

ADSORPSI KITOSAN TERHADAP ION Ni(II) DAN Mn(II) PADA BERBAGAI pH

*Endang Widjajanti Laksono, AK Prodjosantoso, Jaslin Ikhsan
Jurdik Kimia, FMIPA, UNY
Karangmalang 55281, Yogyakarta*

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mengetahui kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ion Ni(II) dan Mn(II) pada berbagai pH.

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 Ni(II) dan Mn(II). Proses adsorpsi menggunakan sistem kontinyu selama 24 jam pada suhu kamar dengan perbandingan adsorben-adsorbat 1:100(b/v), dan variasi pH dari 2,5 sampai 6,8, sedangkan konsentrasi larutan Ni(II) maupun Mn(II) adalah 500 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 Ni(II) lebih besar dibandingkan terhadap Mn(II) untuk semua variasi pH. Daya adsorpsi kitosan terbesar pada pH sistem 4,7 baik terhadap ion Ni(II) maupun ion Mn(II).

Kata kunci : kitosan, daya adsorpsi

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). Keberadaan beberapa logam dalam limbah, tentu saja membutuhkan penanganan khusus sebelum melakukan pengolahan limbah. Tidak semua logam dapat ditangani dengan cara yang sama. Penggunaan adsorben kitosan merupakan salah satu alternatif untuk mengurangi kadar limbah ion logam diperairan. Agar penggunaan adsorben kitosan efektif, maka perlu diketahui terlebih dahulu bagaimana perilaku logam-logam tersebut bila diadsorpsi oleh kitosan.

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.

METODE PENELITIAN

Kitosan yang digunakan diisolasi dari cangkang kepiting hijau melalui tahap deproteinasi, dilanjutkan dengan demineralisasi hingga terbentuk kitin. Selanjutnya dilakukan proses deasetilasi dengan natrium hidroksida 50 %. Kitosan yang terbentuk masih mengandung kitin antara 10 sampai 20 %.

Proses adsorpsi untuk masing-masing ion dilakukan pada suhu kamar selama 24 jam dengan perbandingan adsorben dan adsorbat 1:100 (b/v), konsentrasi larutan yang digunakan adalah 500 ppm dengan perbandingan adsorben: adsorbat 1:100; adsorpsi dilakukan secara kontinyu dimulai dari pH tertinggi (tambah penambahan asam) dan diturunkan hingga pH 2,5. Penurunan pH dilakukan dengan penambahan asam nitrat 0,1 M. Sebagai pembanding, dilakukan proses yang sama tetapi tanpa penambahan kitosan.

Analisis kandungan ion yang teradsorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom, sedangkan karakterisasi kitosan sebelum dan setelah digunakan untuk adsorpsi dianalisis menggunakan FTIR.

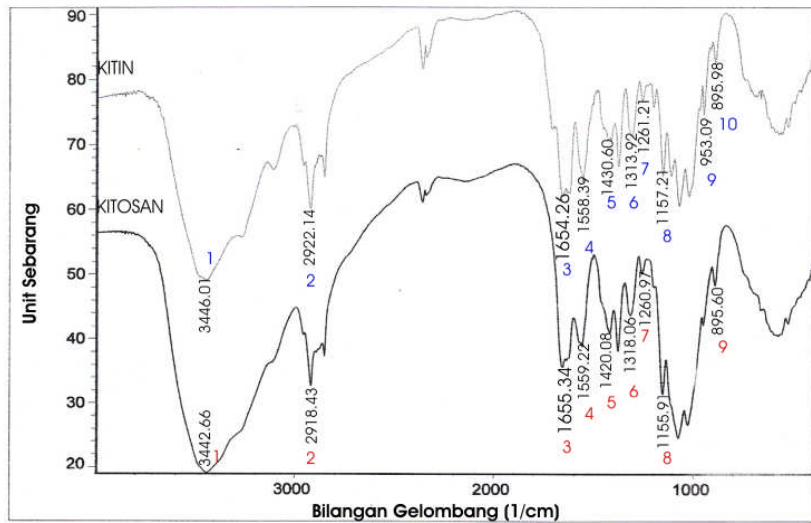
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

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.

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 tekukan $-NH_2$ 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} .



Gambar 1. Spektra inframerah senyawa kitin dan kitosan hasil isolasi

Tabel .1 Interpretasi Gugus Fungsi Spektra Inframerah Kitin, Kitosan

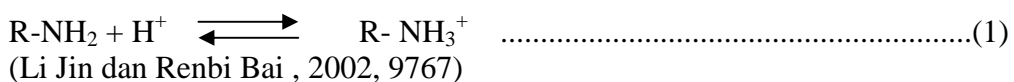
| No. | Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) | | | | Interpretasi Gugus Fungsional |
|-----|--|--------------------|----------------|----------------------|-----------------------------------|
| | Kitin | Kitin ¹ | Kitosan | Kitosan ₂ | |
| 1 | 3446,01 | 3450 | 3444,2 | 3422 | -OH |
| 2 | 1653,12 | 1650 | 1651,9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

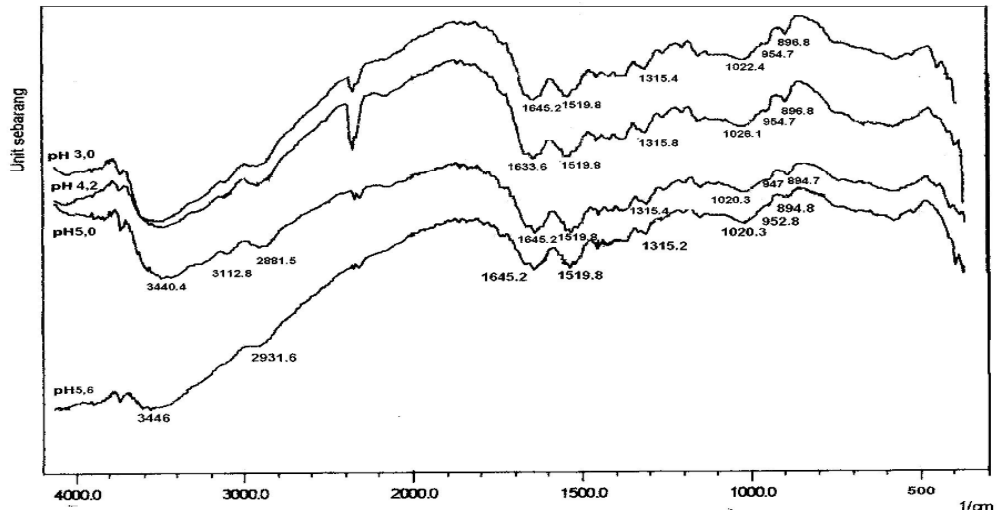
¹hasil isolasi Gatot TR (2006)

²hasil Isolasi Darjito dkk (2006, 241)

Pengaruh Variasi pH Sistem terhadap Daya Adsorpsi

Kitosan yang dioptimasi pada berbagai pH dianalisis menggunakan FTIR pada Gambar 2, dan hasilnya diinterpretasikan pada tabel 2. Tampak 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



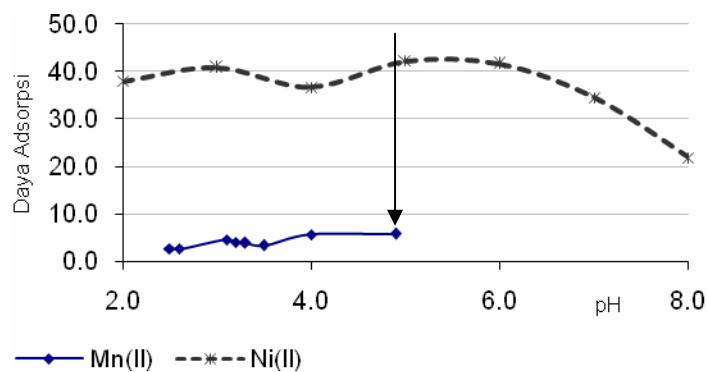


Gambar.3. Spektra FTIR kitosan pada berbagai pH

Tabel 3. Interpretasi spektra FTIR kitosan pada berbagai pH

| Bilangan Gelombang cm^{-1} | | | | | | Interpretasi Gugus Fungsi |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|---|
| Kitosan | Kitosan pH 3,6 | Kitosan pH 4,2 | Kitosan pH 5,0 | Kitosan pH 5,6 | Setelah adsorpsi | |
| 1631,7 | 1645,2 | 1633,6 | 1645,2 | 1645,2 | 1634 | Vibrasi tekukan dari -NH dari amina |
| 2852,5 | 2922 | 2893,0 | 2881,5 | - | 2852,3 | Vibrasi rentang -CH ₂ -NH |
| 2920,0 | 2922 | - | - | 2931,6 | 2919,43 | Vibrasi rentangan -CH ₂ - dan -CH ₃ - |

Kitosan yang telah dikondisikan pada pH tertentu diuji kemampuan adsorpsinya, menggunakan logam Ni dan Mn. Tabel. 3 memperlihatkan daya adsorpsi kitosan terhadap Ni(II) dan Mn(II) pada berbagai pH sistem secara kontinu. Hubungan antara pH sistem dan daya adsorpsi kitosan terhadap ion Ni(II) maupun terhadap ion Mn(II) digambarkan pada grafik Gambar 3.



Gambar.3. Daya adsorpsi kitosan terhadap Mn(II) dan Ni(II) pada berbagai pH

Tabel 3. Daya Adsorpsi Kitosan berbagai pH terhadap Mn(II) dan Ni (II)

| Mn(II) | | Ni(II) | |
|-----------|---------------|-----------|---------------|
| pH sistem | D Adsp (mg/g) | pH sistem | D Adsp (mg/g) |
| | | 6,8 | 34,31 |
| | | 6,6 | 37,95 |
| | | 5,8 | 40,86 |
| | | 5,5 | 36,74 |
| 4,7 | 5,77 | 4,7 | 42,26 |
| 4 | 5,75 | 4,0 | 41,66 |
| 3,5 | 3,36 | 3,0 | 34,49 |
| 3,3 | 3,90 | | |
| 3,2 | 4,03 | | |
| 3,1 | 4,63 | | |
| 2,6 | 2,66 | | |
| 2,5 | 2,75 | 2,5 | 21,89 |

Menggunakan grafik pada gambar 3 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. Tabel 3 memperlihatkan bahwa larutan Ni(II) dengan penambahan kitosan mempunyai pH 6,8; sedangkan larutan Mn(II) dengan penambahan kitosan mempunyai pH 4,7; sehingga pH awal setiap sistem berbeda. Volume penambahan asam nitrat antara sistem Mn(II) dan Ni(II) tidak sama, namun tidak jauh berbeda yaitu antara 1 mL hingga 5 mL.

Pengukuran pH dilakukan setiap 1 jam, 3 jam, 6 jam dan 24 jam. Tujuan pengukuran pH dilakukan berulang kali untuk melihat berapa lama proses adsorpsi berlangsung. Pada saat belum setimbang, pH sistem akan turun tetapi saat setimbang pH sistem relatif tetap. Untuk mengetahui pengaruh pH terhadap larutan, maka dibuat juga larutan kontrol. Larutan Mn(II) atau Ni(II) tanpa penambahan kitosan diukur konsentrasinya setelah penambahan asam nitrat sampai pH yang diinginkan. Kontrol juga dibuat secara kontinyu. Tabel 4 memperlihatkan bahwa untuk Mn(II) setelah adsorpsi terjadi kenaikan pH, berbeda dengan Nikel yang setelah adsorpsi justru terjadi penurunan pH.

Tabel 4. Pengamatan pH sebelum dan setelah adsorpsi (sistem batch)

| Ion yang diadsorpsi | Konsentrasi Ion | pH sistem | | Daya Adsorpsi (mg/g) |
|---------------------|-----------------|------------|------------|----------------------|
| | | Awal | Akhir | |
| Mn(II) | 100 | 4,9 | 5,2 | 5,1 |
| | 200 | 4,6 | 5,4 | 11,2 |
| Ni(II) | 100 | 5,7 | 5,4 | 6,4 |
| | 200 | 5,7 | 5,3 | 11,9 |

Reaksi (1) menunjukkan terjadinya protonasi dan deprotonasi gugus amino dalam kitosan. Perubahan gugus amino (-NH₂) menjadi ion NH₃⁺ dalam proses adsorpsi kitosan terhadap ion besi(II) ini, terlihat dengan adanya pergeseran serapan pada spektra inframerah sebelum dan sesudah adsorpsi yaitu terlihat pergeseran bilangan gelombang serapan pada 1631 cm⁻¹ sebelum adsorpsi menjadi 1634 cm⁻¹ setelah adsorpsi dan bila diamati lebih jauh terjadi kenaikan intensitas pita serapan tersebut. Jadi, saat kitosan ditambahkan dalam larutan ion logam kemungkinan akan terjadi reaksi seperti berikut :



R adalah komponen selain gugus -NH₂ dalam kitosan dan M adalah logam

Ketika reaksi (2) berlangsung, elektron bebas dari atom N berinteraksi dengan ion logam. Reaksi (2) mempunyai mekanisme yang sama dengan reaksi (3), meskipun gugus NH₂-kitosan sudah berubah menjadi bermuatan positif akibat menerima ion H⁺ dari lingkungan. Interaksi antara ion logam dengan atom N pada reaksi (2) lebih kuat daripada ikatan antara ion H⁺ dengan atom N pada reaksi (3) (protonasi gugus amino). Hal ini disebabkan kekuatan interaksi elektrostatik antara pasangan elektron bebas dari atom N dengan ion logam polivalen lebih kuat daripada interaksi elektrostatik antara pasangan elektron bebas dari atom N dengan proton monovalen (H⁺) (Li Jin and Renbi Bai, 2002:9768). Tetapi jika dilihat dari hasil pengamatan, tampak bahwa setelah proses adsorpsi terjadi penurunan pH sistem untuk Ni(II) dan kenaikan pH untuk sistem Mn(II) seperti tampak pada Tabel 4. Ini artinya mekanisme reaksi adsorpsi yang terjadi pada adsorpsi Ni(II) adalah tipe reaksi (3). Daya adsorpsi makin tinggi, penurunan pH makin besar. Meskipun demikian konsentrasi yang lebih tinggi ikut berperan terhadap kemampuan adsorpsi karena adanya tenaga desakan karena molekul ruah.

Untuk ion Mn(II) justru pH sistem setelah adsorpsi mengalami peningkatan dan bila dikaitkan dengan daya adsorpsi kitosan terhadap Mn(II) yang rendah, Kemungkinan saja terjadi pengendapan ion Mn(II) sebagai hidroksida karena pH awal sistem yang tinggi (mendekati 5) Namun dalam sistem Mn(OH)₂ tidak ikut dianalisis karena filtrat yang diukur disaring terlebih dulu untuk menghilangkan kitosan (kitosan terapung dalam larutan).

KESIMPULAN

Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kemampuan adsorpsi kitosan terhadap Ni(II) lebih tinggi dibandingkan terhadap Mn(II) untuk semua variasi pH. Daya adsorpsi kitosan terbesar pada pH sistem 4,7 baik terhadap ion Ni(II) maupun ion Mn(II).

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.
- 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 Scinces*, Bandung : November 2006, 912-916
- 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
- Jin, L and Bai, R. (2002). Machanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads. *Langmuir*. 18(25) : 9765-9770.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih diucapkan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional. yang telah membiayai pelaksanaan penelitian ini, dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dasar Nomor 036/SP2H/PP/DP2M/III/2007 Tanggal 29 Maret 2007