

Adsorpsi Ion Besi(III) dan Kadmium(II) Menggunakan Gel Kitosan

Westriani Prambaningrum^a, Khabibi^{a*}, Muhammad Cholid Djunaidi^a

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: khabibi@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: chitosan, gel, adsorption, Fe(III) ions, Cd(II) ions</p>	<p>Water contamination by heavy metal ions is a serious problem for the environment and health. Contamination of metal ions in the solution can be reduced by adsorption them using chitosan gel. Chitosan gel was obtained by dissolving chitosan powder in acetic acid. The presence of amine groups (-NH₂) and hydroxyl (-OH) in chitosan can serve as a binder of Fe(III) and Cd(II) ions. This study aims were to make chitosan gel and apply it as adsorbent of Fe(III) and Cd(II) ions and determine the optimum pH of adsorption, maximum adsorption capacity and selectivity of chitosan gel on Fe(III) and Cd(II) adsorption with variation of pH. Chitosan powder was analyzed by FTIR to determine deacetylation degree. The formed gel was used as Fe(III) and Cd(II) adsorbents. The pH of the optimum adsorption of Fe(III) and Cd(II) ions was determined by pH variation at 2.8, 3, 4, 5, and 6. The maximum adsorption capacity of chitosan gel was determined by varying concentrations at 10 ppm, 30 ppm, 60 Ppm, 100 ppm, and 150 ppm. The results were interpreted with Langmuir isotherms, and the chitosan gel selectivity to Fe(III) and Cd(II) ions was determined by varying the pH of the mixed Fe(III) and Cd(II) mixtures. The result showed that chitosan gel with pore size was 0.9615–3.2692 μm from chitosan powder having deacetylation degree of 65,53%, pH optimum adsorption of Fe(III) ion at pH 4. While optimum pH of Cd(II) ion adsorption was at pH 5. The maximum adsorption capacity of chitosan gel to Fe(III) and Cd(II) ions were 11,574 mg / g and 8.446 mg/g respectively. The chitosan gel obtained was relatively more selective in adsorbing Fe(III) ions than the Cd(II) ions.</p>
<p>Kata kunci: kitosan, gel, adsorpsi, ion Fe(III), ion Cd(II)</p>	<p>Abstrak</p> <p>Kontaminasi air oleh ion logam berat merupakan masalah serius bagi lingkungan dan kesehatan. Kontaminasi ion logam dalam larutan dapat dikurangi dengan adsorpsi menggunakan gel kitosan. Gel kitosan diperoleh dengan melarutkan serbuk kitosan dalam asam asetat. Adanya gugus amina (-NH₂) dan hidroksil (-OH) pada kitosan dapat berfungsi sebagai pengikat ion Fe(III) dan Cd(II). Penelitian ini bertujuan untuk membuat gel kitosan dan mengaplikasikan sebagai adsorben ion Fe(III) dan Cd(II) dengan menentukan pH optimum adsorpsi, kapasitas adsorpsi maksimum, dan selektifitas gel kitosan terhadap adsorpsi ion Fe(III) dan Cd(II) dengan variasi pH. Serbuk kitosan dianalisis dengan FTIR untuk menentukan derajat deasetilasi. Gel yang terbentuk digunakan sebagai adsorben Fe(III) dan Cd(II). pH optimum adsorpsi ion Fe(III) dan Cd(II) ditentukan dengan melakukan variasi pH pada 2,8, 3, 4, 5, dan 6. Kapasitas adsorpsi maksimum gel kitosan ditentukan dengan melakukan variasi konsentrasi pada 10 ppm, 30 ppm, 60 ppm, 100 ppm, dan 150 ppm, kemudian hasilnya diinterpretasikan dengan isotherm Langmuir, dan selektifitas gel kitosan terhadap ion Fe(III) dan Cd(II) ditentukan dengan melakukan variasi pH larutan campuran Fe(III) dan Cd(II). Hasil penelitian yang diperoleh adalah gel kitosan dengan ukuran pori sebesar 0,9615–3,2692 μm dari serbuk kitosan yang memiliki derajat deasetilasi 65,53%, pH optimum adsorpsi ion Fe(III) pada pH 4, sedangkan pH optimum adsorpsi ion Cd(II) pada pH 5. Kapasitas adsorpsi maksimum gel kitosan terhadap ion Fe(III) dan Cd(II) masing-masing sebesar 11,574 mg/g dan 8,446 mg/g. Gel kitosan yang diperoleh relatif lebih selektif mengadsorpsi ion Fe(III) dibandingkan dengan ion Cd(II).</p>

1. Pendahuluan

Kontaminasi air oleh ion logam berat merupakan masalah serius bagi lingkungan dan kesehatan yang disebabkan oleh efek toksik dari ion logam tersebut pada konsentrasi rendah sekalipun. Ion logam yang mencemari lingkungan perairan di antaranya ion Fe(III) dan Cd(II) yang membahayakan manusia jika terakumulasi dalam tubuh [1](Darmono, 1995). Salah satu cara pengurangan logam berat yang paling banyak digunakan adalah adsorpsi karena metode ini aman, tidak memerlukan peralatan yang rumit dan mahal, mudah pengerjaannya, dan dapat di daur ulang [2](Erdawati, 2008). Kapasitas adsorpsi dari beberapa adsorben yang murah sedang banyak diteliti, seperti biopolimer yang diperoleh dari sumber daya alam terbarukan, yang relatif murah dan selektif dalam mengadsorpsi ion logam seperti kitosan. Kitosan mempunyai reaktivitas kimia yang tinggi sehingga dapat berperan sebagai penukar ion dan dapat berfungsi sebagai pengkhelet ion logam berat [3]. Penelitian ini bertujuan untuk membuat gel dari serbuk kitosan, menentukan kapasitas adsorpsi gel kitosan terhadap ion Fe(III) dan Cd(II) dengan isoterm Langmuir, dan mengetahui selektivitas relatif gel kitosan terhadap ion Fe(III) dan Cd(II) dengan variasi pH.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat gelas, timbangan analitis, *magnetic stirrer* Lab Tech, kertas saring, aluminium foil, FTIR Shimadzu 820 IPC, spektrofotometer serapan atom (AAS) PE 3110, dan *scanning electron microscopy* (SEM) JSM 6360LA, serbuk kitosan BRATACO, akuades, CH₃COOH 2% p.a, NaOH 1M p.a, FeCl₃.6H₂O p.a, CdCl₂.H₂O p.a, Na₂HPO₄ p.a, C₆H₈O₇ p.a.

Pembuatan Gel Kitosan

Sebanyak 2 gram serbuk kitosan ditambahkan dengan 50 mL asam asetat 2% kemudian diaduk selama 24 jam. Setelah itu gel kitosan dibiarkan beberapa saat lalu dituangkan pada cetakan kaca. Kemudian gel diredam dalam NaOH 1M dan dibiarkan 12 jam lalu dicuci dengan akuades hingga netral dan dikeringkan dalam desikator.

Adsorpsi Ion Fe(III) dan Cd(II)

Penentuan pH optimum lebih dahulu dilakukan dengan melakukan variasi pH 2,8, 3, 4, 5, dan 6. Kemudian nilai pH optimum digunakan untuk melakukan variasi konsentrasi 10, 30, 60, 100, dan 150 ppm. Hasil yang diperoleh diinterpretasikan pada isoterm Langmuir. Kadar ion Fe(III) dan Cd(II) yang tidak teradsorpsi diukur dengan AAS.

Uji Selektivitas Gel Kitosan

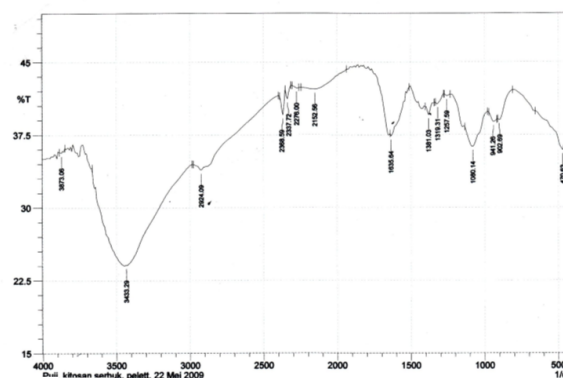
Sebanyak 5 erlenmeyer disiapkan, kemudian ditambahkan 12,5 mL larutan Cd(II) 100 ppm dan 12,5 mL larutan Fe(III) 100 ppm dan dilakukan pengaturan pH dengan menambahkan H₂SO₄ atau NaOH. Setelah itu 20 mL larutan buffer dengan variasi pH 2,8, 3, 4, 5, dan 6

serta 0,3 gram gel kitosan ditambahkan lalu diaduk selama 24 jam. Larutan hasil adsorpsi disaring dan filtratnya dianalisis dengan AAS.

3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Derajat Deasetilasi Serbuk Kitosan

Serbuk kitosan yang diperoleh dari BRATACO ditentukan derajat deasetilasinya untuk mengetahui persen gugus asetil yang diubah menjadi gugus amina. Semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan menandakan bahwa gugus asetil kitosan semakin sedikit dan gugus amina semakin banyak sehingga kitosan semakin mudah larut dalam asam asetat [4]. Gugus asetil (-COCH₃) yang berikatan pada atom nitrogen pada kitosan dapat mengurangi interaksi dengan ion logam. Intensitas gugus karbonil (-CO) dan N-H pada kitosan dapat diketahui dengan menggunakan FTIR seperti terlihat dari gambar 1.

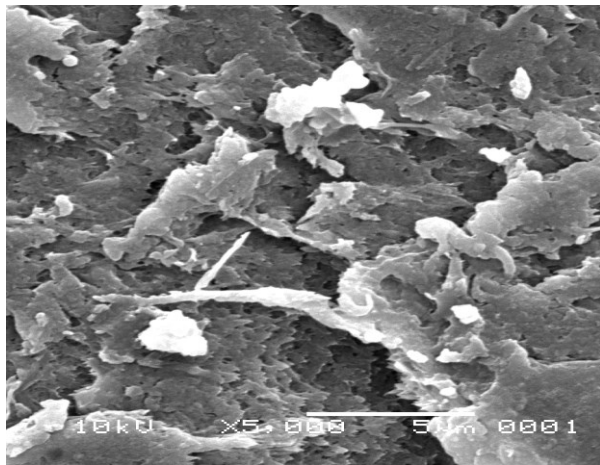


Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan

Puncak pada 3433,29 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya uluran N-H dengan % transmitansi 24,055% dan gugus karbonil (-CO) ditunjukkan pada 1635,64 cm⁻¹ dengan % transmitansi 37,337%. Berdasarkan spektra tersebut, diperoleh derajat deasetilasi kitosan sebesar 65,53%.

Pembuatan Gel Kitosan

Gel kitosan dapat dibuat dengan melarutkan serbuk kitosan dalam asam asetat. Kelarutan kitosan dalam asam asetat dipengaruhi oleh besarnya derajat deasetilasi kitosan. Semakin besar derajat deasetilasi maka kitosan semakin mudah larut dalam asam asetat karena dapat membentuk garam ammonium kuarterner. Adanya penambahan NaOH setelah pencetakan larutan kitosan menyebabkan terbentuknya gugus amina yang memiliki sepasang elektron bebas kembali [5]. Hal tersebut karena adanya ion OH⁻ yang dapat menarik H⁺ dari NH₃⁺. Gel kitosan yang diperoleh lalu dicuci hingga pH netral (pH=7) dengan akuades untuk menghilangkan NaOH maupun asam asetat yang masih terdapat pada permukaan gel kitosan. Kemudian gel dikeringkan di dalam desikator untuk menghilangkan air yang masih terdapat pada gel kitosan dan dilakukan analisis dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) untuk mengetahui morfologi permukaan dan distribusi pori pada membran kitosan seperti terlihat dari gambar 2.

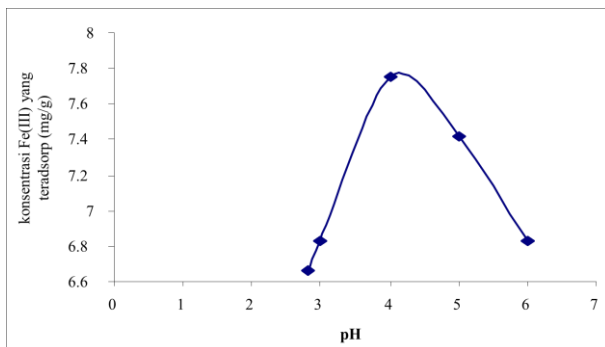


Gambar 2. Citra SEM Gel Kitosan

Citra SEM menunjukkan bahwa gel kitosan merupakan material berpori sehingga dapat digunakan sebagai adsorben karena ion Fe(III) dan Cd(II) dapat terjerap pada pori gel kitosan, namun ukuran pori tersebut tidak seragam yaitu berkisar 0,9615-3,2692 µm.

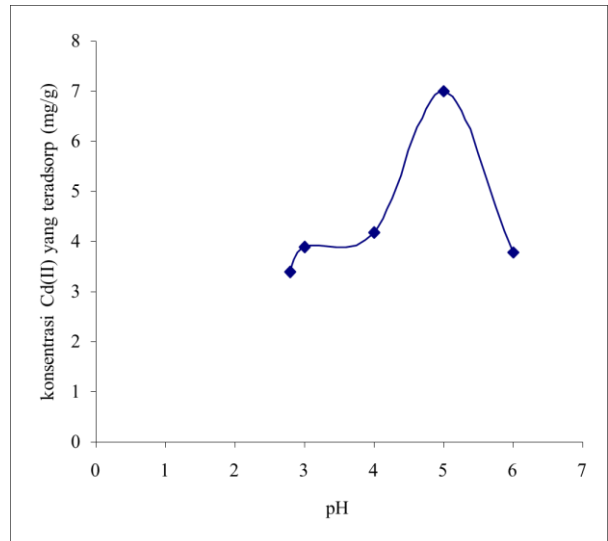
Adsorpsi Ion Logam Fe(III) dan Cd(II) oleh Gel Kitosan Variasi pH

Proses adsorpsi ion logam sangat dipengaruhi oleh kondisi pH larutan. Adanya pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Fe(III) dapat dilihat dari gambar 3.



Gambar 3. Grafik Fe(III)

Gambar 3 menunjukkan kecenderungan proses adsorpsi meningkat pada pH 2,8-4 dan menurun setelah pH 4. Pada pH rendah/asam akan memungkinkan terdapat banyak proton H⁺ yang tertarik ke NH₂ sehingga terbentuk amina yang terprotonasi (NH₃⁺). Pada pH di atas 4 terjadi penurunan adsorpsi karena ion Fe(III) cenderung lebih tertarik pada ion hidroksida dibandingkan pada gugus amina pada kitosan, namun belum membentuk endapan Fe(OH)₃, hanya terjadi interaksi antara ion Fe(III) dengan OH⁻. pH optimum adsorpsi ion Fe(III) terjadi pada pH 4, di mana adsorpsi Fe(III) terbanyak sebesar 7,75 mg/g. Hasil adsorpsi maksimum ion Cd(II) dapat dilihat pada gambar 4.

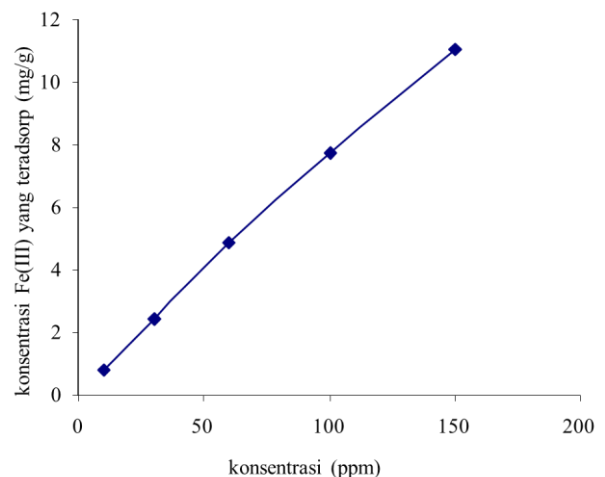


Gambar 4. Grafik Cd(II)

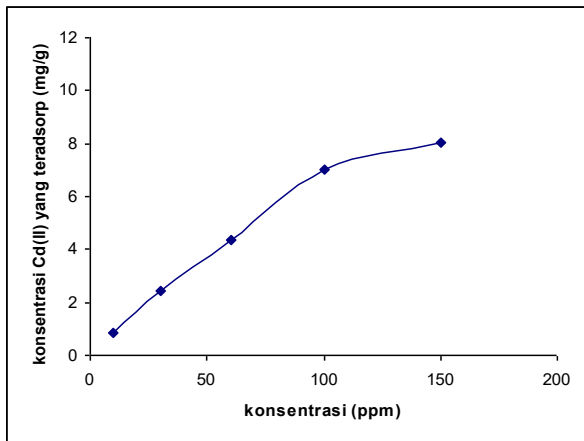
Adsorpsi ion Cd(II) cenderung meningkat dari pH 2,8-5 dan menurun setelah pH 5. Pada pH 5 merupakan pH optimum adsorpsi ion Cd(II), di mana gel kitosan mengadsorpsi ion Cd(II) paling banyak sebesar 6,99 mg/g.

Adsorpsi Ion Logam Fe(III) dan Cd(II) oleh Gel Kitosan Variasi pH Konsentrasi

Hasil adsorpsi ion Fe(III) dan Cd(II) mengalami peningkatan sesuai dengan penambahan konsentrasi awal larutan. Semakin besar konsentrasi maka kemampuan adsorpsi gel kitosan semakin meningkat. Dari gambar 5 dan 6 dapat dilihat peningkatan adsorpsi ion Fe(III) dan Cd(II) sebanding dengan penambahan konsentrasi awal.

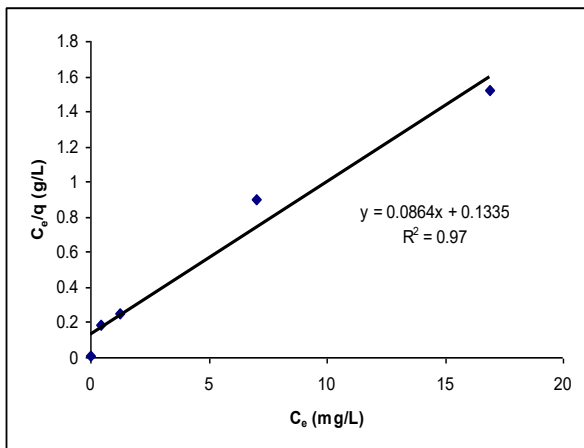


Gambar 5 Grafik adsorpsi ion Fe(III) dengan variasi konsentrasi

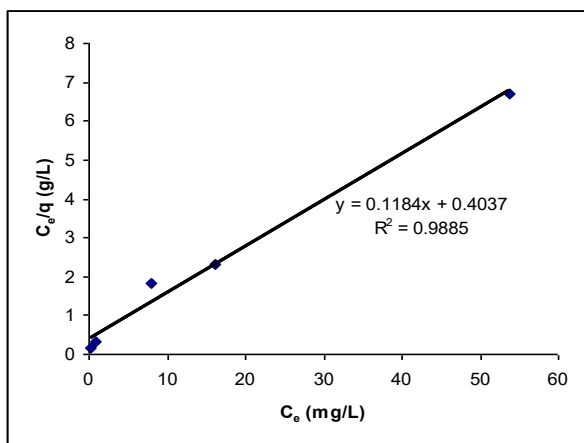


Gambar 6 Grafik adsorpsi ion Cd(II) dengan variasi konsentrasi

Gambar 5 dan 6 menunjukkan peningkatan kemampuan adsorpsi gel kitosan akibat kenaikan konsentrasi ion Fe(III) dan Cd(II). Hal ini karena semakin banyak ion Fe(III) dan Cd(II) yang berinteraksi dengan situs aktif kitosan. Kemudian dengan menginterpretasikannya pada isoterm langmuir, diperoleh persamaan garis seperti pada gambar 7 dan 8 yang dapat menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi maksimum.



Gambar 7 Grafik isoterm Langmuir Fe(III)

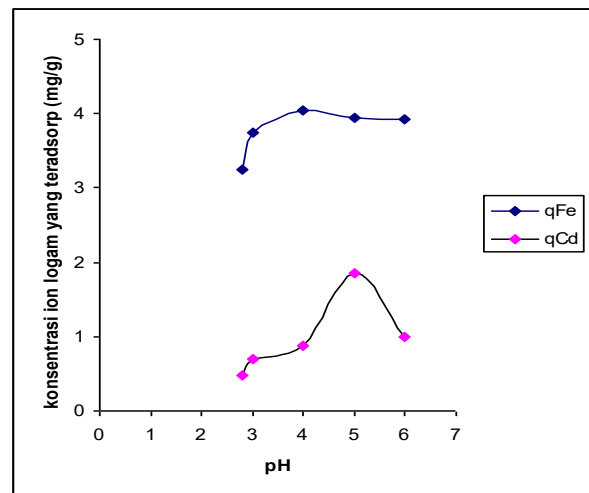


Gambar 8 Grafik isoterm Langmuir Cd(II)

Gambar 7 dan 8 menunjukkan adanya persamaan garis yang dapat digunakan untuk menghitung kapasitas adsorpsi maksimum ion Fe(III) dan Cd(II) pada gel kitosan. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum ion Fe(III) dan Cd(II) masing-masing sebesar 11,574 mg/g dan 8,446 mg/g. Kapasitas adsorpsi ion Fe(III) lebih besar dibanding ion Cd(II). Hal tersebut sesuai dengan teori HSAB (*Hard Soft Acid Base*) yaitu asam keras akan mudah berinteraksi dengan basa keras sedangkan asam lunak akan mudah berinteraksi dengan basa lunak. Ion Fe(III) merupakan asam keras yang lebih kuat berinteraksi dengan basa keras pada kitosan ($-NH_2$ dan $-OH$), sedangkan ion Cd(II) adalah asam lunak sehingga interaksinya dengan situs aktif kitosan ($-NH_2$ dan $-OH$) lebih lemah.

Uji Selektifitas Gel Kitosan terhadap Fe(III) dan Cd(II)

Selektifitas gel kitosan dapat diketahui dengan melakukan variasi pH. Adanya pengaruh pH terhadap interaksi ion Fe(III) dan Cd(II) dengan gel kitosan terlihat pada gambar 9.



Gambar 9 Grafik uji selektifitas gel kitosan

Grafik 9 menunjukkan bahwa gel kitosan mengadsorpsi ion Fe(III) lebih banyak dibandingkan ion Cd(II). Hal ini karena terjadinya interaksi yang lebih kuat antara ion Fe(III) yang merupakan asam keras dengan situs aktif kitosan ($-NH_2$ dan $-OH$) yang bersifat basa keras dibandingkan dengan interaksi ion Cd(II) (asam lunak) dengan situs aktif kitosan ($-NH_2$ dan $-OH$). Asam keras akan kuat berikatan dengan basa keras, sedangkan asam lunak akan kuat berikatan dengan basa lunak (Robert, 1992), sehingga ion Fe(III) teradsorpsi lebih banyak dibandingkan ion Cd(II). Selain itu jika dilihat dari jari-jari ion Fe(III) sebesar 0,6 Å, sedangkan jari-jari ion Cd(II) sebesar 0,97 Å. Nilai tersebut lebih kecil dibanding ukuran pori pada gel kitosan yaitu sebesar 0,9615-3,2692 μm, sehingga ion Fe(III) yang berukuran lebih kecil dari ion Cd(II) lebih mudah masuk ke dalam pori-pori gel dan terjebak di dalamnya, sehingga gel kitosan lebih selektif mengadsorpsi ion Fe(III) dibandingkan Cd(II).

4. Kesimpulan

Gel kitosan dengan pori sebesar 0,9615–3,2692 μm dapat dibuat dengan melarutkan serbuk kitosan dengan derajat deasetilasi sebesar 65,53% dalam asam asetat. Kapasitas adsorpsi maksimum gel kitosan terhadap ion Fe(III) sebesar 11,574 mg/g dan untuk ion Cd(II) sebesar 8,446 mg/g. Gel kitosan relatif lebih selektif mengadsorpsi ion Fe(III) dibandingkan dengan ion Cd(II).

5. Daftar Pustaka

- [1] Darmono, Logam dalam sistem biologi makhluk hidup, Penerbit Universitas Indonesia, 1995.
- [2] Erdawati, Kapasitas Adsorpsi Kitosan dan Nanomagnetik Kitosan terhadap Ion Ni(II), in: Seminar Nasional Sains dan Teknologi, Universitas Lampung, 2008.
- [3] Susan E Bailey, Trudy J Olin, R Mark Bricka, D Dean Adrian, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water research*, 33 (1999) 2469–2479.
- [4] Dietrich Knorr, Functional properties of chitin and chitosan, *Journal of Food Science*, 47 (1982) 593–595.
- [5] Elaine Yi-Hua Lin, A Study of the Mobility of Silver Ions in Chitosan Membranes, in: *Chemical Engineering*, University of Waterloo, Ontario, 2007.