

## FILTRASI ION LOGAM $\text{Cr}^{6+}$ DENGAN MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN SILIKA

## FILTRATION METAL ION $\text{Cr}^{6+}$ WITH COMPOSITE CHITOSAN SILICA MEMBRANE

Erma Noralia\* dan Dina Kartika Maharani

Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Negeri Surabaya

Koresponden : e-mail\* : e\_noralia@ yahoo.co.id

**Abstrak.** Telah dibuat membran komposit kitosan silika untuk menurunkan kadar ion logam  $\text{Cr}^{6+}$ . Membran komposit kitosan silika dibuat dengan konsentrasi silika 0,025M. Karakterisasi membran komposit kitosan silika meliputi uji tarik mulur membran menggunakan autograph dan gugus fungsional dari membran yang diketahui dengan FTIR.. Data sifat mekanik membran komposit kitosan silika menunjukkan bahwa nilai modulus young yaitu 86,80 N/mm<sup>2</sup>. Karakterisasi membran komposit kitosan silika menggunakan FTIR menunjukkan bahwa munculnya gugus fungsional OH, NH<sub>2</sub>, C-H, C-O, C-N, Si-OH, dan Si-O-Si. Uji kinerja membran komposit kitosan silika dilakukan dengan proses filtrasi. Koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika tertinggi untuk filtrasi  $\text{Cr}^{6+}$  yaitu 45,30% dengan konsentrasi awal  $\text{Cr}^{6+}$  20 ppm. Dari data FTIR membran komposit kitosan silika sebelum dan sesudah filtrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  terdapat pergeseran bilangan gelombang pada gugus fungsional yg menunjukkan gugus fungsional yang berperan dalam proses filtrasi, yaitu NH<sub>2</sub>, OH, dan Si-O-Si.

**Kata Kunci:** membran kitosan silika, ion logam  $\text{Cr}^{6+}$ , filtrasi, koefisien rejeksi.

**Abstract.** Composite chitosan silica membrane can be used to lower the levels of metal ions  $\text{Cr}^{6+}$ . Composite chitosan silica membrane made with concentration of silica 0.025M. Composite chitosan silica membrane mechanical properties shows that the highest value was presented on the young's modulus addition of silica at concentrations of 0.02M with a value of young's modulus 86.800 N/mm<sup>2</sup>. Characterization of composite chitosan silica membrane include functional groups of the membrane analysis with FTIR. Characterization of composite chitosan silica membrane using FTIR showed that there was the functional group OH, NH<sub>2</sub>, CH, CO, CN, Si-OH, and Si-O-Si. From the filtration process it was obtained that rejection coefficient of the composite chitosan silica membranes for filtration metal ion  $\text{Cr}^{6+}$  was 45.300% with the early concentration solution of the metal ion  $\text{Cr}^{6+}$  20 ppm. The FTIR of composite chitosan silica membrane after filtration show that there were shift in the number of waves on a functional group which shows the functional groups that functioning in the process of filtration, NH<sub>2</sub>, OH, and Si-O-Si.

**Keywords:** chitosan silica membrane, metal ion  $\text{Cr}^{6+}$ , filtration, rejection coefficient.

### PENDAHULUAN

Kemajuan industri di Indonesia yang semakin pesat, secara langsung atau tidak langsung meningkatkan jumlah maupun jenis limbah industri. Limbah-limbah buangan industri yang mengandung logam berat tersebut harus ditangani secara tepat agar kadarnya sesuai baku mutu air limbah yang diperbolehkan untuk dibuang ke lingkungan. Berbagai metode telah dikembangkan untuk memisahkan logam berat dari air limbah. Saat ini penelitian tentang pemanfaatan polimer alam sebagai membran sedang berkembang. Teknologi membran mempunyai beberapa keunggulan yaitu proses pemisahan berlangsung pada suhu kamar, sifatnya bervariasi, dapat diatur sesuai kebutuhan

dan sebagian besar membran yang diproduksi dapat digunakan kembali, jika membran telah rusak dapat didaur ulang sehingga relatif tidak menghasilkan limbah baru sehingga tergolong sebagai *clean technology* [1]. Membran dapat dibuat dari polimer organik (alam) dan polimer anorganik. Kitosan merupakan polimer alam yang berasal dari bahan hayati kitin. Kitin pada umumnya diperoleh dari cangkang *Crustaceae sp.* Membran kitosan dapat digunakan untuk menurunkan kadar besi dan aluminium [2]. Gugus amina dan hidroksil pada kitosan mempunyai kemampuan berikatan kovalen koordinasi dengan ion-ion logam dan bersifat sebagai bahan pengkhelet [3]. Membran kitosan memiliki ketahanan fisik yang kurang baik oleh karena itu diperlukan adanya modifikasi dengan

polimer lain [4]. Penambahan silika pada membran kitosan dapat memperbaiki sifat mekaniknya dibuktikan dari meningkatnya nilai modulus elastisitas membran [5]. Silika merupakan pendukung yang ideal karena stabil pada kondisi asam, *nonswelling*, serta memiliki daya tahan terhadap panas [6]. Penambahan silika menyebabkan membran kitosan menjadi lebih kaku karena struktur membran yang semakin rapat. Membran komposit kitosan silika yang dibuat dalam penelitian ini akan diaplikasikan untuk menurunkan kadar ion logam  $\text{Cr}^{6+}$ .

## METODE PENELITIAN

### Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain, yaitu: gelas kimia, gelas ukur, cawan petri, *magnetic stirrer*, kertas saring, corong buchner, mikrometer, pH meter, stopwatch, FTIR (Perkin Elmer), reaktor *dead end*, dan AAS.

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain, yaitu: kitosan,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1%, *Tetra Ethyl Ortho Silikat* (TEOS), Etanol *p.a*, HCl 0,03M, NaOH 4%, larutan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , akuades.

### Prosedur Penelitian

#### Pembuatan membran komposit kitosan silika

Larutan kitosan 2% (b/v) dibuat dengan melarutkan 10 gram kitosan dan dilarutkan dalam 500 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1% lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Selanjutnya pembuatan sol silika 0,025 M. Pada pembuatan silika pada konsentrasi tersebut, digunakan TEOS sebanyak 0,5 mL dimasukkan gelas kimia 200 mL yang telah berisi 10 mL etanol kemudian ditambahkan etanol 20 mL lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan. Pada gelas kimia yang lain dibuat campuran antara etanol 20 mL dengan 50 mL HCl 0,03 M. Campuran antara etanol dan HCl yang telah dibuat dimasukkan kedalam gelas kimia yang berisi TEOS dan etanol kemudian diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam kemudian dibiarkan hingga 3 jam pada suhu kamar. Pada pembuatan membran kitosan, larutan kitosan 2% sebanyak 20 mL di cetak pada cawan, selanjutnya dikeringkan pada suhu ruang selama 48 jam. Pada pembuatan membran komposit kitosan-silika, kitosan 5 mL dicampurkan dengan 5 mL silika pada konsentrasi 0,025 M lalu diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu kamar selama 1 jam hingga homogen.

Selanjutnya dibiarkan selama 48 jam pada suhu ruang untuk menghilangkan gelembung udara, kemudian dicetak pada tempat mencetak membran dan dikeringkan pada suhu kamar. Untuk proses pelepasan membran dilakukan dengan melakukan perendaman menggunakan NaOH 4% selama 1 jam kemudian dibilas menggunakan akuades hingga netral untuk menghilangkan sisa alkali pada membran.

#### Tahap karakterisasi membran komposit kitosan silika

Karakterisasi membran komposit kitosan silika yaitu uji tarik mulur membran yang diketahui dengan *autograph*, uji gugus fungsional membran yang diketahui dengan *Spektrofotometer Inframerah Transformasi Fourier* (FTIR).

#### Tahap filtrasi ion logam $\text{Cr}^{6+}$ menggunakan membran komposit kitosan silika

Tahap filtrasi larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  dengan membran komposit kitosan silika dengan menggunakan alat *dead-end*. Membran yang akan diuji dipotong bentuk lingkaran. Kemudian membran diletakkan di bagian bawah alat uji yang telah dilapisi dengan kertas saring. Sebelum dilakukan proses filtrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  dengan konsentrasi sebesar 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, diuji menggunakan AAS untuk mengetahui kadar awal. Kemudian larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  dengan konsentrasi sebesar 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, sebanyak 50 mL dimasukkan kedalam alat kemudian dialirkan pada tekanan 1 atm pada membran komposit kitosan silika. Setelah dialirkan pada alat *dead-end* larutan permeat untuk mengetahui konsentrasinya menggunakan AAS, sehingga dapat dihitung koefisien rejeksi (R) menggunakan persamaan :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

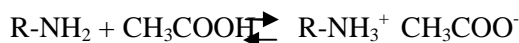
Keterangan:  $C_p$ : konsentrasi permeat;  $C_f$ : konsentrasi larutan umpan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pembuatan membran komposit kitosan silika

Larutan kitosan dibuat dengan cara melarutkan kitosan dengan asam asetat 1% dengan perbandingan b/v yaitu 1:50, sehingga diperoleh larutan kitosan 2%. Kitosan sangat larut dalam keadaan asam, hal itu disebabkan karena gugus karboksil dari asam asetat mempermudah pelarutan kitosan dalam air karena terjadi interaksi hidrogen

antara gugus karboksil dari asam asetat dengan gugus amina kitosan [8]. Kitosan dilarutkan kedalam asam asetat terjadi reaksi protonasi yang menghasilkan garam amina pada gugus kitosan yaitu:



Pada pembuatan sol silika, TEOS yang dilarutkan dalam alkohol akan bereaksi lambat, oleh karena itu diperlukan katalis asam yaitu HCl 0,03M untuk memulai reaksi hidrolisis dan kondensasi. Dihasilkan sol silika dengan konsentrasi 0,025 M. Pencampuran larutan kitosan 2% dengan silika pada berbagai variasi konsentrasi digunakan perbandingan v/v yaitu 1:1. Selanjutnya campuran antara larutan kitosan dan silika diaduk (distirer). Interaksi antara kitosan dengan silika terjadi karena adanya gugus  $\text{NH}_3^+$  pada larutan kitosan dengan OH dari silika. Pada membran komposit kitosan silika memiliki gugus aktif  $\text{NH}_3^+$ , OH pada kitosan, dan Si-OH, Si-O-Si pada silika. Gugus-gugus aktif tersebut dimungkinkan dapat berinteraksi dengan ion logam bermuatan negatif. Larutan kitosan silika yang telah homogen dicetak kedalam cawan petri dengan volume yang sama. Pada proses pencetakan membran terjadi proses inversi fasa. Sebelum dilepas dari cetakkannya, membran direndam dengan larutan NaOH 4% selama 1 jam. Larutan NaOH berfungsi sebagai larutan nonpelarut yang dapat berdifusi ke bagian bawah membran yang berhimpitan dengan cawan petri sehingga membran tersebut akan terdorong keatas dan terkelupas [8] dan untuk memperkuat struktur membran. Setelah membran komposit kitosan silika terlepas dari cetakkannya selanjutnya membran masuk ke dalam tahapan penetralkan. Dari proses pembuatan membran tersebut dihasilkan membran berbentuk lembaran, transparan, tipis dan kaku.

### Tahap karakterisasi membran komposit kitosan silika

#### Uji tarik mulur

Uji tarik mulur membran dilakukan untuk mengetahui sifat mekanik membran yang terbaik. Sifat mekanik membran dapat diketahui dengan uji tarik mulur untuk mengetahui kekuatan membran terhadap tegangan yang diberikan tanpa menyebabkan membran menjadi patah. Semakin rapat struktur membran, berarti jarak antara molekul dalam membran semakin rapat sehingga mempunyai ketahanan fisik yang kuat [4]. Data perhitungan modulus young membran komposit kitosan silika disajikan pada Tabel 1.

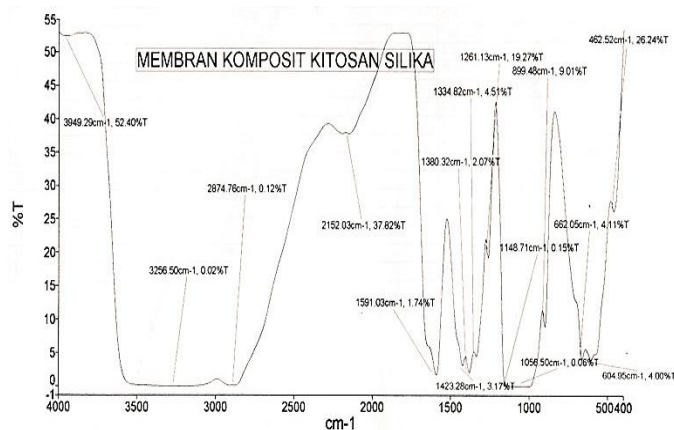
Tabel 1. Data Hasil Uji Tarik Mulur Membran Komposit Kitosan Silika

Jenis membran	Panjang Awal (mm)	Tegangan (Load) (N/mm <sup>2</sup> )	$\Delta L$ (mm)	Regangan (Stroke) (%)	Modulus Young (N/mm <sup>2</sup> )
MK	55	1,50	6,27	0,114	13,160
MKS	55	3,50	3,27	0,059	86,800

Berdasarkan Tabel 1 uji tarik diatas dapat dilihat bahwa membran komposit kitosan silika memiliki ketahanan fisik lebih baik dibandingkan membran kitosan. Nilai modulus young dari membrane komposit kitosan silika yaitu 86,800 N/mm<sup>2</sup>. Hal itu disebabkan karena pada membran kitosan kerapatan strukturnya lebih rendah, sehingga lebih mudah rapuh. Penambahan silika menyebabkan ikatan intermolekul antara gugus silanol (Si-OH) pada silika dengan gugus  $\text{NH}_3^+$  kitosan. Penambahan silika pada membran kitosan dapat memperbaiki sifat mekaniknya dibuktikan dari meningkatnya nilai modulus elastisitas membran [5].

#### Uji gugus fungsional membran komposit kitosan silika

Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui gugus fungsional pada membran komposit kitosan silika, sehingga dapat melihat kemungkinan terjadinya reaksi yang ditandai dengan munculnya gugus-gugus fungsional baru yang sebelumnya tidak terdeteksi atau adanya pergeseran, kenaikan, dan penurunan intensitas. Sampel membran komposit kitosan silika pada uji gugus fungsional pada membran komposit kitosan silika menggunakan membran komposit kitosan silika yang memiliki ketahanan fisik terbaik. Gambar 1 menunjukkan spektra membran komposit kitosan silika.



Gambar 1. Spektra membran komposit kitosan silika

Tabel 2. Data persen koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika pada proses filtrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$

Konsentrasi ion logam $\text{Cr}^{6+}$ awal (ppm)	Konsentrasi awal ion logam $\text{Cr}^{6+}$ + buffer rata-rata (ppm)	Konsentrasi permeat ( $C_p$ ) rata-rata (ppm)	$C_p/C_f$ (ppm)	% Koefisien Rejeksi
0	0	0	0	0
10	12,121	8,52	0,703	29,70%
20	17,736	9,695	0,547	45,30%
30	22,675	13,638	0,602	39,80%

Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa panjang gelombang pada vibrasi ulur O-H dan N-H, nilai panjang gelombang pada membran komposit kitosan silika yaitu  $3256,50 \text{ cm}^{-1}$ . Panjang gelombang  $2874,76 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur C-H, pada panjang gelombang  $1334,82 \text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur C-O, dan panjang gelombang  $1056,50 \text{ cm}^{-1}$ . Pada spektra membran kitosan-silika terdapat gugus fungsional baru yaitu pada daerah bilangan gelombang  $899,48 \text{ cm}^{-1}$  dan  $462,52 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus silanol dan siloksan pada silika membran.

#### Tahap filtrasi ion logam $\text{Cr}^{6+}$ menggunakan membran komposit kitosan silika

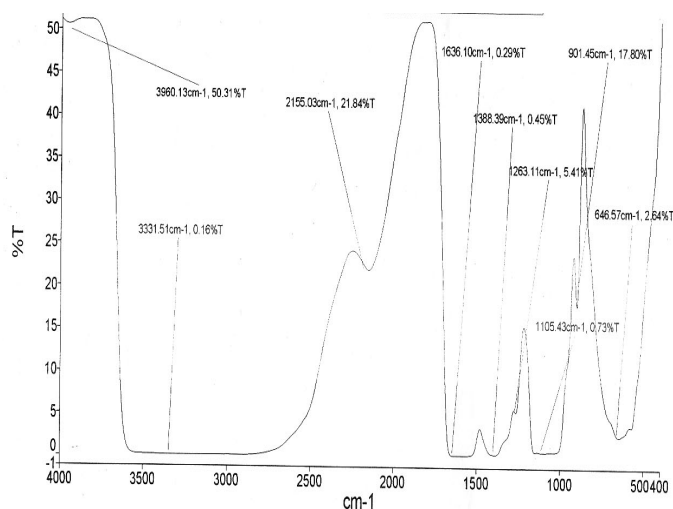
Tahap filtrasi larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  dengan membran komposit kitosan silika dengan menggunakan alat *dead-end*. Parameter yang digunakan untuk menggambarkan permselectivitas membran adalah koefisien rejeksi (R). Pada penelitian ini membran komposit kitosan silika kemudian dialiri larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  dengan konsentrasi sebesar 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, dan 30 ppm, pada tekanan 1 atm. Setelah dialirkan pada alat *dead-end* larutan permeat untuk mengetahui konsentrasinya menggunakan AAS, sehingga dapat dihitung koefisien rejeksi (R) dan disajikan data hasil perhitungan persen koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika dan grafik pengaruh konsentrasi awal larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  terhadap koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika pada Tabel 2.

Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa pada konsentrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  20 ppm membran kitosan-silika memiliki koefisien rejeksi yang tertinggi yaitu 45,30%. Meningkatnya koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika dari

konsentrasi 10 ppm hingga 20 ppm. Kenaikan koefisien rejeksi akibat kenaikan konsentrasi larutan umpan disebabkan solut sulit masuk ke pori membran akibat terjadi peningkatan benturan sesamanya [7]. Proses pemisahan membran dengan gaya pendorong tekanan bergantung pada perbandingan ukuran pori membran dengan diameter atau ukuran molekul yang akan dipisahkan. Bila ukuran pori membran jauh lebih kecil dari ukuran molekul maka proses pemisahan akan terjadi. Sebaliknya bila ukuran pori membran lebih besar dari ukuran molekul yang akan dipisahkan maka molekul tersebut akan melewati membran. Tetapi dengan adanya gugus aktif pada membran menyebabkan molekul yang akan dipisahkan tertahan didalam membran. Setelah gugus-gugus aktif dalam membran telah jenuh maka molekul tersebut akan lolos.

#### Uji gugus fungsional membran komposit kitosan silika sebelum dan sesudah filtrasi

Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui gugus fungsional membran komposit kitosan silika setelah digunakan sebagai filter larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$ . Untuk mengetahui gugus fungsional dari kitosan yang dihasilkan, kitosan diuji menggunakan FTIR. Spektra kitosan hasil uji FTIR disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektra IR membran komposit kitosan silika

setelah filtrasi

Berdasarkan Gambar 2 dapat diketahui pergeseran bilangan gelombang pada membran komposit kitosan silika sebelum dan sesudah digunakan sebagai filter ion logam  $\text{Cr}^{6+}$ . Membran komposit kitosan silika setelah digunakan sebagai filter larutan ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  memiliki perbedaan

panjang gelombang dengan membran komposit kitosan silika pada daerah bilangan gelombang 3331,51  $\text{cm}^{-1}$  dan 3250  $\text{cm}^{-1}$  yaitu pergeseran bilangan gelombang vibrasi ulur O-H dan N-H. Pada bilangan gelombang 1591,03  $\text{cm}^{-1}$  dan 1636,10  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya pergeseran getaran tekuk N-H amina primer. Pada membran komposit kitosan silika bilangan gelombang 462,52  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan gugus fungsional Si-O-Si. Setelah digunakan untuk filtrasi gugus fungsional Si-O-Si tidak muncul. Dari pergeseran bilangan gelombang dan hilangnya gugus fungsional tersebut dapat diketahui bahwa gugus aktif membran komposit kitosan silika yang berperan dalam filtrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  yaitu  $\text{NH}_2$ , OH, dan Si-O-Si.

## PENUTUP

### Simpulan

Data sifat mekanik membran menunjukkan bahwa nilai *modulus young* tertinggi terdapat pada penambahan silika pada konsentrasi 0,025 M dengan nilai modulus young 86,800  $\text{N/mm}^2$ . Karakterisasi membran komposit kitosan silika menggunakan FTIR menunjukkan bahwa spektra FTIR terdapat gugus fungsional OH,  $\text{NH}_2$ , C-H, C-O, C-N, dan munculnya gugus fungsional Si-OH, Si-O-Si. Koefisien rejeksi membran komposit kitosan silika tertinggi untuk filtrasi  $\text{Cr}^{6+}$  yaitu 45,30% dengan konsentrasi awal 20 ppm. Dari data FTIR membran komposit kitosan silika sebelum dan sesudah filtrasi ion logam  $\text{Cr}^{6+}$  terdapat pergeseran bilangan gelombang pada gugus fungsional yg menunjukkan gugus fungsional yang berperan dalam proses filtrasi, yaitu  $\text{NH}_2$ , OH, dan Si-O-Si.

## DAFTAR PUSTAKA

- Mulder, Marcel. 1991. *Basic Principles of Membrane Technology*. London: Kluwer Academic Publisher.
- Tarigan, Irene Mailianna. 2008. *Analisis Penggunaan Kitosan dan Kitosan Manik Sebagai Adsorben Untuk menurunkan Kadar Larutan standar Besi (Fe) dan Aluminium (Al) Dengan Metode Spektrokopi Serapan Atom*. Tesis. Universitas Sumatera Utara.
- Rachdiati, Henny. 2007. Penggunaan Kitosan Untuk Penghilangan Kromium VI Dalam Air. *Jurnal Metalurgi*, Volume 22, No. 2. Hal: 33-40.
- Meriatna. 2008. *Penggunaan Membran Kitosan Unruk Menurunkan Kadar Logam Kromium (Cr) dan Nikel (Ni) Dalam limbah Cair Industri Pelapisan Logam*. Tesis. Fakultas Teknik Kimia: Universitas Sumatera Utara.
- Lee, Eun-Jung. 2009. Membrane Of Hybrid Chitosan-Silica Xerogel For Guided Bone Reperation. *Biomaterials Journal*: Elsevier.
- Buhani., Narsito., Nuryono., Kunarti, Eko Sri. 2009. Amino and Mercapto-Silica Hybrid For Cd(II) Adsorption In Aqueous Solution. *Indo. J. Chem.* Vol 9(2), 170-176.
- Ahmad, Syahril. 2010. Aolikasi Membran Osmosa Balik Untuk Pengolahan Limbah Cair Logam Toksik. *Jurnal Sains Materi Indonesia*. Vol 11, No.3, Juni 2010. Hal: 164-167.
- Santoso, K. 2006. *Pembuatan dan Karakterisasi Membran Kitosan Serta Aplikasinya Untuk Pemisahan Deterjen Dalam Limbah*. Tesis: FMIPA ITS.