiliki muatan permukaan yang berbeda di dalam air. Alumina merupakan oksida logam yang memiliki nilai PZNC (*Point of Zero net Charge*) atau PZC (*Point of Zero Charge*) sebesar 6.47 - 6.87 [10], dimana pada pH PZC permukaan alumina adalah netral (Al-OH) dan muatannya nol. Pada pH tersebut sebagian besar permukaan alumina adalah netral (Al-OH) dan muatannya nol. Gugus hidroksil pada alumina dapat mengalami protonasi menjadi $Al\text{-}OH_2^+$ pada pH <6.47, sedangkan pada pH >6.47 sebagian besar muatan permukaan alumina menjadi negatif $Al\text{-}O^-$. namun pada pH sedikit <6.47 alumina sudah mulai mengalami deprotonasi membentuk $Al\text{-}O^-$ dan mengalami peningkatan jumlah terdeprotonasi hingga pH basa.

Berdasarkan pemaparan di atas, diperkirakan alumina dapat menjerap ion logam Ni(II) mulai pada pH 6 hingga pH basa, yaitu pada kondisi muatan permukaan negatif $Al\text{-}O^-$. Pada kondisi tersebut $Al\text{-}O^-$ dapat berinteraksi elektrostatik dengan ion logam Ni(II).

Proses adsorpsi salah satunya dipengaruhi oleh pH sistem. Spesiasi logam nikel dalam air berada dalam bentuk Ni(II) yaitu pada pH <8, di atas pH 8 nikel berbentuk senyawa lain [11]. Sementara itu, pada pH asam gugus amina kitosan mengalami protonasi membentuk NH_3^+ sehingga dapat mengalami pertukaran kation dengan ion logam Ni(II). Lebih lanjut, alumina memiliki spesies negatif $Al\text{-}O^-$ di dalam air yang dapat digunakan untuk menjerap ion logam Ni(II) yaitu mulai pada pH 6.

Berdasarkan pemaparan di atas, maka perlu dilakukan upaya modifikasi kitosan dengan menambahkan alumina untuk mengadsorpsi ion logam Ni(II) dan perlu dilakukan evaluasi dengan mempelajari pengaruh pH medium adsorpsi serta kapasitas adsorpsi dengan berbagai variasi konsentrasi adsorbat.

METODE

Alat

Beberapa alat yang digunakan antara lain: Satu set alat refluks, *Hot plate stirrer*, Pengaduk magnet, Cawan porselen, Alat penggerus (mortar), Kaca arloji, Cawan petri, Termometer air raksa, Neraca analitis, Blender, Pencuci ultrasonik, Oven, Ayakan 100 mesh , *Autoclave, Incubator-shaker*, *Transform Infra-Red Spectrophotometer* (FTIR) (Perkin Elmer *Spectrum Version* 10.03.06), analyze 100 *Atomic Absorption Spectrometer* (Perkin Elmer).

Bahan

Pada penelitian ini digunakan beberapa bahan antara lain: kitosan dari limbah cangkang kepiting spesies *Scylla sp.* dengan DD 71.33 %, NaOH p.a (Merck), HCl p.a (Merck), Al_2O_3 anhidrat, $(COOH)_2.2H_2O$ p.a dan $NiSO_4.6H_2O$.

PROSEDUR PENELITIAN

Pembuatan komposit kitosan-alumina

Kitosan dilarutkan dengan asam oksalat 10% pada perbandingan (b : v) 1 : 20 secara perlahan menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu 55^0C hingga terbentuk gel. Gel kitosan yang terbentuk dicampur dengan 50 mL akuades ke dalam gelas kimia 250 mL sambil dipanaskan pada suhu 40-50 °C, kemudian ditambahkan 25 g alumina secara perlahan dan diaduk. Setelah alumina larut, campuran tersebut didekantasi, disaring dan endapannya dilarutkan dengan 125 mL NaOH 0.1M dan diaduk selama 30 menit. Larutan didekantasi, disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral. Endapan dikeringkan dalam oven pada 55 °C selama 4 jam. Adsorben yang sudah kering kemudian dimasukkan ke dalam desikator dan ditimbang hingga berat konstan.

Karakterisasi kitosan dan komposit kitosan-alumina

Kitosan dan komposit kitosan-alumina dikarakterisasi untuk mengetahui gugus fungsional dengan menggunakan spektrofotometer FTIR.

Optimasi pH adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina

Proses adsorpsi dilakukan dengan menginteraksikan 0.1 gram adsorben dengan 20 mL larutan Ni(II) 100 ppm diatur pada pH medium (3, 4, 5, 6 dan 7) dengan penambahan buffer sitrat. Adsorpsi dilakukan menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 200 rpm selama 30 menit. Filtrat yang diperoleh diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer AAS untuk mengetahui konsentrasi Ni(II) sisa.

Adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai konsentrasi adsorbat

Pada tahap ini larutan Ni(II) pada berbagai konsentrasi (10, 20, 40, 80, 100, 300, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1600 dan 1800 mg/L) sebanyak 20 mL diatur pada pH optimum dari penelitian sebelumnya dengan penambahan buffer sitrat kemudian diinteraksikan dengan 0.1 gram adsorben. Adsorpsi dilakukan menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 200 rpm selama 30 menit. Filtrat yang diperoleh diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer SSA untuk mengetahui konsentrasi ion logam Ni(II) sisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

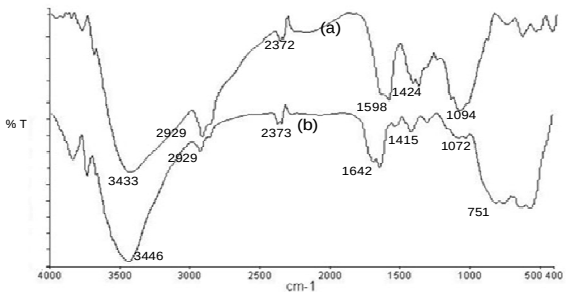
Pembuatan komposit kitosan-alumina

Tahap awal yang dilakukan pada pembuatan komposit kitosan-alumina adalah melarutkan kitosan dengan menambahkan asam oksalat 10% pada perbandingan (b : v) 1 : 20 dan diaduk pada temperatur 55^0C. Asam oksalat berfungsi sebagai pelarut dan ditandai dengan terbentuknya gel berwarna kuning kecoklatan setelah dilakukan pengadukan selama 20 menit dan gel semakin stabil setelah dilakukan pendinginan. Proses pembentukan gel kitosan dengan asam oksalat terjadi dimana asam oksalat berada dalam bentuk ion monovalen yang cenderung berinteraksi ionik dengan kitosan tetapi tidak bertindak sebagai jembatan ion [12].

Tahap pembuatan komposit kitosan-alumina dilakukan dengan mencampurkan alumina yang ke dalam gel kitosan dengan perbandingan 1:1.6 pada temperatur 40-50^0C. Akuades ditambahkan terlebih dahulu sebelum alumina dicampurkan dengan kitosan oksalat dengan tujuan untuk memudahkan tercampurnya alumina. Komposit kitosan-alumina terbentuk ditandai dengan tercampurnya alumina pada kitosan-oksalat yang menghasilkan warna putih kekuningan setelah dilakukan pengadukan selama 90 menit.

Karakterisasi kitosan dan komposit kitosan-alumina

Berdasarkan analisa menggunakan spektrofotometer FTIR pada komposit kitosan-alumina dihasilkan data serapan spektra vibrasi gugus fungsional sesuai pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil spektra FTIR (a) kitosan dan (b) komposit kitosan alumina

Berdasarkan hasil spektra komposit kitosan-alumina terdapat penambahan gugus Al-O pada frekuensi 751 cm^{-1}, hal tersebut menunjukkan bahwa Al-O telah berhasil diimpregnasikan ke kitosan dan telah terbentuk komposit kitosan-alumina. Frekuensi yang diamati pada 1000-500 cm^{-1} merupakan karakteristik vibrasi aluminium oksida [13]. Selain itu, terdapat pula pergeseran frekuensi vibrasi tekuk gugus C=O, hal tersebut dapat dikarenakan adanya asam oksalat pada komposit kitosan-alumina. Hal ini dapat didukung dengan bergesernya vibrasi tekuk C-O dari frekuensi 1094 cm^{-1} menjadi 1073 cm^{-1}.

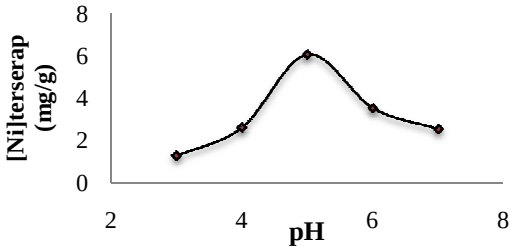
Tabel 1. Perbedaan frekuensi spektra (a) kitosan dan (b) komposit kitosan-alumina pada spektrofotometer FTIR

Vibrasi gugus fungsional	Frekuensi vibrasi (a) (cm^{-1})	Frekuensi vibrasi (b) (cm^{-1})
Ulur Al-O	-	751
Tekuk C-O	1094	1072
Tekuk C-H	1424	1415, 1303
Tekuk N-H amina	1598	1642
Tekuk C=O	1650	1686
Ulur C-H	2924	2929
Ulur O-H	3433	3446

Perubahan spektra FTIR antara kitosan dan komposit kitosan-alumina dapat dipengaruhi oleh penambahan alumina. Hal tersebut dapat dibuktikan dengan adanya pergeseran pada vibrasi ulur O-H dari frekuensi 3433 cm^{-1} menjadi 3466 cm^{-1} yang disebabkan adanya ikatan hidrogen dengan gugus Al-O pada alumina.

Optimasi pH adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina

Adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai pH medium disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai pH medium

Berdasarkan pada Gambar 2 terlihat bahwa adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina mencapai titik optimum pada pH 5 dengan daya adsorpsi sebesar 6.051 mg/g. Kemampuan adsorben komposit kitosan-alumina untuk menyerap ion logam Ni(II) dapat dijelaskan bahwa pada pH 5 ion logam Ni(II) berada dalam spesies Ni(II), sementara itu konsentrasi ion H^+ berkurang menyebabkan gugus amina pada kitosan berada dalam bentuk NH_3^+ dan NH_2. Gugus amina yang terprotonasi menjadi NH_3^+ mengalami pertukaran kation dengan ion logam Ni(II) seperti pada persamaan 2, sedangkan gugus amina dalam bentuk NH_2 berinteraksi dengan ion logam Ni(II) membentuk kompleks NH_2Ni^{2+} seperti pada persamaan 1.

$$R\text{-}NH_2 + Ni^{2+} \rightarrow R\text{-}NH_2Ni^{2+} \quad (1)$$

$$R\text{-}NH_3^+ + Ni^{2+} \rightarrow R\text{-}NH_2Ni^{2+} + H^+ \quad (2)$$

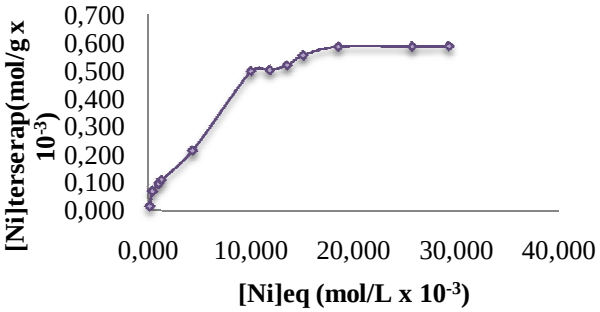
Pada pH 5 sebagian kecil permukaan alumina memiliki muatan negatif $Al\text{-}O^-$, sehingga dapat berinteraksi elektrostatik dengan ion logam Ni(II). Sementara itu, pada pH 5 diperkirakan adanya interaksi kovalen koordinasi antara ion logam Ni(II) dengan asam oksalat pada komposit kitosan-alumina. Oksalat bertindak sebagai ligan bidentat untuk ion logam Ni(II) karena memiliki pasangan elektron bebas pada atom O.

Pada pH 3 dan 4 daya adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina yang dihasilkan lebih kecil daripada daya adsorpsi pada pH 5 yaitu sebesar 1.629 mg/g dan 2.605 mg/g. Hal tersebut disebabkan pada pH asam (3 dan 4) ion logam Ni(II) berada dalam spesies Ni(II), namun konsentrasi ion H^+ melimpah menyebabkan persaingan ikatan antara NH_3^+ dengan ion logam Ni(II) dan H^+. Selain itu, pada pH asam (3 dan 4) alumina mengalami protonasi membentuk $Al\text{-}OH_2^+$, sehingga dapat terjadi pertukaran kation dengan ion logam Ni(II) namun interaksi yang terjadi sangat lemah, hal ini menyebabkan adsorpsi yang dihasilkan menurun.

Pada pH 6 dan 7 daya adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina mengalami penurunan 3.520 mg/g dan 2.532 mg/g. Hal tersebut dapat dijelaskan bahwa pada pH 6 dan 7 ion logam Ni(II) berada dalam bentuk spesies Ni(II), sementara itu gugus amina dalam bentuk NH_2 semakin besar sehingga terjadi ikatan kovalen koordinasi dengan ion logam Ni(II). Jumlah alumina yang terdeprotonasi membentuk $Al\text{-}O^-$ juga semakin meningkat sehingga terjadi interaksi elektrostatik dengan ion logam Ni(II) semakin besar. Namun, menurut prinsip HSAB, gugus C-O asam oksalat bersifat basa lunak, ion logam Ni(II) bersifat asam madya, dan ion OH^- bersifat basa keras, sehingga kecenderungan ion logam Ni(II) lebih berinteraksi dengan gugus O-H dibandingkan dengan gugus C-O, hal ini menyebabkan adsorpsi mengalami penurunan.

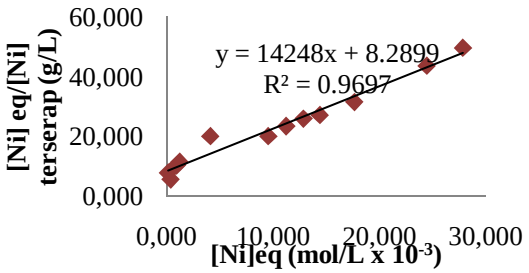
Adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai konsentrasi adsorbat

Hasil adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai konsentrasi adsorbat ditunjukkan pada Gambar 3.

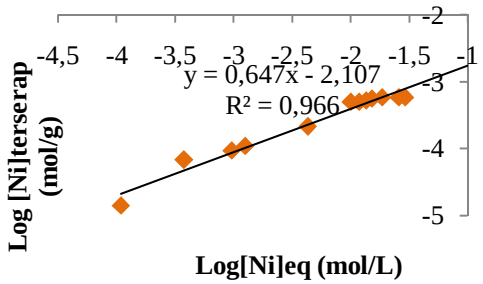


Gambar 3. Kurva isotherm Langmuir adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina pada berbagai konsentrasi larutan Ni(II)

Adsorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi larutan Ni(II) sebesar 1200 mg/L dengan kapasitas adsorpsi sebesar 32.800 mg/g. Pada konsentrasi tersebut diperkirakan semua gugus aktif komposit kitosan-alumina telah jenuh oleh adsorbat Ni(II).



Gambar 4. Kurva lineritas Langmuir adsorpsi Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina



Gambar 5. Kurva lineritas Freundlich adsorpsi Ni(II) olehkomposit kitosan-alumina

Berdasarkan Gambar 4 dan 5 diperoleh nilai R^2 sebesar 0.9697 dengan isotherm Langmuir sedangkan dengan menggunakan isotherm adsorpsi Freundlich nilai R^2 yang diperoleh sebesar 0.9668. Hal tersebut menunjukkan bahwa permukaan adsorben komposit kitosan-alumina bersifat homogen dan juga menunjukkan adanya permukaan yang bersifat heterogen. Dari data tersebut diperoleh nilai kapasitas adsorpsi isotherm Langmuir dan Freundlich masing-masing sebesar $7.018x10^{-4}$ mol/g dan $78.126x10^{-4}$ mol/g.

SIMPULAN

pH optimum adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina adalah pH 5 dengan daya adsorpsi sebesar 6.051 mg/g atau 30.257%. Kapasitas adsorpsi ion logam Ni(II) oleh komposit kitosan-alumina yang dihasilkan menggunakan isotherm Langmuir sebesar $7.018x10^{-4}$ mol/g dan isotherm Freundlich sebesar $78.126x10^{-4}$ mol/g.

DAFTAR PUSTAKA

1. ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*). 1987. *Toxycological Profile for Nickel*. Atlanta, GA, USA: ATSDR/U.S Public Health Service.
2. Peraturan Menteri Negara Nomor 03 Tahun 2010 tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi kawasan Industri. Jakarta:Menteri Negara Lingkungan Hidup.
3. Johnson, P.D., Padmanabhan, G., Kurt, N.O., Stephen, R., Leah, T., Jason, K.. 2008. Enhanced Removal of Heavy Metal in Primary treatment using Coagulation and Flocculation. *Water Environtment Researche, Vol.80,No.5.*
4. Chorom, M., A. Parnian, N. Jaafarzadeh. 2012. Nickel Removal by the Aquatic Plant (Ceratopyllum Demersum L.). *International Journal of Environmental Science and Development, Vol.,No.4*.
5. Syafrudin. 2008. Penyisihan Nikel menggunakan Media Zeolit (Studi Kasus Limbah Industri Kecil Pelapisan Logam Kec.Juana Pati). *Jurnal Presipitasi, Vol.5,No.2,ISSN 1907-187X.*
6. Hasar, Halil. 2003. Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Almond Husk. *Journal of Hazard Materials ,B97, 49-57.*
7. Restuati, Martina. 2008. Perbandingan Chitosan Kulit Udang dan Kulit Kepiting dalam Menghambat Pertumbuhan Kapang Aspergillus flavus. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-II Universitas Lampung.*
8. Rachdiati, Henny., Padmono, S.C., Riza, I. 2007. Penggunaan Kitosan untuk Penghilangan Krom dalam Air. *Jurnal Metalurgi vol.22, no.2*
9. Darjito., Danar, P., Siti, N.N. 2006. Kajian Adsorbsi Cd(II) pada kitosan Alumina. *Indo.J.Chem 6 (3), 238-244.*
10. Goyne, Keith.W., Zimmerman, A.R., Brantley, S.L., Chorover, J. 2002. Surfage Charge of Variable Porosity Al_2O_3(s) and SiO_2 (s) Adsorbents. *Journal of Porous Material 9:243-256.*
11. Plyasunova, Natalia V., Yu Zhang and Mamoun Muhammed. 1997. Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solution. IV.Hydrolisis and hydroxo-complexes of Ni^{2+} at 298,15 K. Sweden: Department of Materials Chemistry, *Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm.*
12. Hamdine, M., Marie, C.H., Andre, B. 2005. Effect of Organic and Inorganic Acids on Concentrated Chitosan Solutions and Gels. *International Journal of Biological Molecules (37), hal.134-142.*
13. Das, D.P., Das, J., Parida, K. 2003. Physicochemical Characterization and Adsorption Behavior of Calcined Zn/Al Hydrotalcite-like Compound towards Removal of Fluoride from Aqueous Solution. *J.Colloid Interface Sci,261,213-220.*