

KOADSORPSI Cr-Fe OLEH KITOSAN

Oleh:

**Endang Widjajanti Laksono, AK Prodjosantoso, Jaslin Ikhsan
Staf Pengajar FMIPA UNY**

Abstract

Penelitian ini bertujuan mengetahui kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ion Cr(III) dan Fe(III) secara simultan pada berbagai variasi konsentrasi.

Sebagai subyek penelitian adalah kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting dan dibuat melalui tiga tahap yakni tahap deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Sebagai obyek penelitian adalah daya adsorpsi kitosan terhadap ion logam Cr(III) dan Fe(III), baik untuk masing-masing ion maupun secara simultan. Proses adsorpsi menggunakan sistem batch dilakukan selama 24 jam pada suhu kamar pada kondisi pH sistem optimum dengan perbandingan adsorben- adsorbat 1:100(b/v) pada konsentrasi 100 ppm hingga 1000 ppm. Daya adsorpsi kitosan merupakan perbandingan antara banyaknya ion logam yang teradsorpsi per gram kitosan, konsentrasi adsorbat ditentukan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom

Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kemampuan adsorpsi kitosan terhadap Fe (III) lebih kuat dibandingkan terhadap Cr (III) baik pada adsorpsi tunggal maupun adsorpsi simultan, dan prosesnya tergolong sebagai koadsorpsi.

Kata kunci : kitosan, koadsorpsi

PENDAHULUAN

Keberadaan logam dalam perairan umumnya merupakan limbah industri, jarang ada industri yang menghasilkan hanya satu jenis logam. Dalam limbah biasanya dijumpai lebih dari satu macam logam, misalnya limbah industri baja anti karat mengandung mangan dan krom. Industri pengecatan logam (perchrom)

menggunakan krom, nikel dan zink, dalam limbah tekstil adalah arsenik, kadmium (Cd), kromium (Cr), timbal (Pb), tembaga (Cu), zink (Zn) (Agus Widodo, Mardiah dan Andy Prasetyo, 2006 : 3). Limbah industri logam mengandung krom (Cr) dan besi (Fe). Keberadaan beberapa logam dalam limbah, tentu saja membutuhkan penanganan khusus sebelum melakukan pengolahan limbah. Tidak semua logam dapat ditangani dengan cara yang sama. Untuk itu diperlukan suatu cara untuk menangani limbah tanpa harus memisahkan terlebih dahulu. Adsorben kitosan telah banyak digunakan untuk mengadsorpsi bermacam-macam logam secara individual, diantaranya terhadap logam Cr(III), Ni(II), Zn(II) dan Cu(II) (Endang W Laksono dkk, 2006, 915), namun belum ada yang melaporkan tentang kemampuan adsorpsi kitosan terhadap beberapa macam logam secara simultan. Untuk itu perlu diketahui juga kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ion Cr(III)- Fe(III).

Cangkang kepiting yang mengandung senyawa kimia kitin dan kitosan merupakan limbah yang mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak, yang selama ini belum termanfaatkan secara optimal. Kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting dapat digunakan sebagai adsorben, sebagai adsorbat dipilih. Gugus $-NH_2$ mempunyai sepasang elektron bebas, itu berarti mempunyai sifat basa, atau dalam larutan (air) akan meningkatkan pH sistem. Peningkatan pH sistem tentu saja dapat mengubah sifat asam basa

permukaan yang berarti juga akan mempengaruhi kekuatan ikatan atau selektifitas pengikatan ion logam (Endang Widjajanti, 2003: 51). Kitosan memiliki dua gugus aktif yaitu $-NH_2$ dan $-OH$ pada pH tertentu kedua gugus aktif ini dapat saja mengalami protonasi ataupun deprotonasi yang mestinya akan menghasilkan muatan permukaan yang berbeda.

Ion besi(III) dalam air membentuk kompleks $\{Fe(H_2O)_6\}^{3+}$, besi(III) lebih stabil dibandingkan dengan besi(II). Kadar besi yang tinggi dalam air dapat menyebabkan beberapa gangguan pada syaraf perasa. Dalam banyak industri, umumnya besi digunakan bersama-sama dengan logam- logam yang lain. Dalam air, Cr(III) terdapat dalam bentuk $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ dan berwarna ungu. Menurut Lewis (Sugiyarto, 2000, 4.11) Cr(III) dan Fe(III) tergolong sebagai asam keras, sedangkan gugus NH_2 dalam kitosan dan gugus OH merupakan basa keras, artinya secara teoritis Cr(III) dan Fe(III) sama mudahnya berikatan dengan gugus aktif kitosan karena sama-sama keras.

METODE PENELITIAN

Kitosan yang digunakan diisolasi dari cangkang kepiting hijau dan dilanjutkan dengan proses asetilasi tetapi tidak dimurnikan, sehingga dalam kitosan masih terkandung kitin sekitar 20 sampai 30%. Sebagai adsorbat digunakan $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (p.a Merck)

dan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck) sebagai pengatur pH digunakan asam nitrat 1N.

Optimasi pH sistem dilakukan cara kitosan dikondisikan terlebih dahulu pada berbagai pH, kemudian dilakukan proses adsorpsi. Pengkondisian pH kitosan dengan cara merendam kitosan pada larutan asam nitrat pada pH tertentu selama 24 jam. Logam yang dipilih untuk optimasi pH adalah krom, yaitu digunakan larutan Cr(III) 500 ppm.

Proses adsorpsi untuk masing-masing ion dilakukan pada suhu kamar selama 24 jam dengan perbandingan adsorben dan adsorbat 1:100 (b/v), pada pH optimum dan variasi konsentrasi dari 100 ppm sampai 1000 ppm. Sedangkan untuk adsorpsi simultan digunakan Cr(III) dan Fe(III) pada berbagai variasi konsentrasi, pada suhu kamar selama 24 jam dengan perbandingan adsorben: adsorbat 1:100; perbandingan volume larutan adsorbat 1:1. Analisis kandungan ion yang teradsorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom, sedangkan karakterisasi kitosan sebelum dan setelah digunakan untuk adsorpsi dianalisis menggunakan FTIR

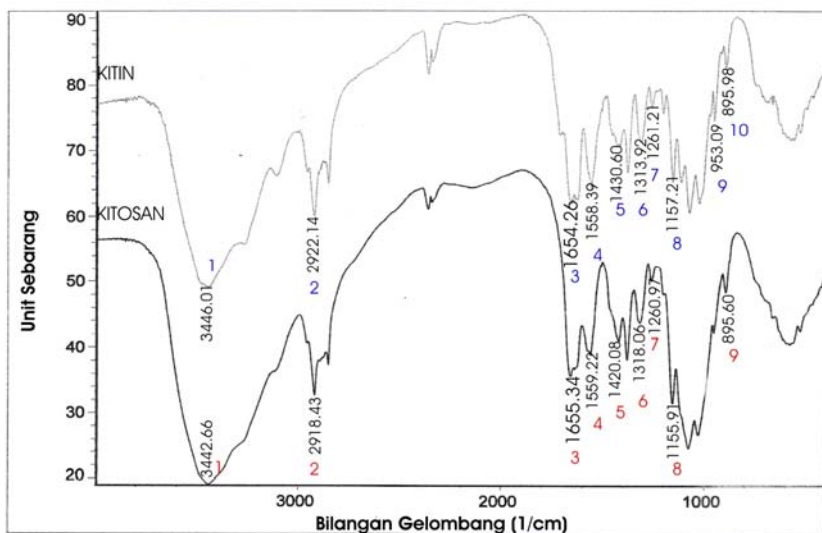
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakter kitosan hasil isolasi

Kitosan dalam cangkang kepiting diisolasi melalui tiga tahapan yaitu deproteinasi untuk menghilangkan protein yang berada

dalam cangkang, demineralisasi untuk menghilangkan kandungan logam dalam cangkang dan deasetilasi untuk mentransformasi kitin menjadi kitosan. Setelah proses demineralisasi, dilakukan netralisasi dan diperoleh senyawa berwarna putih yaitu kitin. Untuk memastikan bahwa senyawa hasil isolasi adalah kitin, dilakukan analisis gugus fungsi dari senyawa tersebut secara spektrofotometri FTIR.

Deasetilasi senyawa kitin hasil isolasi dengan larutan natrium hidroksida jenuh, menghasilkan kitosan. Kitosan yang dihasilkan tidak dimurnikan, sehingga kitosan masih mengandung kitin sebesar 20-40%. Karakterisasi kitin dan kitosan secara FTIR dapat dilihat pada Gambar 1, sedangkan interpretasi gugus fungsional spektra inframerah kitin didasarkan pada hasil penelitian Gatot TR (2006, 56) sedangkan interpretasi kitosan didasarkan hasil penelitian Darjito (2006, 241) secara ringkas dapat dilihat pada tabel 1



Gambar 1. Spektra inframerah senyawa kitin dan kitosan hasil isolasi

Tabel .1 Interpretasi Gugus Fungsi Spektra Inframerah Kitin, Kitosan

No.	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				Interpretasi Gugus Fungsional
	Kitin	Kitin ¹	Kitosan	Kitosan ²	
1	3446,01	3450	3444,2	3422	-OH
2	2923,11	2950	2918,5	2939	Vibrasi rentangan —CH (metilen)
3	1653,12	1650	1651,9	1650	-CO=
4	1558,39	1550	1574,69	1541	Vibrasi tekuk -NH- amida
5	1430,60	1400	1423,15	1448	Vibrasi -NH (amina)
6	1314,15	1317	1318,08	-	Vibrasi tekuk -CH ₂
7	1261,21	1261	1260,43	-	Vibrasi metil (-CH ₃)
8	1156,81	1150	1155,60	1150	Vibrasi rentangan -CO-
9	1028,00	953	1029,4	1032	Vibrasi C-N (amina)

¹hasil isolasi Gatot TR (2006)

²hasil Isolasi Darjito dkk (2006, 241)

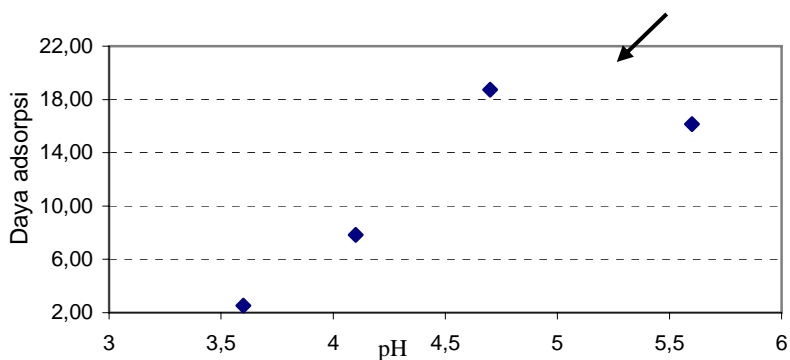
Karakterisasi kitin dan kitosan dilakukan secara kualitatif, yaitu menggunakan spektrofotometer inframerah dengan cara mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam kitin dan kitosan. Secara umum spektra inframerah kitin dan kitosan hasil isolasi tidak menunjukkan perbedaan letak gugus fungsional bila dibandingkan dengan senyawa kitin dan kitosan referensi. Antara kitin dan kitosan hasil isolasi memperlihatkan terjadi pergeseran vibrasi tekukan $-NH-$ amina yang pada senyawa kitin terlihat pada pita serapan 1430,60 ke 1423,15 cm^{-1} untuk kitosan. Demikian vibrasi tekuk $-NH_2$ amida pada kitin terlihat di daerah 1558,39 bergeser pada 1574,69 cm^{-1} . Pita vibrasi rentangan $-CH$ (metilen) pada kitosan juga bergeser bila dibandingkan pada senyawa kitin yaitu dari 2923,11 ke 2918,50 cm^{-1} .

Optimasi pH sistem.

Kitosan yang telah dikondisikan pada pH tertentu diuji kemampuan adsorpsinya, menggunakan logam Cr(III). Tabel. 2 memperlihatkan daya adsorpsi kitosan terhadap Cr(III) 500 ppm pada berbagai pH sistem. Sedangkan hubungan antara pH sistem dan daya adsorpsi kitosan terhadap ion Cr(III) digambarkan pada grafik gambar 2.

Tabel. 2. Daya Adsorpsi Kitosan berbagai pH terhadap Cr(III)

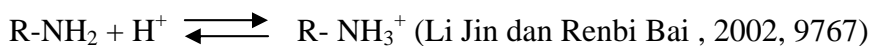
pH kitosan	pH sistem	C setimbang (ppm)	Daya adsorpsi (mg/g)
2	3,6	474,765	2,523
3	4,1	421,667	7,833
4	4,7	312,746	18,725
5	5,6	338,615	16,138



Gambar. 2. Daya adsorpsi kitosan terhadap Cr(III) pada berbagai pH sistem

Menggunakan grafik pada gambar 2 dapat ditentukan bahwa pH sistem optimum adalah 4,7 (ditandai oleh anak panah) untuk adsorpsi kitosan terhadap ion. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Endang W Laksono dkk (2006, 245) yang melakukan optimasi pH sistem kitosan dengan ion Ni(II), Pb(II) dan Fe(II) yang mempunyai nilai optimum pada pH sistem 5.

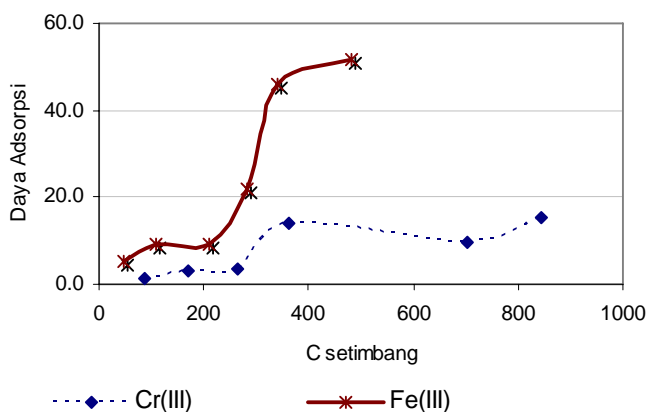
Kitosan hasil isolasi dan kitosan yang dioptimasi pada berbagai pH dianalisis menggunakan FTIR, hasilnya ditabelkan seperti pada tabel 3. Nampak terlihat adanya pergeseran pita vibrasi dari kitosan awal dengan kitosan pada vibrasi rentangan –CH metilen dan vibrasi –NH amina . Kemungkinan pergeseran pita terjadi karena reaksi berikut

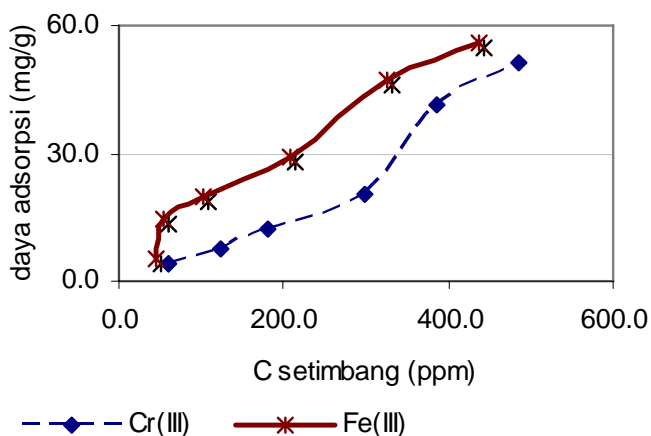


Tabel 3 Pergeseran Bilangan Gelombang Gugus Fungsi Kitosan pada Berbagai pH

No.	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)				Interpretasi Gugus Fungsi
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	
1	2960,99	2960,90	2918,89	2917,46	Vibrasi rentangan —CH (metilen)
2	1557,62	1557,51	1558,70	1557,96	Vibrasi tekuk –NH- amida
3	1430,07	1429,75	1419,22	1418,39	Vibrasi –NH (amina)

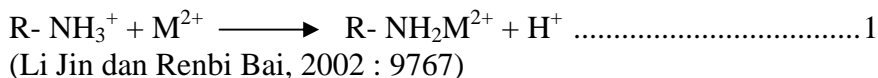
Adsorpsi kitosan terhadap ion logam





Gambar 3. Adsorpsi Kitosan terhadap ion Cr(III) dan Fe(III) tunggal (kiri), kanan koadsorpsi kitosan terhadap ion Cr(III) dan Fe(III)

Daya adsorpsi kitosan terhadap ion logam Cr(III) ternyata lebih rendah dibandingkan daya adsorpsi kitosan terhadap ion Fe(III). Adsorpsi kitosan terhadap kedua logam secara individual ternyata mengikuti pola Freundlich yaitu membentuk kurva S. Daya tarik kitosan terhadap ion Fe(III) lebih kuat dibandingkan terhadap ion Cr(III). Jika dilihat dari kekuatan ion maka potensial oksidasi ion Cr(III) lebih besar dibandingkan Fe(III), tetapi ternyata kompleks yang terbentuk tidak mengikuti kekuatan ion ini. Ini berarti kompleks yang terbentuk bukan tipe elektrostatis, seperti pada reaksi berikut :



Reaksi ini dibuktikan dengan penurunan pH sistem setelah adsorpsi. Ini memperlihatkan bahwa selama proses adsorpsi terjadi pelepasan ion H⁺. Tabel 4 memperlihatkan penurunan pH sistem setelah proses adsorpsi. Ternyata penurunan pH pada sistem Fe(III) lebih tajam dibandingkan terhadap sistem Cr(III), ini berarti reaksi (1) lebih dominan terbentuk. Dan ini ditunjukkan dengan meningkatnya daya adsorpsi kitosan terhadap ion logam.

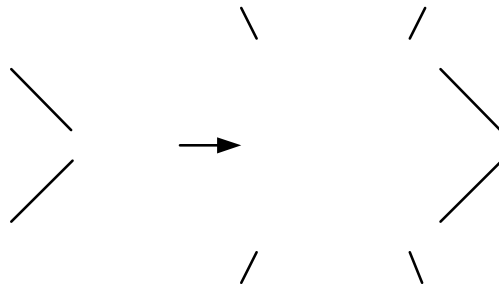
Tabel.4. pH sistem kitosan-ion logam sebelum dan setelah adsorpsi

Ion yang diadsorpsi	Konsentrasi Ion	pH sistem		Daya Adsorpsi (mg/g)
		Awal	Akhir	
Cr(III)	500	4,9	3,5	13,8
	800	4,4	2,9	9,8
Fe(III)	500	4,5	1,8	21,7
	800	4,5	1,7	46,1

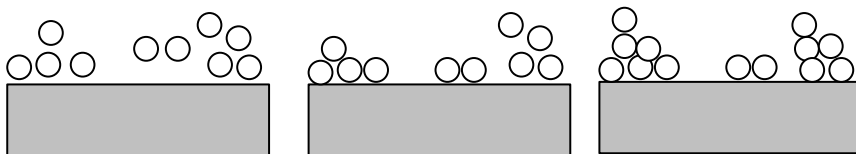
Pada adsorpsi simultan antara Cr(III) dan Fe(III) oleh kitosan juga memperlihatkan bahwa Fe(III) lebih besar dibandingkan Cr(III). Antara adsorpsi tunggal dan adsorpsi simultan ternyata tidak memperlihatkan perbedaan kemampuan adsorpsi kitosan artinya antara Cr(III) dan Fe(III) dalam sistem yang sama tidak terjadi kompetisi untuk mengikat situs aktif kitosan. Yang terjadi dalam sistem cenderung sebagai koadsorpsi, sehingga daya

adsorpsi kitosan terhadap Fe(III) tetap lebih tinggi dibandingkan daya adsorpsi kitosan terhadap Cr(III).

Secara skematis koadsorpsi ini dapat digambarkan seperti gambar 5. Ion logam Cr(III) dan Fe(III) dijatuhkan secara acak pada permukaan adsorbat. Kedua ion bersama-sama mengikat permukaan. Bila bertemu dengan situs –OH, maka ion akan membentuk kluster seperti gambar 4, sedangkan bila bertemu –NH₂ akan membentuk ikatan elektrostatis (reaksi 1). Pada koadsorpsi Cr(III)-Fe(III) oleh kitosan pengurangan kandungan ion logam lebih disebabkan oleh pembentukan kluster (Jean –Pierre J,1994 ,345-347)



Gambar. 4 Pembentukan Kluster Permukaan Kitosan-ion Logam



Gambar 5. Model pembentukan kompleks kitosan- ion logam

Pertumbuhan permukaan-adsorbat nampaknya tidak hanya bergantung pada reaktifitas situs aktif permukaan. Tegangan permukaan adsorbat juga mempunyai peran penting dalam pembentukan monolayer. Kelebihan energi akibat adanya ikatan antara adsorbat dengan permukaan dapat menyebabkan pertumbuhan permukaan-adsorbat tidak hanya sebatas satu layer saja, tetapi berkembang menjadi tiga dimensi atau bahkan mampu membentuk kristalin pada permukaan.

SIMPULAN

Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kemampuan adsorpsi kitosan terhadap Fe (III) lebih kuat dibandingkan terhadap Cr (III) baik pada adsorpsi tunggal maupun adsorpsi simultan, dan prosesnya tergolong sebagai koadsorpsi.

DAFTAR PUSTAKA

Adriana, Mudjiati, Selvy Elvira, dan Vera Setijawati. (2001). Adsorpsi Cr(VI) dengan Adsorben Khitosan. *Jurnal Kimia Lingkungan*. 3(1) : 32-34.

- Agus Widodo, Mardiah dan Andy Prasetyo. (2006). Potensi Kitosan dari Sisa Udang Sebagai Koagulan Logam Berat Limbah Cair Industri Tekstil. [<http://www.kemahasiswaan.its.ac.id/files/PKMI%202006%20ITS%20Agus%20&%20Mardiah.pdf>] dikunjungi 9 Maret 2007
- Darjito. (2001). Karakteristik Adsorpsi Co(II) dan Cu(II) pada Adsorben Kitosan Sulfat. *Tesis S-2*. Yogyakarta : FMIPA UGM.
- Ebru B, Arzu E, Adil D, Ridvan S, (2006), *Preconcentration of copper using double imprinted polymer via solid phase extraction*. *Analytica Chimica Acta*, 565, 2, 145-151
- Endang W. Laksono. (2002). Studi Keasaman Permukaan Nikel Berhidroksil secara Spektroskopi Inframerah. *Prosiding Seminar Nasional Kimia* : 49-54.
- Endang W Laksono, Jaslin Ikhsan dan AK. Prodjosantoso (2006) , Efek pH terhadap Kemampuan Adsorpsi Kitosan dengan Logam, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*: 243-247
- Endang W Laksono, Jaslin Ikhsan dan AK. Prodjosantoso (2006). Complex Surface Formation Model On Chitosan Adsorption to Metals , *Proceeding International Conference of Mathematics and Natural Sciences*, Bandung : November 2006
- Gatot Trimulyadi Rekso. (2004). Kopolimerisasi Cangkok Pada Kitin Dengan Teknik Iradiasi Sebagai Bahan Pengkelat Ion Logam. *Disertasi*. Bandung : ITB.
- Jaslin Ikhsan. (2005). Memahami Proses Adsorpsi Ion Logam oleh Clay Mineral. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian* :10-19.

- McCash, E.M. (2001). *Surface Chemistry*. New York : Oxford University Press
- Jean-Pierre Jolivet. (1994). *De la Solution a l'oxyde*. Paris : Savoirs Actuels.
- Jin, L and Bai, R. (2002). Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir*. 18(25) : 9765-9770.
- Sabarudin A, Oshima M, Takayanagi T, et al, 2006, Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/ collection of uranium in water sample and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chemica Acta*, In Press, online 18 August 2006
- Sugiyarto, KH, 2000, Kimia Anorganik I, Jurdik Kimia, FMIPA UNY Yogyakarta
- Warlan Sugiyono. (2002). Keberadaan Garam Natrium Dalam Adsorpsi Logam Nikel(II) Dengan Adsorben Khitosan dari Cangkang Kepiting Hijau dalam Medium Air. *Jurnal MIPA* (4):26-39. Universitas Negeri Semarang.