

## **EFEK pH TERHADAP KEMAMPUAN ADSORPSI KITOSAN DENGAN LOGAM**

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

### **ABSTRAK**

Penelitian ini bertujuan menentukan efek pH sistem terhadap kemampuan adsorpsi kitosan dengan ion logam. Ion logam yang dipilih sebagai adsorbat adalah Ni(II), Pb(II) dan Fe (II).

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. Proses adsorpsi dilakukan selama 24 jam pada suhu kamar dengan mengatur pH sistem. 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 dipengaruhi oleh pH sistem. Daya adsorpsi kitosan terhadap Ni(II), Pb(II) dan Fe (II) optimal diperoleh pada pH sistem 5.

Kata kunci : kitosan, adsorpsi, pH sistem

## **THE EFFECT OF pH TO ADSORPTIVE CAPACITY OF CHITOSAN WITH METAL IONS**

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

### **Abstract**

The aim of this work is to study pH effect of system to adsorptive capacity of chitosan and metal ions. The metal ions used are Ni(II), Pb(II) dan Fe (II)

The subject of this research is chitosan. It was isolated by green crab's shell (*Scylla serata*) and prepared in three steps : deproteination, demineralization and deacetylation. The object of this work is adsorptive capacity of chitosan to metal ions. The adsorption experiment was carried out at room temperature for 24 hours at pH system arrangement. Adsorptive capacity is defined as differences of metal ion concentration due to the adsorption per gram chitosan. Metal ion concentration was measured by Atomic Absorption Spectrophotometry .

The result of this work concludes that adsorptive capacity of chitosan is influenced by pH of system. The optimal adsorptive capacity of chitosan to metal ion Ni(II), Pb(II) and Fe(II) reach at pH of system 5.

Key words : chitosan, adsorption, pH of system

## PENDAHULUAN

Kondisi proses adsorpsi antara adsorben kitosan dengan berbagai ion logam sangat perlu untuk diketahui, agar dapat menghasilkan kitosan yang berkemampuan adsorpsi tinggi. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan digunakan bantuan senyawa lain antara lain dengan asam suksinat (Ebru B, 2006, 145) maupun didoping dengan asam 3,4 dihidroksibenzole (A sabarudin, 2006, 52) . Penggunaan asam sebagai gugus pendukung tentu saja akan menurunkan pH sistem dan bias saja hal ini menyebabkan penurunan kualitas kitosan sebagai adsorben, sehingga perlu diketahui pH optimum proses adsorpsi kitosan – logam sehingga tetap dihasilkan kitosan dengan kualitas adsorpsi tinggi.

Penelitian tentang efektifitas kitosan sebagai adsorben telah banyak dilakukan, misalnya Adriana, Mudjijati, Selvy Elvira dan Vera Setijawati (2001) telah meneliti penggunaan kitosan dari kulit udang untuk mengadsorpsi Cr(VI), Ika S. Wahyuningtyas (2004), yang menguji daya Adsorpsi kitosan dari kulit udang terhadap ion Cu(II). Warlan (2002) dalam penelitiannya mengatakan bahwa adsorben yang mengandung gugus  $-NH_2$  lebih banyak (kitosan) mengadsorpsi logam Co(II) dan Ni(II) lebih banyak dibanding adsorben kitin.

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). Secara umum muatan permukaan suatu adsorben sangat bergantung pada pH, misalnya pada monmorilonit yang bermuatan positif pada pH rendah dan bermuatan negatif pada pH tinggi (Sposito, 1985). 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. Perbedaan muatan ini dapat diketahui dengan mengukur keasaman permukaan. Salah satu cara untuk mengukur keasaman permukaan adalah dengan mengalirkan gas amoniak. Semakin banyak amoniak yang diserap oleh permukaan, maka permukaan berarti semakin bersifat asam atau permukaan banyak mengandung proton (asam adalah proton donor) atau dapat dikatakan bahwa pH sistem menyebabkan permukaan mengalami protonasi. Sebaliknya, bila tidak mampu mengadsorpsi gas amoniak berarti permukaan bersifat kurang asam atau kekurangan proton dengan kata lain pH sistem menyebabkan terjadinya deprotonasi dari permukaan.

Cangkang kepiting yang mengandung senyawa kimia kitin dan kitosan merupakan limbah yang mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak, yang selama ini belum dimanfaatkan secara optimal. Kitosan yang diisolasi dari cangkang kepiting akan digunakan sebagai adsorben, selanjutnya ion logam yang dipilih sebagai adsorbat adalah Ni(II), Pb(II) dan Fe(II). Ion Ni(II), Pb(II) dan Fe(II) menurut Lewis termasuk basa peralihan. Sedangkan –gugus aktif yang dimiliki oleh kitosan adalah  $-NH_2$  dan  $-OH$  termasuk dalam asam keras dan dapat bereaksi dengan ketiga ion dengan mudah.

## 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  $Ni(NO_3)_2$  (E. Merck),  $Pb(NO_3)_2$  (E. Merck) dan  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (E. Merck)..

Pengaturan pH kitosan dilakukan menggunakan asam nitrat 1M dengan cara merendam kitosan pada pH tertentu (pH awal) setelah 24 jam pH larutan ditentukan pH nya dan ditetapkan sebagai pH 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.

Proses adsorpsi untuk masing-masing ion dilakukan pada suhu kamar selama 24 jam dengan perbandingan adsorben dan adsorbat 1:100 (b/v), pada pH tertentu dan variasi konsentrasi dari 200 ppm sampai 1800 ppm. 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

### Optimasi pH sistem.

Optimasi pH sistem dan keasaman permukaan pada tabel 1. memperlihatkan bahwa daya adsorpsi maksimal untuk Ni(II) dan Pb(II) didapat pada pH sistem 5 atau pH awal 3, tetapi untuk Fe (II) hasil maksimal didapat pada pH sistem 5,6. Hasil uji keasaman permukaan menggunakan gas amoniak seperti pada tabel 1 memperlihatkan bahwa yang bersifat paling asam adalah permukaan dengan pH sistem 5. Sedangkan pH sistem 5,6 dan 3,6 tidak mengadsorpsi amoniak artinya permukaan bersifat basa. Untuk permukaan yang bersifat basa jumlah pengurangan spesi ion logam akan menjadi besar, karena ion Fe(II), Ni(II) dan Pb(II) mengendap sebagai hidroksida. Itu sebbnya daya adsorpsi kitosan terhadap Fe(II) pada pH 5,6 tinggi karena Fe(II) tidak hanya diadsorpsi tetapi juga diendapkan. Untuk itu pH sistem yang dipilih adalah pH sistem 5 yang didukung dengan keasaman permukaan tinggi.

Tabel. 1. Daya Adsorpsi Kitosan terhadap Ni(II), Pb(II) dan Fe(II) pada berbagai pH sistem dan permukaan

pH awal	pH sistem	Keasaman permukaan	Daya adsorpsi kitosan (ppm/ g) terhadap		
			Ni(II)	Pb(II)	Fe(II)
2	3,6	--	17.0	36.8	229.5
2,5	4,2	5.872	18.5	35.1	254.6
3	5.0	8.808	<b>20.0</b>	<b>36.9</b>	266.6
4	5,6	--	19.1	36.6	<b>268.9</b>

Kitosan hasil isolasi dan kitosan yang dioptimasi pada berbagai pH dianalisis menggunakan FTIR, hasilnya ditabelkan seperti pada tabel 2. Nampak terlihat adanya pergeseran pita vibrasi dari kitosan awal dengan kitosan pada pH tertentu. Untuk gugus fungsi  $-NH$ , vibrasi bergeser dari keadaan awal  $1560\text{ cm}^{-1}$  menjadi  $1519\text{ cm}^{-1}$  pada semua kondisi pH, atau dapat dikatakan penambahan ion  $H^+$  (dari asam) menyebabkan pergeseran pita vibrasi akibat terjadinya reaksi (i) berikut :



Pita vibrasi gugus  $-OH$  nampak nyata mengalami perubahan pada setiap kondisi pH, baik untuk bilangan gelombang  $1630\text{ cm}^{-1}$  maupun untuk daerah  $3440\text{ cm}^{-1}$ , reaksi yang terjadi adalah :



Pergeseran pita vibrasi ini dimungkinkan adanya ikatan antara gugus fungsional  $-OH$  kitosan dengan  $OH^-$  yang berasal dari asam, sehingga akan menggeser pita vibrasi ke

bilangan gelombang lebih tinggi. Kondisi pH yang berbeda tidak menghasilkan perubahan yang signifikan, artinya pH rendah atau tinggi hasilnya dapat dikatakan mirip. Hasil yang didapat dengan mengukur keasaman permukaan lebih signifikan dibandingkan dengan hasil dari interpretasi spektra FTIR.

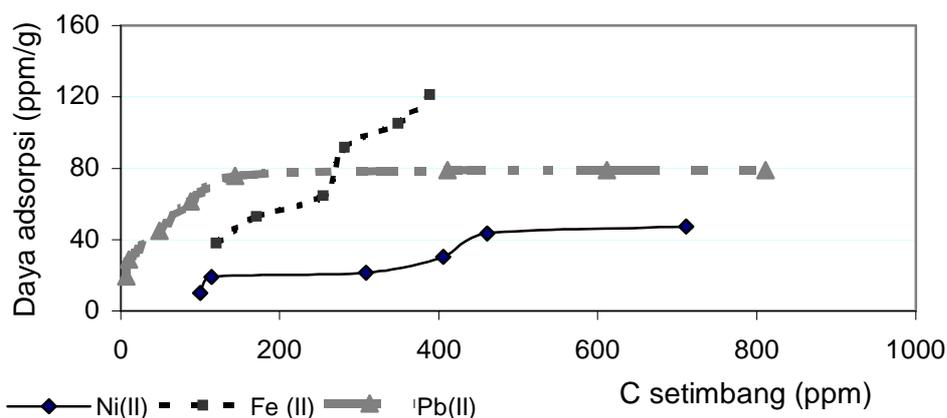
Tabel 2. Interpretasi Gugus Fungsi Spektra Inframerah Kitosan, Kitosan pada berbagai pH sistem

Bilangan Gelombang $\text{cm}^{-1}$					Interpretasi Gugus Fungsi
Kitosan	Kitosan pH 3,6	Kitosan pH 4,2	Kitosan pH 5	Kitosan pH 5,6	
1560,3	1519,8	1519,8	1519,8	1519,8	Vibrasi tekukan $-\text{NH}-$ amida
1631,7	1645,2	1633,6	1645,2	1645,2	Vibrasi gugus $-\text{OH}$
-	3118,7	3118,7	3112,8	3122,5	Penguat adanya gugus $-\text{NH}_2$
3446,6	3502,5	3492,9	3440,8	3446,6	Vibrasi gugus $-\text{OH}$

B. Afsin, P.R. Davis, A (1993:109), H.E. Dastoor, P. Gardner, and D.A. King. (1993: 279). Ming-Cheng Wu, Truong, Charles M., and Goodman, Wayne. (1993:4182)

#### Adsorpsi kitosan terhadap masing- masing $\text{Ni(II)}$ , $\text{Pb(II)}$ dan $\text{Fe(II)}$

Hasil adsorpsi kitosan yang dilakukan terhadap masing- masing ion pada berbagai konsentrasi dapat digambarkan oleh grafik pada gambar 2. Nampak bahwa daya adsorpsi kitosan terhadap keempat ion berbeda- beda. Yang paling awal mencapai kesetimbangan adalah ion  $\text{Pb(II)}$  diikuti  $\text{Ni(II)}$  dan  $\text{Fe(II)}$ . Namun Daya adsorpsi kitosan terbesar didapat pada adsorpsi dengan  $\text{Fe(II)}$ , sedangkan daya adsorpsi kitosan terendah untuk ion  $\text{Ni(II)}$  pada segala variasi konsentrasi. Ini berarti kitosan pada konsentrasi adsorbat rendah mampu menarik ion  $\text{Pb(II)}$  lebih kuat dibanding kedua ion lainnya, sedangkan pada konsentrasi tinggi kitosan justru mengadsorpsi  $\text{Fe(II)}$  lebih kuat dibandingkan kedua ion yang diteliti.



Gambar 2. hubungan daya adsorpsi kitosan terhadap ion  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  dan  $\text{Pb(II)}$ .

Jika dikaitkan dengan bentuk kurva isoterm, nampak bahwa  $\text{Pb(II)}$  cenderung membentuk kurva isoterm tipe L, ini berarti bahwa adsorben mempunyai afinitas tinggi

pada konsentrasi ion logam yang rendah. Interaksi antara ion logam dengan permukaan akan menurun dengan menurunnya permukaan aktif. Sebaliknya dengan ion Ni(II) dan Fe(II) kurva isotherm membentuk kurva S, pada konsentrasi ion rendah afinitas permukaan terhadap ion logam rendah dan afinitas makin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi ion logam (Mc. Cash, 2001). Jika dilihat dari situs aktif permukaan kitosan, maka nampak bahwa kedua situs ikut berperan dalam pengikatan dengan ion logam Fe(II) maupun Ni(II). Hal ini menunjukkan bahwa gugus aktif dalam kitosan ternyata tidak hanya  $-NH_2$  melainkan juga  $-OH$ . Lebih jauh reaksi yang mungkin terjadi adalah :



R adalah gugus lain dalam kitosan selain  $NH_2$  dan  $OH$ , sedangkan M adalah ion logam.

## KESIMPULAN

Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kemampuan adsorpsi kitosan dipengaruhi oleh pH sistem. Pada pH sistem 5 keasaman permukaan kitosan adalah paling tinggi sehingga daya adsorpsi kitosan terhadap Ni(II), Pb(II) dan Fe (II) optimal.

## PUSTAKA

- Adriana, Mudjiati, Selvy Elvira, dan Vera Setijawati. (2001). Adsorpsi Cr(VI) dengan Adsorben Khitosan. *Jurnal Kimia Lingkungan*. 3(1) : 32-34.
- 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.
- 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.
- 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.
- Ika S. Wahyuningtyas.(2003)., Sintesis Khitosan dari Udang dan Uji Daya Adsorpsinya terhadap Ion Cu (II). *Skripsi*. Yogyakarta: FMIPA UNY
- 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.
- 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.
- 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 Chimica Acta*, In Press, online 18 August 2006
- Sposito, G. 1984, *The Surface Chemistry of Soils*, New York: Oxford university Press

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.