



STUDI KINETIKA DAN TERMODINAMIKA ADSORPSI TEMBAGA (II) MENGGUNAKAN ADSORBEN KITIN-SELULOSA HASIL IMPREGNASI

Aldes Lesbani^{*)}, Sherly Agustina, Nurlisa Hidayati dan Risfidian Mohadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

Jl. Raya Palembang Prabumulih Km 32 Inderalaya Ogan Ilir 30662 Sumatera Selatan

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Februari 2015
Disetujui Maret 2015
Dipublikasikan Mei 2015

Kata kunci:
kitin
selulosa
tembaga(II)
kinetika
termodinamika

Abstrak

Telah dilakukan proses impregnasi kitin dari cangkang bekicot dan selulosa dari jerami padi menggunakan thiourea sebagai impregnant. Hasil impregnasi dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR yang dibandingkan dengan spektra FT-IR kitin maupun selulosa sebelum impregnasi. Selanjutnya hasil impregnasi kitin-selulosa digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi tembaga(II). Proses adsorpsi dipelajari melalui parameter kinetika dan termodinamika dan dibandingkan dengan kitin dan selulosa sebelum impregnasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses impregnasi berhasil dilakukan yang ditunjukkan adanya bilangan gelombang baik untuk kitin maupun selulosa pada spektra FT-IR. Hasil penentuan parameter kinetika menunjukkan proses adsorpsi mengikuti order laju reaksi adsorben hasil impregnasi ($0,006 \text{ minit}^{-1}$) > kitin ($0,005 \text{ minit}^{-1}$) > selulosa ($0,004 \text{ minit}^{-1}$). Penentuan parameter termodinamika yang diamati dari kapasitas adsorpsi menunjukkan order kapasitas adsorpsi pada adsorben hasil impregnasi ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$) > kitin ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$) > selulosa ($0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$).

Abstract

Impregnation of chitin from snail shell and cellulose from rice straw using thiourea as impregnant agent has been carried out. The material from impregnation was characterized using FT-IR spectrophotometer, which compared with FT-IR spectrum of chitin and cellulose before impregnation. The results showed that impregnation process was successfully carried out, which was indicated by wavenumber both for chitin and cellulose in the FT-IR spectrum. Determination of kinetic parameter shows adsorption process followed the rate order reaction in the term adsorbent from impregnation ($0.006 \text{ minute}^{-1}$) > chitin ($0.005 \text{ minute}^{-1}$) > cellulose ($0.004 \text{ minute}^{-1}$). Thermodynamic parameter which was determined from adsorption capacity indicated adsorbent from impregnation ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$) > chitin ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$) > cellulose ($0.63 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$).

Pendahuluan

Adsorpsi merupakan salah satu metode dalam penanggulangan cemaran logam-logam khususnya logam berat (Oscik; 1982). Proses adsorpsi menggunakan material adsorben untuk mengikat atau menjebak ion-ion logam yang ada dalam larutan. Metode ini merupakan salah satu metode yang efektif mengingat cara pengerjaan yang mudah, waktu yang dibutuhkan relatif singkat, peralatan yang sederhana, tidak menimbulkan efek samping bagi kesehatan manusia dan lingkungan, serta ekonomis karena tidak memerlukan biaya yang banyak (Adamson; 1990).

Beberapa adsorben yang telah digunakan dapat menanggulangi cemaran logam secara efektif seperti kitin, kitosan (Gyliene, *et al.*; 2002), serbuk kayu, sabut kelapa, selulosa (O'Connell, *et al.*; 2006), karbon aktif (Choy, *et al.*; 1999), zeolit (Cheng and Reinhard; 2006), material berpori, maupun material golongan lempung. Adsorben-adsorben tersebut dapat digolongkan sebagai adsorben senyawa organik dan adsorben senyawa anorganik (Lesbani; 2001). Adsorben organik maupun anorganik tersebut secara umum diperoleh dari alam yang dipergunakan secara langsung untuk penanggulangan cemaran logam berat. Adapun dasar penggunaannya yakni adanya gugus-gugus aktif maupun pori yang terdapat dalam adsorben yang dapat mengikat atau menjebak ion-ion logam dalam larutan (Santosa, *et al.*; 2003).

Dalam usaha meningkatkan kemampuan adsorpsi adsorben yang berasal dari alam tersebut yang terindikasi dari kapasitas adsorpsi, maka dalam penelitian ini dilaporkan adsorben hasil impregnasi kitin dan selulosa dengan impregnasi thiourea sebagai adsorben ion logam tembaga (II). Proses impregnasi merupakan fenomena fisik penggabungan dua material menggunakan suatu zat impregnasi yang dalam penelitian ini digunakan thiourea (Zhou, *et al.*; 2004). Faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi yang meliputi parameter kinetika dan termodinamika dibahas secara rinci dan dibandingkan dengan adsorben kitin maupun selulosa tanpa proses impregnasi dalam menyerap ion logam tembaga (II) dari larutan.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yakni seperangkat alat gelas kimia standar, *hot plate* dengan pengaduk *magnetic*, *shaker*, *oven*, serta peralatan karakterisasi yakni spektrofotometer serapan atom type *JSM6360 LA*, dan spektrofotometer FT-IR *Shimadzu 8201 PC*.

Bahan-bahan kimia yang digunakan ber-kualitas *analytical grade* buatan *Merck* yakni natrium hidroksida, asam klorida, tembaga (II) klorida, asam sulfat, thiourea, ammonium asetat, dan metanol. Kitin diperoleh dari cangkang bekicot (*Achatina fulica*) serta selulosa dari jerami padi.

Ekstraksi kitin dari cangkang bekicot (*Achatina fulica*) dan karakterisasinya (Majeti & Kumar; 2000). Cangkang bekicot halus 100 mesh sebanyak 150 g di demineralisasi menggunakan asam klorida 0,5 M sebanyak 450 mL. Campuran diaduk dan dipanaskan pada temperatur 60°C. Proses pengadukan dilakukan selama 30 menit. Kemudian campuran di saring dan residu yang diperoleh dan cuci dengan akuades hingga pH 6-7. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 60°C selama 2 Jam. Padatan kering sebanyak 100 g yang diperoleh kemudian dideproteinasi menggunakan natrium hidroksida 1 M sebanyak 500 mL. Campuran diaduk dan dipanaskan pada temperatur 65°C selama 2 jam. Padatan yang diperoleh dicuci hingga pH 6-7 dan dikeringkan dalam *oven* untuk diperoleh kitin. Senyawa kitin yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR.

Ekstraksi selulosa dari jerami padi dan karakterisasinya (Lenihan, *et al.*; 2010). Sebanyak 100 g serbuk jerami padi ukuran 100 mesh di rendam dengan metanol sebanyak 200 mL dalam botol dimana serbuk jerami padi terendam dengan metanol. Proses perendaman dilakukan selama 2 hari dan kemudian metanol diganti hingga warna larutan metanol menjadi bening. Dalam penelitian ini larutan metanol diganti sebanyak 4 kali yang kemudian diperoleh larutan metanol yang bening. Kemudian disaring dan padatan yang diperoleh dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 60°C selama 3 jam. Selanjutnya padatan sebanyak 80 g di rendam dengan asam klorida dengan konsentrasi 5% (v/v) selama 3 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur ruang. Kemudian campuran disaring, dicuci dengan air dan padatan yang diperoleh dikeringkan dalam *oven* selama 3 jam. Padatan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR.

Impregnasi kitin dan selulosa serta karakterisasinya (Zhou, *et al.*; 2004). Kitin-selulosa diimpregnasi menggunakan thiourea dengan cara mengendapkan campuran selulosa 4 g kedalam 100 mL natrium hidroksida 1,5 M. Campuran kemudian ditambah thiourea 0,65 M sebanyak

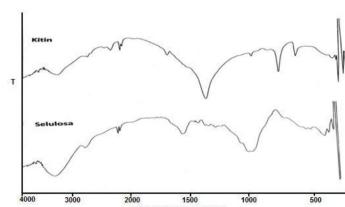
300 mL. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Campuran kemudian disimpan dalam lemari pendingin pada suhu 0°C selama 8 jam untuk diperoleh larutan I. Sebanyak 10 g kitin ditambah dengan natrium hidroksida 46% sebanyak 8 mL dalam air es dan diaduk selama 6 jam. Campuran kitin kemudian ditambah dengan air es sebanyak 52 g untuk diperoleh larutan II. Larutan I dan II dicampur dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Campuran kemudian ditambah asam sulfat sebanyak 10 mL dan didiamkan selama 2 jam. Setelah 2 jam terbentuk padatan hasil impregnasi kitin-selulosa. Padatan kemudian dicuci dengan akuades dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR.

Studi kinetika dipelajari dengan melakukan variasi waktu adsorpsi kitin-selulosa dengan tembaga (II). Sebanyak 0,1 g kitin-selulosa diinteraksikan dengan tembaga (II) 100 mg/L sebanyak 10 mL dengan di *shaker*. Waktu interaksi diamati yakni 10, 30, 60, dan 120 menit. Hasil interaksi yakni filtrat diukur dengan spektrofotometer serapan atom untuk dilihat kandungan tembaga (II) yang tersisa.

Studi termodinamika dipelajari dengan melakukan variasi konsentrasi tembaga (II) dengan kitin-selulosa. Sebanyak 0,1 g kitin-selulosa di interaksikan dengan tembaga (II) selama 10 menit dengan konsentrasi tembaga (II) yakni 5, 10, 50, dan 100 mg/L sebanyak 10 mL. Hasil interaksi yakni filtrat diukur kandungan tembaga (II) yang tersisa dengan spektrofotometer serapan atom.

Hasil dan Pembahasan

Kitin yang diperoleh dari cangkang bekicot dan selulosa dari jerami padi hasil ekstraksi dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer FT-IR. Spektra FT-IR yang diperoleh untuk kitin dan selulosa dibandingkan dengan data vibrasi kitin dan selulosa dari literatur (O'Connell, *et al.*; 2006, Gyliene, *et al.*; 2002). Spektra FT-IR kitin dan selulosa tersaji pada Gambar 1.

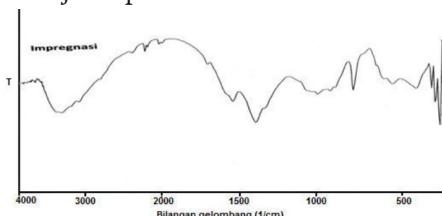


Gambar 1. Spektra FT-IR kitin dan selulosa

Pada Gambar 1. terlihat bahwa adanya puncak-puncak untuk kitin pada bilangan gelombang 344,7 cm⁻¹ yang menunjukkan vibra-

si ulur -OH yang terdapat pada kitin. Pita serapan pada bilangan gelombang 2935,5 cm⁻¹ yang diperkuat oleh pita serapan pada 2978,1 cm⁻¹ dan 2924,1 cm⁻¹ menunjukkan rentangan dari metilen (-CH₂-) (Solomons & Fryhle; 2008). Bilangan gelombang pada 1473,6 cm⁻¹ menunjukkan gugus -C-C- yang terdapat pada kitin hasil ekstraksi. Gugus amida (-NH-) yang spesifik terdapat pada kitin muncul pada bilangan gelombang 1629,7 cm⁻¹. Selanjutnya pada Gambar 1. juga terlihat spektra FT-IR selulosa hasil ekstraksi. Spektra FT-IR selulosa hasil ekstraksi pada Gambar 1. menunjukkan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3425,6 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur dari gugus -OH sedangkan vibrasi ulur dari gugus -OH murni muncul pada bilangan gelombang 3350,7 cm⁻¹. Bilangan gelombang 1300-1000 cm⁻¹ yang menunjukkan keberadaan -O- yang merupakan penghubung rantai karbon dalam selulosa yang diperkuat oleh bilangan gelombang 1064,7 cm⁻¹. Hal ini membuktikan bahwa gugus-gugus fungsional selulosa hasil ekstraksi mirip dengan selulosa standar yang beredar di pasaran.

Selanjutnya dilakukan proses impregnasi kitin hasil ekstraksi dengan selulosa hasil ekstraksi menggunakan tiourea sebagai impregnasi. Spektra FT-IR kitin-selulosa hasil impregnasi disajikan pada Gambar 2.

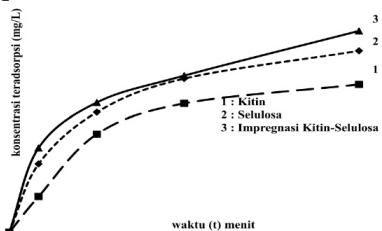


Gambar 2. Spektra FT-IR kitin-selulosa hasil impregnasi

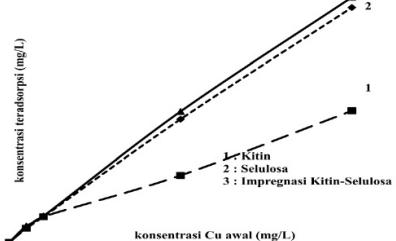
Spektra FT-IR kitin-selulosa hasil impregnasi seperti yang tersaji pada Gambar 2. menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3387,0 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi ulur -OH dari kitin-selulosa hasil impregnasi. Pita serapan pada 2931,8 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur dari gugus metilen (-CH₂-). Vibrasi tekuk dari NH pada kitin yang sama dengan NH dari NH₂ pada thiourea muncul pada bilangan gelombang 1600-1650 cm⁻¹ yang diperkuat pada bilangan gelombang 1620,2 cm⁻¹ sedangkan bilangan gelombang pada 1473,6 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi dari -C-C- (Solomons & Fryhle; 2008).

Selanjutnya dilakukan proses adsorpsi meng-gunakan adsorben kitin-selulosa hasil

impregnasi terhadap ion tembaga (II) dalam larutan. Proses adsorpsi dipelajari melalui penentuan parameter kinetika dan termodinamika melalui pengamatan pengaruh waktu adsorpsi dan pengaruh konsentrasi tembaga (II) seperti tersaji pada Gambar 3. dan 4.



Gambar 3. Pengaruh waktu adsorpsi tembaga (II)



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi adsorpsi tembaga (II)

Dari data Gambar 3. dan 4. terlihat bahwa baik pengaruh waktu adsorpsi tembaga (II) dan pengaruh konsentrasi tembaga (II) terlihat memiliki kecenderungan yang sama baik untuk adsorben kitin, selulosa maupun adsorben hasil impregnasi. Secara umum adsorben selulosa mengadsorp tembaga (II) lebih kecil dari kitin dan adsorben hasil impregnasi. Adsorben hasil impregnasi kitin-selulosa memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dari adsorben kitin maupun selulosa. Dari data pada Gambar 3. dapat diperoleh data konstanta laju adsorpsi tembaga (II) dengan menggunakan persamaan *Langmuir-Heinselwood* yang merupakan parameter kinetika. Parameter termodinamika yakni kapasitas adsorpsi diperoleh dari Gambar 4. dengan menggunakan persamaan *Langmuir* (Shaw; 1983).

Data konstanta laju adsorpsi ion tembaga (II) disajikan pada Tabel 1. dan data kapasitas adsorpsi ion tembaga (II) pada kitin-selulosa hasil impregnasi disajikan pada Tabel 2.

Tabel 1. Konstanta laju adsorpsi tembaga (II)

No	Adsorben	Konstanta laju adsorpsi (menit ⁻¹)
1	Kitin	0.005
2	Selulosa	0.004
3	Hasil impregnasi	0.006

Dihitung menggunakan persamaan langmuir-Heinselwood

Tabel 2. Kapasitas adsorpsi tembaga (II)

No	Adsorben	Kapasitas adsorpsi (mol/g)
1	Kitin	2.5×10^{-4}
2	Selulosa	0.63×10^{-4}
3	Hasil impregnasi	5.0×10^{-4}

Dihitung menggunakan persamaan langmuir

Data pada Tabel 1. menunjukkan bahwa konstanta laju adsorpsi tembaga (II) pada adsorben hasil impregnasi memiliki reaktivitas yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan adsorben kitin maupun selulosa. Hal ini disebabkan karena reaktivitas gugus-gugus yang mengikat tembaga (II) lebih banyak pada adsorben kitin-selulosa bila dibandingkan dengan adsorben kitin maupun selulosa. Fenomena serupa terlihat pada pengamatan parameter termodinamika. Pada Tabel 2. terlihat bahwa adsorben kitin-selulosa hasil impregnasi memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorben kitin maupun selulosa. Kapasitas adsorpsi tembaga (II) mengikuti order pada kitin-selulosa hasil impregnasi > kitin > selulosa. Order ini dapat diperjelas dengan keterlibatan gugus fungsi yang merupakan ligan dengan donor pasangan elektron yang dapat mengikat ion logam tembaga (II). Pada adsorben kitin-selulosa hasil impregnasi terdapat gugus-gugus fungsi -NH, -C=O, dan -OH dengan jumlah yang banyak yang merupakan donor pasangan elektron yang diharapkan tidak ada kompetisi adsorpsi tembaga (II) yang terjadi. Bila hal ini terjadi maka kemungkinan pembentukan khelat dapat teramat. Namun pada penelitian ini tidak diteliti lebih lanjut. Berbeda halnya dengan adsorben kitin yang memiliki gugus -NH, -C=O, dan -OH dengan jumlah yang sedikit maupun selulosa yang hanya memiliki gugus -OH yang dapat berfungsi sebagai ligan atau donor pasangan elektron. Pada akhirnya kapasitas adsorpsi tembaga (II) pada kitin-selulosa hasil impregnasi dapat digunakan secara efektif dalam menanggulangi cemaran ion tembaga (II) dalam larutan.

Simpulan

Spektra FT-IR menunjukkan adsorben kitin-selulosa berhasil di impregnasi. Kinetika adsorpsi yang ditunjukkan dari data laju adsorpsi tembaga (II) pada adsorben hasil impregnasi (0.006 menit^{-1}) lebih cepat bila dibandingkan dengan adsorben kitin (0.005 menit^{-1}) maupun selulosa (0.004 menit^{-1}). Kapasitas adsorpsi yang menunjukkan parameter termodinamika menunjukkan adsorben dari hasil impregnasi

memiliki kapasitas lebih besar (5×10^{-4} mol/g) dibanding adsorben kitin ($2,5 \times 10^{-4}$ mol/g) maupun selulosa ($0,63 \times 10^{-4}$ mol/g).

Ucapan Terima kasih

Disampaikan kepada Dirjen Dikti Melalui Lembaga Penelitian Universitas Sriwijaya atas pembiayaan penelitian melalui skim Hibah Fundamental-Program Desentralisasi dengan No. Kontrak 120/UN9.3.1/LT/2014 dan Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya atas penggunaan alat laboratorium.

Daftar Pustaka

- Adamson, A.W. 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*. 4th Ed. John Wiley and Sons. New York
- Cheng, F., Reinhard, M. 2006. Sorption of Trichloroethylene in Hydrophobic Micropores of Dealuminated Y Zeolites and Natural Minerals. *Environ. Sci. Technol.* 40. 7694-7701
- Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F. 1999. Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated Carbon. *Res. Conservation and Recycling*. 27. 57-71
- Gyliene, O., Rekertas, R., Salkauskas, M. 2002. Removal of Free and Complexed Heavy-Metals Ions by Sorbents Produced From Fly (*Musca domestica*) Larva Shells. *Water Res.* 36. 4128-4136
- Majeti, N.V., Kumar, R. 2000. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *Reac & Funct. Polymers*. 46. 1-27
- Oscik, J. 1982. *Adsorption*. John Wiley. Chichester
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F. 2006. A Chelating Cellulose Adsorbent For the Removal of Cu (II) from Aqueous Solutions, *J. Appl. Polymer. Sci.* 99. 2888-2897
- Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M.N.M., Rooney, D.W., Walker, G.M. 2010. Dilute Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Eng. J.* 156. 395-403
- Lesbani, A. 2001. *Peranan Mekanisme Pertukaran Kation dan Pembentukan Kompleks Dalam Adsorpsi Seng (II) dan Kadmium (II) pada Adsorben Cangkang Kepiting Laut*. Tesis Magister Kimia. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta
- Santosa, S.J., Narsito, Lesbani, A. 2003. The Determination of Active site, Capacity, Energy and Rate Constant on the Adsorption of Zn(II) and Cd(II) on Chitin. *J. Ion. Exchange*. 14. 89-92
- Shaw, D.J. 1983. *Introducing to Colloid and Surface Chemistry*. 3th ed Butterworths. London
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B. 2008. *Organic Chemistry*. 9th Ed. John Wiley & Sons. Inc. USA
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., Guo, S. 2004. Cellulose/Chitin Beads For Adsorption of Heavy Metals in Aqueous Solution. *Water Res.* 38. 2643-2650