JURNAL KIMIA

Jurnal Hasil Penelitian Kimia dan Pembelajarannya

Terbit dua kali setahun pada bulan Januari dan Juli (ISSN 1412-8691) berisi tulisan ilmiah hasil penelitian kimia dan pembelajarannya

Ketua Penyunting

Prof. Dr. Nurfina Aznam, Apt.

Anggota Penyunting

Dr. Endang Widjajanti L.
Dr. Sri Atun
Dr. Phil. Hari Sutrisno
Togu Gultom, M.Si. M.Pd
Retno Arianingrum, M.Si
Regina Tutik, P., M.Si
Cahyorini Kusumawardani, M.Si

Penyunting Ahli

Prof. Dr. Sukardjo (UNY)
Bambang Ariwahjoedi, Ph.D (ITB)
Supranto, Ph.D (UGM)
Dr. Indyah Sulistyo Arty (UNY)
Prof. A.K., Prodjosantoso, Ph.D

Pelaksana Tata Usaha

Supono A.Md

Alamat Penyunting dan Tata Usaha: Jurdik Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta, Karangmalang Yogyakarta 55281. Telepon (0274) 586268 psw. 215. Langganan 2 nomor setahun Rp. 100.0000,00 (tidak termasuk ongkos kirim). Uang langganan dapat dikirim dengan wesel kepada Retno Arianingrum, M.Si ke alamat Tata Usaha.

Jurnal Kimia diterbitkan oleh Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta. **Penanggung Jawab**: Dr. Suyanta **(Kajurdik Kimia), Pengarah**: Endang Dwi Siswani, M.T **(Kaprodi Kimia)** dan Crys Fajar Partana, M.Si **(Kaprodi dik Kimia). Dekan**: Sukirman, M.Pd, **Pembantu Dekan I**: Ariswan, Ph.D, **Pembantu Dekan II**: Drs. Sutiman, **Pembantu Dekan III**: Suyoso, M.Si. Terbit pertama kali tahun 2002.

Naskah yang dimuat dalam jurnal ini merupakan hasil penelitian kimia dan pembelajarannya, diantaranya telah diseminarkan dalam Seminar Nasional Kimia Jurdik Kimia UNY. Penyunting menerima sumbangan penulis yang belum pernah diterbitkan dalam media cetak lain. Naskah ditulis mengikuti petunjuk yang ada pada sampul belakang jurnal ini.

J. Kim., 5, Th. V, Juli 2006 Halaman 40 – 84

DAFTAR ISI

- ➤ Penentuan Koefisien Perpindahan Massa pada Ekstraksi Minyak Kemiri (Lewat Model Matematika) (44 49)
- ➤ Reaksi Pendesakan Logam Pusat Mg-Klorofil, Sapto Nugrohadi dan Leenawaty Limantara (50 60)
- ➤ Sintesis dan Karakterisasi 4-Metoksikalkon dari Minyak Adas, Sri Handayani (61–64)
- ➤ Adsorpsi Kompetitif antara Cr(III), Cu(II) Dan Ni(II) oleh Kitosan, Endang Widjajanti Laksono, A.K. Prodjosantoso, dan Jaslin Ikhsan (65 72)
- Analisis Daya Jerap Serbuk Arang Kayu Kamper (Cinnamomum camphora) Teraktivasi Terhadap Ion Kadmium (Cd²⁺) dan Ion Seng (Zn²⁺), Ifanna Yuniyanto, Susila Kristianingrum, Siti Sulastri (73 84)

ADSORPSI KOMPETITIF ANTARA Cr(III), Cu(II) DAN Ni(II) OLEH KITOSAN

Endang Widjajanti Laksono, AK Prodjosantoso, Jaslin Ikhsan Jurdik Kimia, FMIPA, Uiversitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Penelitian ini bertujuan menentukan kemampuan kompetisi ion Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) pada proses adsorpsi oleh kitosan

Kitosan yang digunakan berasal dari cangkang kepiting dan dibuat melalui tiga tahap yakni tahap deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan hasil deasetilasi tidak dimurnikan, jadi masih tercampur kitin sekitar 20 sampai 30 %. Adsorpsi dilakukan pada suhu kamar selama 24 jam dan pH sistem optimum yaitu 5, dengan perbandingan adsorbat/adsorben 1:100 (b/V). Proses adsorpsi antara ion terpilih dilakukan secara serempak dengan dengan komposisi 1:1:1 untuk ketiga ion serta Cr(III): Cu(II); Cr(II) : Ni(II) (1:1). Karakterisasi kitosan dilakukan secara kualitatif dengan FTIR. Kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ion merupakan perbandingan antara banyaknya ion logam yang teradsorpsi per gram kitosan, sedangkan konsentrasi adsorbat sebelum dan setelah proses adsorpsi ditentukan menggunakan SSA.

Kemampuan kitosan Artinya kompleks kitosan- ion logam Cr(III), Zn(II), Ni(II) terbentuk antara gugus NH₂ kitosan dan –OH kitosan dengan kation. Sedangkan ion Cu(II) dengan kitosan cenderung membentuk monolayer yaitu Cu(II) terikat pada- NH₂ atau –OH.

Kata kunci: kitosan, adsorpsi, multilayer

PENDAHULUAN

berat dalam perairan Logam merupakan masalah lingkungan hingga saat ini belum dapat diatasi dengan baik, meskipun telah diusahakan untuk mengatasinya menggunakan berbagai misalnya pengendapan cara. secara elektrokimia, penyaringan ultra, pertukaran ion, maupun osmosis balik. Cara- cara tersebut sebagian besar justru menambah masalah baru yaitu adanya lumpur hasil pemrosesan. Pertukaran ion menggunakan karbon aktif komersial merupakan teknik vang paling baik. karena dapat menghilangkan Cd(II), Cr(III) dan Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II), disamping itu lumpur yang dihasilkan tidak banyak. secara ekonomi karbon aktif komersial sangat mahal untuk proses penghilangan logam berat (Saifuddin M. N dan Kumaran P , 2005). Penggunaan material alami seperti kitosan yang terdapat dalam cangkang sangat menarik bagi dunia industri, apalagi bila kemampuannya dapat mengurangi konsentrasi ion logam berat hingga konsentrasi tinggal dalam hitungan ppb (part per billion).

kepiting Cangkang 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. Cangkang kepiting mengandung protein (15,67% -23,90%), kalsium karbonat (53,70% -78,40%), dan kitin (18,70% - 32,20%), hal ini juga tergantung pada jenis kepiting dan tempat hidupnya (Marganof, Kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting akan digunakan sebagai adsorben. Material biosorben ini dapat mengikat baik spesi anionik maupun spesi kationik, tergantung pada pH sistem. Pada pH rendah, kurang dari 4 (Endang W dkk, 2006,) gugus amina pada kitosan akan

terprotonasi membentuk NH_3^+ menurut reaksi berikut:

Pembentukan spesi R- NH₃⁺ akibat pengasaman menyebabkan permukaan tidak dapat menyerap amoniak lagi pada saat dilakukan uji keasaman permukaan atau permukaan merupakan spesi kationik. Kondisi ini tepat bila yang akan diadsorpsi adalah anion. Sedangkan pada pH yang cukup tinggi atau lebih besar dari 4 kitosan akan terdeprotonasi .

Model adsorpsi antara adsorben kitosan dengan berbagai ion logam sangat perlu untuk diketahui, agar menghasilkan kitosan yang berkemampuan adsorpsi tinggi. Jenis interaksi kitosan dengan ion logam dibutuhkan pada saat memodifikasi kitosan dengan gugus pendukung seperti (Katsutoshi, EDTA-DTPA 1999,209). Sedangkan A. Sabarudin, Mitzuko O et al (2006, 52-56); Ebru Birlik, Arzu E et al, (2006,145-151); Rosi K, Toshio T, et al (2006) telah menggunakan kitosan sebagai pengikat logam. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsinya digunakan bantuan senyawa lain seperti asam suksinat (Ebru B, 2006, 145); dibuat menjadi resin (Rosi K, 2006, 246) maupun didoping dengan asam 3,4 dihidroksibenzole (A sabarudin, 2006, 52).

Penelitian tentang efektifitas kitosan sebagai adsorben telah banyak dilakukan, misalnya Adriana, Mudiiiati, Selvy Elvira dan Vera Setijawati (2001) penggunaan kitosan dari telah meneliti kulit udang untuk mengadsorpsi Cr(VI), Ika S. Wahyuningtyas (2004), menguji daya Adsorpsi kitosan dari kulit udang terhadap ion Cu(II). . Namun tidak satupun yang membahas mekanisme adsorpsinya. Secara sepintas dikatakan terjadi ikatan kompleks antara kitosan dengan logam, tetapi tidak dijelaskan lebih lanjut bagaimana kompleks ini terjadi, seperti Warlan Sugiyo (2002: 32) meneliti tentang pemanfaatan cangkang kepiting hijau (Scylla serrata)

sebagai adsorben untuk kobalt(II) dan nikel(II) dalam medium air. Hasil penelitiannya mengatakan bahwa adsorben yang mengandung gugus -NH₂ lebih banyak (kitosan) mengadsorpsi logam Co(II) dan Ni(II) lebih banyak dibanding adsorben kitin. Padahal kitosan memiliki dua jenis gugus fungsional yang dapat berperan sebagai site aktif yaitu -OH dan -NH₂ dan penelitian tersebut sama sekali tidak membandingkan spesi – OH pada kitosan dan kitin. Penelitian terdahulu yang mengimpregnasi kitosan dalam PVA (polivynil alkohol) sebagi adsorben Pb(II) (Li Jin, Renbi Bai, 2002, 9768) menjelaskan bahwa gugus yang berperan dalam adsorpsi ini adalah -NH₂ yang terikat pada kitosan. Padahal gugus -OH dalam spektrokimia merupakan ligan yang lebih kuat dibandingkan gugus -NH₂. selain itu gugus mempengaruhi sifat asam basa permukaan yang berarti juga akan mempengaruhi kekuatan ikatan atau selektifitas pengikatan ion logam (Endang Widjajanti , 2003: 51). Untuk itu perlu dikaji kembali -gugus apakah yang paling berperan dalam proses adsorpsi kitosan dengan berbagai ion logam.

Cangkang kepiting yang mengandung senyawa kimia kitin dan kitosan merupakan limbah yang mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak, yang selama ini termanfaatkan secara optimal. Cangkang kepiting mengandung protein (15,67% -23,90%), kalsium karbonat (53,70% -78,40%), dan kitin (18,70% - 32,20%), hal ini juga tergantung pada jenis kepiting dan tempat hidupnya (Marganof, 2003). Kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting akan digunakan sebagai adsorben, selanjutnya ion logam yang dipilih sebagai adsorbat adalah Cr(III), Ni(II), dan Cu(II). Ion Cr(III) menurut Lewis termasuk basa keras, sedangkan yang lain merupakan basa peralihan. Sedangkan -gugus aktif yang dimiliki oleh kitosan adalah -NH2 dan -OH termasuk dalam asam keras dan dapat

bereaksi dengan keempat logam secara mudah. Berdasarkan keteraturan kemampuan kitosan mengadsorp keempat ion logam dapat ditentukan jenis interaksi antara ion logam dengan permukaan logam.

Penentuan pola adsorpsi antara ion logam dengan kitosan sebagai adsorben dilakukan dengan mengalurkan konsentrasi ion logam pada saat setimbang berbagai variasi pada konsentrasi terhadap daya adsorpsi Pola isotherm kitosan. Langmuir memperlihatkan pembentukan monolayer pada permukaan sedangkan pola isotherm Freundlich mengasumsikan pembentukan kompleks permukaan multilayer vaitu terbentuknya ikatan antara lebih dari satu gugus aktif permukaan dengan ion logam.

METODOLOGI

Kitosan yang digunakan diisolasi dari cangkang kepiting hijau dan dilanjutkan dengan proses asetilasi tetapi tidak dimurnikan, sehingga dalam kitosan masih terkandung kitinnya. Parameter adsorpsi yang dipilih adalah pH sistem, massa adsorben dan konsentrasi adsorbat. Analisis kandungan ion yang teradsorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom, sedangkan karakterisasi kitosan sebelum dan setelah digunakan untuk adsorpsi dianalisis menggunakan FTIR.

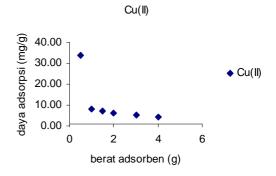
Massa adsorben dan pH sistem ditentukan melalui optimasi terlebih dahulu. Untuk massa adsorben digunakan ion logam Cu(II) sedangkan untuk pH sistem digunakan ion Ni(II). Sebagai parameter pendukung pemilihan pH sistem ditentukan pula keasaman permukaan pada kitosan yang telah dikondisikan pada pH tertentu. Adsorpsi dilakukan sistem batch selama 24 jam pada suhu kamar dan pH sistem 5 dengan perbandingan adsorben dan adsorbat 1:10 (b/v). Konsentrasi ion logam yang digunakan adalah antara 200 ppm hingga 1600 ppm. dilakukan dengan dua cara yaitu adsorpsi untuk ion masing- masing dan adsorpsi serentak antara ion Cr(III): Cu(II) dan

Ni(II) dengan komposisi 1:1:1; antara ion Cr(III) dan Ni(II) 1:1 dan Cr(III) dengan Cu(II) 1:1 dengan kondisi pH sistem 5, selama 24 jam pada suhu kamar dan perbandingan komposisi adsorben dan adsorbat 1:10 (b/v).

Pengaturan pH kitosan dilakukan menggunakan asam nitrat 1M dengan cara merendam kitosan pada pH tertentu (pH awal) setelah 24 jam pH air rendaman ditentukan pH nya dan ditetapkan sebagai sistem. Keasaman permukaan ditentukan secara gravimetri yaitu banyaknya gas amoniak yang teradsorpsi setelah pengaliran gas amoniak dalam watu tertentu. Semakin banyak gas teradsorpsi oleh permukaan berarti permukaan semakin asam, karena gas amoniak bersifat basa kuat.

HASIL DAN PEMBAHASAN Optimasi massa adsorben dan pH sistem.

Hasil optimasi massa adsorben menggunakan ion Cu(II) dan Zn(II) dapat digambarkan seperti pada Gambar 1. Tampak bahwa daya adsorpsi maksimal diperoleh untuk massa kitosan 0,5 gram dalam 50 mL larutan ion logam. Jadi untuk selanjutnya komposisi berat dan volume larutan yang digunakan pada proses adsorpsi adalah 1:10 (b/v).



Gambar1. Hubungan antara berat adsorben dan daya adsorpsi kitosan

Optimasi pH sistem dan keasaman permukaan pada tabel 1. memperlihatkan bahwa daya adsorpsi maksimal didapat untuk pH sistem 5 atau pH awal 3 dan penentuan pH sistem 5 ini mempunyai keasaman permukaan yang tertinggi. Permukaan yang asam sangat mendukung proses adsorpsi karena yang akan diadsorpsi adalah ion logam yang bersifat basa.

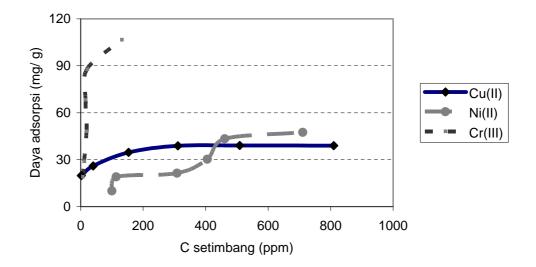
Tabel. 1. Daya Adsorpsi terhadap Ni(II) pada variasi pH sistem dan permukaan

pH awal	pH akhir	Keasaman	Daya adsorpsi
	(pH sistem)	permukaan (g)	terhadap Ni(II)
2	3,6		17.040
2,5	4,2	5.872	19.085
3	5.0	8.808	20.000
4	5,6		18.030

Adsorpsi kitosan terhadap masingmasing ion Cr(III), Ni(II), dan Cu(II)

Hasil adsorpsi yang dilakukan dapat digambarkan oleh grafik pada gambar 2. Nampak bahwa daya adsorpsi kitosan terhadap keempat ion berbedabeda. Yang paling awal mencapai kesetimbangan adalah ion Cr(III) diikuti

berturut- turut oleh Zn(II), Ni(II), dan Cu(II). Ini berarti kemampuan kitosan mengadsorpsi ion logam sesuai dengan kekuatan pembentukan kompleks ion logam. Artinya interaksi yang terjadi antara ion logam dengan permukaan adalah ionik.



Gambar 2. Hubungan daya adsorpsi kitosan terhadap berbagai ion logam

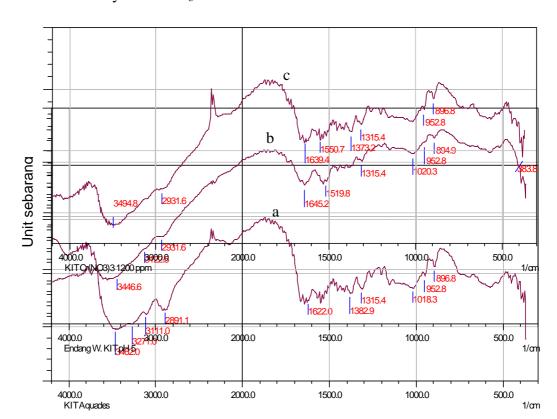
Pola adsorpsi untuk masingmasing ion pada gambar 2 terlihat berbedabeda. Namun secara umum Cr(III), Ni(II) dan Zn(II) cenderung mengikuti pola Freundlich sedangkan Cu(II) mengikuti pola Langmuir. Agar lebih akurat, maka dibuat grafik hubungan linear antara daya konsentrasi adsorpsi dan pada kesetimbangan dan ditentukan harga r (linearitasnya), seperti tertulis pada tabel 2.

Tabel. 2. Harga R pada grafik hubungan linear kitosan dengan ion logam

Ion	r Isoterm	r Isoterm
Logam	Langmuir	Freundlich
Cr(III)	0.72	0.80
Ni(II)	0,37	0,80 0.93
Cu(II)	0,98	0.93

Karakterisasi kitosan secara IR baik sebelum maupun setelah adsorpsi dapat dilihat pada gambar 3. Gugus fungsi –NH₂ dalam kitosan sebelum pengasaman muncul pada daerah serapan 1622 cm⁻¹, setelah pengasaman (pada pH 5) bergeser menjadi 1645 cm⁻¹. Menurut B. Afsin (1993: 109-120), H.E. Dastoor (1993: 279-289), dan Ming-Cheng Wu (1993: 4185), pada daerah 1645 cm⁻¹ adalah daerah serapan gugus fungsi -NH₃⁺. Setelah adsorpsi, pada gambar 3 terlihat terjadi pergeseran serapan gugus NH₃⁺ dari 1645,2 cm⁻¹ menjadi 1639.4 cm⁻¹ yang berarti gugus NH₃⁺ berikatan dengan ion NH_3^+ logam Terbentuknya akibat

pengasaman dapat dilihat pada reaksi 1. Pergeseran serapan memperlihatkan adanya perubahan lingkungan gugus –NH₂ kitosan.



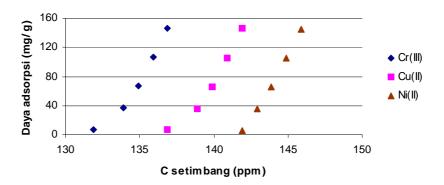
Gambar 3. Spektra IR kitosan (a) pH 5, sebelum adsorpsi (b) dan setelah Adsorpsi terhadap ion Cr(III) (c)

Terbentuknya multilayer pada proses adsorpsi mungkin disebabkan terikatnya gugus –OH kitosan oleh ion logam. Mengadopsi dari Jaslin Ikhsan (2005, k-13) kemungkinan gugus –OH dalam kitosan pada pH yang agak tinggi (antara 4 dan 5) mengalami deprotonasi menjadi :

 $R-OH + OH^- \leftrightarrow RO^- + H_2O$4) R adalah gugus selain NH2 dan OH dalam kitosan. RO yang terbentuk dapat berikatan dengan ion logam yang RO^{-} negatif. Gugus bermuatan merupakan inner sphere, reaksi (5) terjadi jika ion logam termasuk basa kuat (*hard base*) atau peralihan. Untuk ion Cu(II) kemungkinan tidak membentuk reaksi (5) karena Cu(II) tidak termasuk basa kuat. Namun tidak menutup kemungkinan dalam kuantitas Cu(II) yang sangat besar multilayer akan terbentuk

Adsorpsi kitosan terhadap Cr(III), Ni(II), Cu(II) serentak

Kemampuan adsorpsi kitosan terhadap ketiga ion terpilih secara serentak diperlihatkan oleh gambar 4. Nampak bahwa kemampuan kitosan terhadap ion Cr(III) lebih tinggi dibanding kan kedua ion lain.



Gambar 4. Adsorpsi kitosan dengan Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) serentak

Gambar 4 memperlihatkan bahwa pola adsorpsi ketiga ion hampir (kemiringan kurva hampir sama). Selain itu konsentrasi setimbang untuk masingmasing ion dalam larutan juga hampir sama sehingga sulit membandingkan daya adsorpsi kitosan terhadap ketiga ion tersebut secara serempak. Dengan memperhatikan gambar 2, maka dapat dikatakan Cr(III) jauh lebih kuat dibandingkan dengan Cu(II) ion Ni(II). Terlihat juga bahwa pada konsentrasi rendah Cu(II) lebih kuat diadsorpsi oleh Sebaliknya untuk konsentrasi kitosan. tinggi Ni(II) teradsorpsi kitosan lebih kuat. Maka dapat dikatakan bahwa antara Cu(II) dan Ni(II) berkompetisi merebut situs aktif kitosan.

KESIMPULAN

Kemampuan kitosan mengadsorpsi ion logam berturut- turut adalah Cr(III))> Ni(II) >Cu(II) pada saat kesetimbangan. Melalui antaraksi ionik antara kitosan dengan ion logam terbentuk kompleks permukaan antara gugus NH₂ kitosan atau –OH kitosan. Multilayer (pola Freundlich) cenderung terbentuk akibat ada dua gugus fungsi kitosan yang berkompetisi mengikat

ion logam, kecuali untuk ion Cu(II) yang cenderung mengikuti pola langmuir yaitu dengan membentuk mono layer.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih diucapkan kepada DIKTI yang telah membiayai penelitian ini melalui DANA PENELITIAN FUNDAMENTAL tahun anggaran 2006

PUSTAKA

B. Afsin, P.R. Davis, A. Pashusky, M.W. Robert, and D. Vincent. (1993). Reaction Pathways in the Oxyhydrogenation of Ammonia at Cu (110) Surfaces. *Surface Science*. 284: 109-120.

Endang W. Laksono. (2002). Studi Keasaman Permukaan Nikel Berhidroksil secara Spektroskopi Inframerah. *Prosiding Seminar* Nasional Kimia: 49-54.

H.E. Dastoor, P. Gardner, and D.A. King. (1993). The Coadsorption of Ammonia and Oxygen on Ni (110): A RAIRS Study. *Surface Science*. 289: 279-289.

Hiroaki M, Hisayoshi I, et al, 1999, Adsorption behavior of cobalt(II) on

- chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chemica Acta*, Volume 378, Issues 1-3, pages 279-285
- Jaslin Ikhsan. (2005). Memahami Proses Adsorpsi Ion Logam oleh Clay Mineral. *Prosiding Seminar* Nasional Penelitian: 10-19.
- Jaslin Ikhsan et al. (2004). Surface Complexation Modeling of the Sorption of Zn(II) by Montmorillonite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (252): 33-41.
- Jaslin Ikhsan, MJ Angove, et al, 2005, Cosorption of Zn(II) and 2,-3,or 4aminopyridine by montmorilonite, *J.of colloid and interface Science*, 284, 400-407
- McCash, E.M. (2001). Surface Chemistry.

 New York: Oxford University

 Press
- Ming-Cheng Wu, Truong, Charles M., and Goodman, Wayne. (1993). Interaction of Ammonia with a NiO (100) Surface Studied by HREELS and TPD Spectroscopy. *Physical Chemistry*. 97: 4182-4186.
- Katutoshi I, Kazuharu Y, Keisuke O, 1999, Adsortive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chemica Acta*, Volume 388, Issues 1-2, pages 209-218
- Ketrin KR, Takayanagi T, Oshima M, et al, 2006, Synthesis of a chitosan-

- based chelating resin and its application to the selective concentration and ultra trace determination of silver in water environmental samples, Analytica Chemica Acta, Volume 558, Issues 1-2, Pages 246-253
- Sabarudin A, Oshima M, Takayanagi T, et 2006, Functionalization of al, chitosan with 3.4dihydroxybenzoic acid for the adsorption/ collection of uranium in water sample and its determination by inductively coupled plasmamass spectrometry, Analytica Chemica Acta, In Press, online 18 August 2006
- Saifuddin M. Nomanbhay dan KumaranPalanisamy, 2005, Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal, *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol 8. No 1, Issues April
- 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.