

Sintesis Kitosan-Silika *Bead* serta Aplikasinya untuk Menurunkan Kadar Ion Cr(VI) dalam Larutan

M Y Sari[✉], E B Susatyo

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang, Indonesia

Info Artikel

Sejarah Artikel:

Diterima 11 Juli 2017

Disetujui 23 September 2017

Dipublikasikan 1 Oktober 2017

Keywords:

chitosan-silica beads, metal ions Cr(VI), adsorption capacity

Abstrak

Telah dilakukan sintesis kitosan-silika *bead* sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Cr(VI) dalam larutan. Tujuan penelitian adalah untuk mengetahui kondisi optimum yakni komposisi kitosan dan silika, waktu kontak dan konsentrasi ion logam Cr(VI) maksimal. Kitosan-silika *bead* disintesis dengan variasi komposisi kitosan dan silika *bead* 1:4; 1:1; dan 4:1, kemudian komposisi optimum yang diperoleh diaplikasikan dalam menurunkan ion logam Cr(VI) dengan variasi bertahap waktu kontak (30, 60, 90 dan 120 menit) dan konsentrasi (50-250 ppm). Kandungan ion Cr(VI) dalam larutan diuji menggunakan SSA (Spektrofotometer Serapan Atom). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pada penentuan komposisi optimum diperoleh komposisi kitosan-silika *bead* 4:1 sebagai komposisi terbaik untuk adsorpsi ion logam Cr(VI) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 19,449 mg/g. Waktu kontak optimum dalam penurunan ion logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* 4:1 adalah 90 menit dengan kapasitas adsorpsi 17,66 mg/g, sedangkan konsentrasi optimum ion logam Cr(VI) diperoleh pada 200 mg/L dengan kapasitas adsorpsi sebesar 31,502 mg/g.

Abstract

The synthesis of chitosan-silica bead as an adsorbent has been done to reduce the Cr(VI) metal ion content in solution. The purpose of this research is to know the optimum condition of chitosan and silica composition, contact time and maximum concentration of Cr(VI) metal ion. Chitosan-silica beads were synthesized with a variation of chitosan: silica bead composition and 1: 4; 1: 1; and 4: 1, then the optimum composition obtained was applied in lowering Cr(VI) metal ions with gradual variation of contact time (30, 60, 90 and 120 min) and then concentration (50-250 ppm). The Cr(VI) ion content in the solution was tested using SSA (Atomic Absorption Spectrophotometer). The results of this study indicate that on determination of the optimum composition obtained the composition of chitosan-silica bead 4: 1 as the best composition for adsorption of Cr(VI) metal ions with adsorption capacity of 19.449 mg/g. The optimum contact time in the decrease of Cr(VI) metal ions by 4: 1 beads silica chitosan was 90 minutes with adsorption capacity of 17.66 mg/g, while the optimum concentration of Cr(VI) metal ions was obtained at 200 mg/L with adsorption capacity of 31.502 mg/g.

© 2017 Universitas Negeri Semarang

[✉] Alamat korespondensi:

E-mail: mayalichayuniasari@gmail.com

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan oleh logam berat merupakan masalah yang serius seiring dengan penggunaan logam berat dalam bidang industri. Efek logam berat dapat berpengaruh langsung pada kehidupan yakni terakumulasi pada rantai makanan bahkan pada konsentrasi yang sangat rendah. Beberapa logam berat yang dapat mencemari lingkungan dan bersifat toksik adalah Hg, Cd, Zn, Pb, Cu dan Cr (Fahmiati *et al.* 2006).

Sumber ion Cr(VI) berasal dari industri pelapisan logam dan produksi pigmen. Ion Cr(III) banyak terdapat dalam limbah industry pencelupan tekstil, keramik gelas, dan dari kegiatan penyamakan kulit (Effendi 2003). Logam Cr merupakan salah satu jenis logam berat yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun yang tinggi terjadi jika Cr berada di dalam air berbentuk ionik. Ion Cr(VI) bersifat toksik dan dapat menyebabkan kanker. Baku mutu air limbah yang boleh dialirkan ke air permukaan untuk Cr(VI) sebesar 0,05 – 1 mg/L dan untuk Cr (total) sebesar 0,1- 2 mg/L (Cahyaningrum *et al.* 2008). Berdasarkan Keputusan Menteri Negara KEP-51/MENLH/10/1995, baku mutu air limbah cair untuk Cr(VI) sebesar 0,1 mg/L. Menurut Effendi (2003), kadar Cr(VI) sebesar 0,1 mg/L dianggap berbahaya bagi kehidupan organism laut, sedangkan menurut Peraturan Pemerintah No. 82 tahun 2001 kadar maksimum untuk Cr(VI) sebesar 0,05 mg/L.

Berbagai upaya untuk mengurangi pencemaran logam berat Cr(VI) yang semakin meningkat diarahkan pada penggunaan bahan yang mudah didegradasi. Teknik penanggulangan masalah pencemaran Cr(VI) di lingkungan yang dapat dilakukan antara lain dengan cara adsorpsi, pertukaran ion dan sistem membran. Salah satu metode yang paling sederhana dan paling sering digunakan adalah dengan metode adsorpsi atau penyerapan. Metode adsorpsi memiliki beberapa kelebihan diantaranya adalah prosesnya relatif sederhana, efektifitas dan efisiensinya relatif tinggi, serta tidak memberikan efek samping berupa zat beracun (Volesky & Naja 2005).

Beberapa tahun terakhir telah dilakukan penelitian tentang polimer alam (biopolimer) yang mampu mengikat logam berat limbah.

Mekanisme pengikatan tersebut melalui pembentukan senyawa kompleks sehingga biopolimer dapat berfungsi sebagai adsorben. Biopolimer mempunyai kemampuan memisahkan logam berat dari air meskipun konsentrasinya sangat rendah. Salah satu biopolimer yang saat ini banyak diteliti sebagai adsorben logam berat dalam air limbah adalah kitosan (Yunianti & Maharani 2012).

Kitosan merupakan biopolimer yang didapatkan melalui proses deasetilasi kitin yang mengandung lebih dari 500 unit glukosamin (Rabea *et al.* 2003). Menurut Cahyaningrum *et al.* (2008), kitosan mempunyai kemampuan untuk mengikat ion-ion logam, terutama logam transisi melalui pembentukan ikatan koordinasi. Kemampuan adsorpsi kitosan dihubungkan dengan adanya gugus hidroksi (-OH) dan amina (-NH₂), serta gugus amida (-NHCOCH₃) pada kitin yang masing-masing dapat bertindak sebagai ligan jika berinteraksi dengan logam (Cahyaningrum *et al.* 2008).

Kitosan memiliki ketahanan terhadap asam yang kurang baik (Ngah *et al.* 2002), sehingga perlu penambahan silika agar ketahanan terhadap asam menjadi lebih baik dan kemampuan adsorpsi logam berat semakin besar. Kitosan yang memiliki gugus aktif amina dalam jumlah besar, dapat terprotonasi membentuk NH₃⁺ dan dalam suasana asam mampu berikatan dengan polianion membentuk kompleks, sedangkan pada pH di atas 4 dapat membentuk kompleks dengan zat pewarna dan logam berat (Cahyaningrum *et al.* 2008).

Silika merupakan bahan kimia yang pemanfaatan dan aplikasinya sangat luas mulai dari bidang elektronik, mekanik, medis, seni hingga bidang-bidang lainnya. Salah satu pemanfaatan serbuk silika yang cukup luas adalah sebagai penyerap kadar air di udara sehingga memperpanjang masa simpan bahan dan sebagai bahan campuran untuk keramik seni (Harsono 2002). Sulaiman dan Cahyaningrum (2013) melaporkan bahwa adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* mempunyai pH optimum pada pH 2 dengan jumlah ion logam Cr(VI) teradsorpsi sebesar 56,54 mg/L untuk kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead* sebesar 59,43 mg/L dengan waktu interaksi 60 menit. Pada

penelitian Hu *et al.* (2010) yang melakukan ikat silang antara kitosan dengan etilendiamin tetraasetat (ETDA) menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi kitosan-ETDA terhadap ion logam Cr(VI) maksimum dicapai pada pH 2 sebesar 19,76 mg/g.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka tujuan penelitian adalah untuk mengetahui kondisi optimum yakni komposisi kitosan-silika *bead* terbaik, kemudian memperoleh waktu kontak dan konsentrasi ion logam Cr(VI) maksimal pada aplikasi penurunan ion logam Cr(VI) dengan adsorben kitosan-silika *bead*.

METODE

Sintesis kitosan-silika *bead* dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Larutan kitosan dibuat dengan melarutkan 1 gram kitosan ke dalam 100mL CH₃COOH 1% (Zulfikar *et al.* 2013), kemudian diaduk secara konstan menggunakan magnetic stirrer selama 1 jam sampai homogen. Preparasi sol silika dari TEOS (*Tetra Etil orto Silikat*) sebagai sumber silika, akuades, etanol dilakukan pada komposisi sol dalam perbandingan molar adalah 2 : 2 : 1 (TEOS : etanol : akuades) (Zulfikar *et al.* 2013). Dalam penelitian ini kitosan silika *bead* dibuat dengan perbandingan komposisi seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi (v/v) bahan pada pembuatan kitosan-silika *bead*

Kitosan : Silika	Kitosan (mL)	TEOS (mL)
1:4	10	40
1:1	25	25
4:1	40	10

Pada pembuatan kitosan-silika *bead*, larutan kitosan ditambahkan dengan larutan TEOS dengan perbandingan seperti pada Tabel 1 dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 1,5 jam pada suhu kamar. Campuran larutan dimasukkan ke dalam *petri dish* (diameter 10 cm) dan dikeringkan pada suhu ruangan selama 4 hari. Setelah itu, kitosan-TEOS *bead* dicuci dengan akuademin sampai netral kemudian dikeringkan selama 3-3,5 jam. Kitosan-silika *bead* yang kering kemudian ditumbuk menggunakan mortar dan diayak 100 mesh (Kahardian 2014). Kitosan-silika *bead* yang terbentuk diaplikasikan dalam

penurunan ion logam Cr(VI) sehingga didapatkan komposisi, waktu kontak dan konsentrasi optimum. Kitosan-silika *bead* setelah menyerap ion logam selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis kitosan silika *bead* perbandingan 1:4 adalah komposisi dengan jumlah masing-masing kitosan 10 mL dan silika 40 mL. Pada perbandingan kitosan-silika ini terbentuk *bead* dengan waktu pengendapan selama 3 hari dan waktu pengeringan menggunakan oven selama 3,5 jam. Warna putih pada *bead* dikarenakan komposisi silika yang lebih dominan.

Kitosan-silika *bead* pada perbandingan 1:1 (kitosan 25 mL dan silika 25 mL) tidak berbeda secara signifikan jika dibandingkan dengan kitosan-silika 1:4. Waktu pengendapan untuk membentuk gel adalah selama 3 hari. Hal ini dikarenakan komposisi kitosan dan silika sama sehingga untuk membentuk *bead* kering cukup lama yaitu 5 jam agar terjadi interaksi antara kitosan dengan silika. Kitosan-silika *bead* 1:1 berwarna putih.

Pada kitosan-silika dengan perbandingan 4:1 membutuhkan waktu pengendapan dan pengeringan yang sangat lama yaitu 4 hari dan 5,5 jam. Hal ini dikarenakan komposisi kitosan lebih banyak dan silika hanya sedikit. Kitosan yang berlebih ini memiliki ketahanan fisik terhadap asam kurang baik sehingga apabila ditambahkan silika yang hanya sedikit sukar terjadi interaksi (Kaban 2009). Warna *bead* cenderung kekuningan yang menunjukkan adanya kitosan yang lebih dominan.

Kitosan silika berbentuk gel saat diendapkan menunjukkan bahwa interaksi antara kitosan dan silika berwarna jernih dan kental.

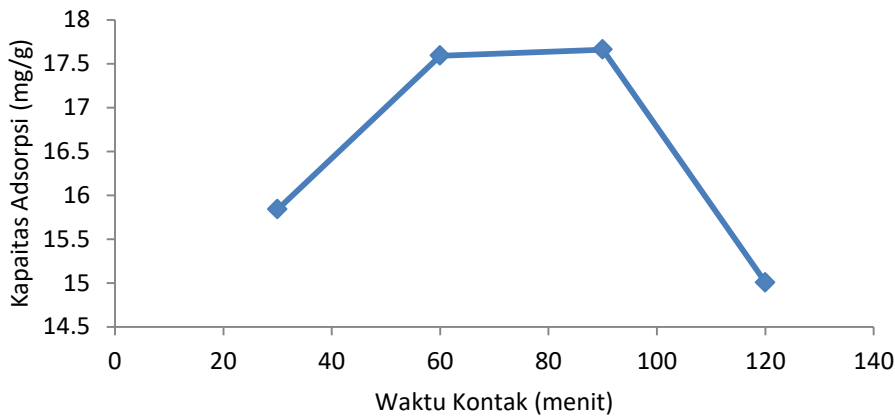
Tabel 2. Adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* pada berbagai variasi komposisi

Komposisi kitosan:silika	Daya Adsorpsi (mg/g)
1:4	10,576
1:1	14,254
4:1	19,449

Tabel 2 menunjukkan bahwa daya adsorpsi kitosan-silika *bead* mengalami peningkatan dari komposisi kitosan-silika 1:4, 1:1, dan 4:1. Menurut Cahyaningrum *et al.* (2008), penambahan silika yang berlebih mampu meningkatkan ukuran pori adsorben sehingga dapat lebih banyak mengadsorpsi ion logam Cr(VI). Pemilihan silika sebagai bahan tambahan untuk modifikasi kitosan karena silika memiliki gugus aktif silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) (Buhani *et al.* 2009). Silika juga memiliki sifat tahan terhadap asam (Amaria 2007). Akan tetapi dalam penelitian ini terjadi sebaliknya. Penambahan silika yang berlebih mempunyai kapasitas adsorpsi lebih kecil. Hal ini dikarenakan silika belum efektif mengadsorpsi ion

logam karena atom O yang merupakan situs aktif pada silika gel berukuran kecil dan memiliki polarisabilitas yang rendah, sehingga interaksi dengan logam berat yang pada umumnya berukuran besar dan memiliki polarisabilitas yang tinggi secara teoritis relatif kurang kuat. Berdasarkan uraian di atas komposisi yang paling baik untuk menyerap ion logam Cr(VI) adalah komposisi kitosan-silika *bead* 4:1 dengan daya adsorpsi sebesar 19,449 mg/g.

Penentuan waktu kontak optimum diperoleh setelah melakukan optimasi komposisi kitosan-silika *bead* pada adsorpsi ion logam Cr(VI) dengan hasil disajikan pada Gambar 1 dan Tabel 3.



Gambar 1. Grafik penentuan waktu kontak optimum ion logam Cr(VI)

Tabel 3. Adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* pada berbagai variasi waktu kontak

Waktu interaksi (menit)	Daya Adsorpsi (mg/g)
30	15,84
60	17,59
90	17,66
120	15,006

Gambar 1 menunjukkan bahwa adsorpsi mengalami peningkatan pada waktu 30-60 menit dan menjadi konstan pada waktu 60-90 menit. Setelah 90 menit, daya adsorpsi ion logam Cr(VI) cenderung turun sampai 120 menit. Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak optimum adsorpsi logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* dicapai pada waktu kontak 90 menit dengan daya adsorpsi sebesar 17,66 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa pada waktu 90 menit adsorpsi mencapai

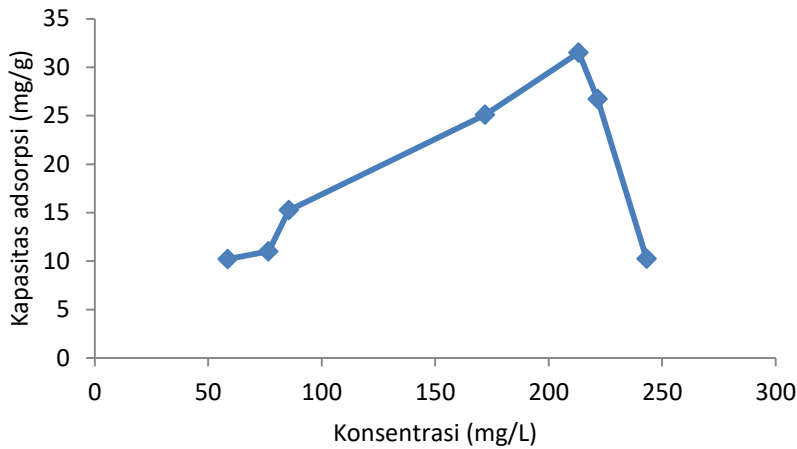
kesetimbangan dan adsorben kitosan-silika *bead* sudah jenuh oleh ion logam Cr(VI).

Berdasarkan penelitian Cahyaningrum *et al.* (2013), adsorpsi kitosan-silika *bead* cenderung konstan dan proses adsorpsi diperkirakan telah mencapai kesetimbangan sehingga penambahan waktu interaksi tidak memberikan pengaruh terhadap proses adsorpsi. Saat mencapai kondisi kesetimbangan, situs aktif kitosan-silika *bead* sudah jenuh oleh ion logam Cr(VI) sehingga kurang dapat menyerap ion logam Cr(VI) lagi. Pada waktu kontak tak terhingga yaitu 24 jam yang digunakan sebagai pembandingan dengan waktu kontak yang ditentukan sebelumnya, diperoleh daya adsorpsi sebesar 16,52 mg/g. Daya adsorpsi mengalami penurunan karena adanya proses desorpsi.

Penentuan konsentrasi optimum dilakukan setelah optimasi konsentrasi ion logam Cr(VI). Hasilnya disajikan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 terlihat bahwa adsorpsi mengalami peningkatan

pada konsentrasi awal 50-200 ppm dan mulai konstan pada konsentrasi awal 200-240 ppm sehingga konsentrasi optimum adsorpsi logam Cr(VI) terjadi pada larutan awal 200 ppm. Hal ini

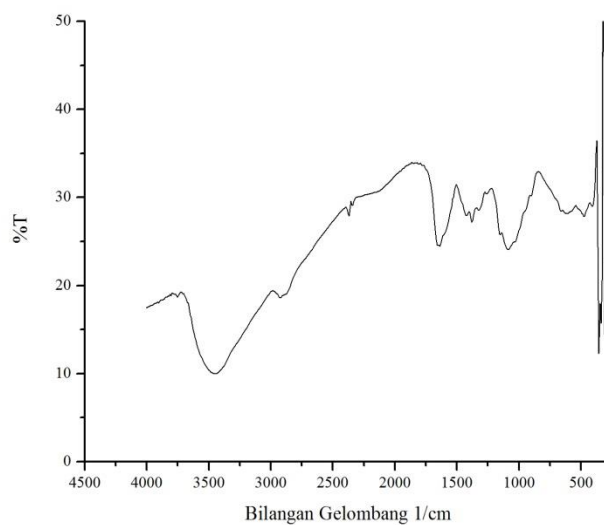
menunjukkan bahwa pada konsentrasi 200 ppm sudah mengalami kejenuhan dan kandungan ion logam Cr(VI) dalam larutan lebih banyak dari pada gugus pengikat adsorbennya.



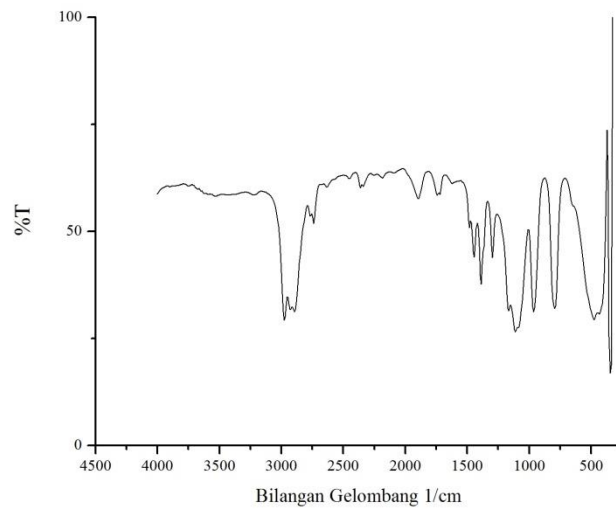
Gambar 2. Kurva penentuan konsentrasi optimum ion logam Cr(VI)

Menurut Kahardian (2014), pada saat konsentrasi di bawah optimum, kandungan ion logam Cr(VI) lebih sedikit dibandingkan gugus kitosan-silika *bead* sehingga adsorpsi masih mengalami peningkatan. Sedangkan pada konsentrasi awal di atas optimum, kandungan ion logam Cr(VI) lebih banyak dibandingkan gugus pengikat pada kitosan-silika *bead* sehingga kitosan-silika *bead* sudah mengalami kejenuhan dalam menyerap logam Cr(VI) dan mengakibatkan adsorpsi terhenti.

Analisis gugus fungsi pada sampel kitosan, silika dan kitosan-silika *bead* dengan FTIR disajikan berturut-turut pada Gambar 3, 4, dan 5. Gambar 3 memperlihatkan pita serapan yang melebar pada sampel kitosan yakni pada bilangan gelombang 3448,72–3903,92 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus fungsional -OH sedangkan pada bilangan gelombang 1635,64 cm^{-1} menunjukkan situs aktif kitosan yaitu $-\text{NH}_2$.



Gambar 3. Spektra FTIR kitosan



Gambar 4. Spektra FTIR silika

Dari Gambar 4 dapat dilihat juga pita serapan pada bilangan gelombang 964,41 cm^{-1} yang terdeteksi dalam sampel silika yang merupakan gugus aktif silika yaitu silanol (Si-OH) dan situs aktif siloksan (Si-O-Si) pada bilangan gelombang 478,35 cm^{-1} .



Gambar 5. Spektra FTIR kitosan-silika *bead*

Pada Gambar 5 juga dapat dilihat pita serapan pada bilangan gelombang 3471,87 cm^{-1} terdeteksi dalam sampel kitosan-silika *bead* yang menunjukkan gugus OH. Fakta adanya gugus ini diperkuat dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 3425,58 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus OH (Kahardian 2014). Pita serapan pada bilangan gelombang 1643,35 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsional $-\text{NH}_2$ kitosan.

Fakta adanya gugus ini juga diperkuat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1648,98 cm^{-1} (Kahardian 2014). Terdapat juga pita serapan pada 972,12 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi silanol (Si-OH) silika. Adanya gugus Si-OH diperkuat adanya pita serapan pada bilangan gelombang 948,98 cm^{-1} (Kahardian 2014). Demikian juga terdapat pita serapan 462,92 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsional siloksan (Si-

O-Si). Adanya Si-O-Si juga diperkuat pada bilangan gelombang $478,35 \text{ cm}^{-1}$ (Kahardian 2014)

Berdasarkan perbandingan spektra kitosan, silika dan kitosan-silika *bead*, tidak terjadi perubahan yang signifikan. Hal ini menandakan bahwa tidak terjadi interaksi kimia antara kitosan dengan silika, melainkan hanya terjadi interaksi fisik dengan terbentuknya pori pada *bead* yang tidak mempengaruhi karakteristik gugus kitosan-silika *bead*.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa komposisi kitosan-silika *bead* yang paling banyak menyerap ion logam Cr(VI) adalah pada komposisi 4:1. Waktu kontak optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* adalah 90 menit dengan daya adsorpsi sebesar 17,66 mg/g. Konsentrasi optimum adsorpsi logam Cr(VI) oleh kitosan-silika *bead* adalah 200 ppm dengan daya adsorpsi sebesar 31,502 mg/g. Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan bahwa kitosan-silika *bead* 4:1 memperlihatkan adanya gugus fungsi -OH dan -NH kitosan. Gugus aktif silika adalah siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-OH).

DAFTAR PUSTAKA

Amaria. 2007. Adsorpsi seng(ii) menggunakan biomassa *saccharomyces cerevisiae* yang diimobilisasi pada silika secara sol gel. *Akta Kimindo* 2(2): 63-74.

Buhani, Narsito, Nuryono, & Kuniarti ES. 2009. Amino and mercapto-silica hybrid for Cd(II) adsorption in aqueous solution. *Indo J Chem* 9 (2): 170-176.

Cahyaningrum SE, Narsito, Santoso SJ, & Agustini R. 2008. Adsorption of Zn(II) metal ion on chitosan *bead* from shell shrimp (*Penaeus monodon*). *Jurnal Manusia dan Lingkungan* 15(2) : 90-99.

Effendi H. 2003. *Telaah Kualitas Air bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan*. Yogyakarta: Penerbit Kanisius.

Fahmiati, Nuryono, & Narsito. 2006. Termodinamika adsorpsi Cd(II), Ni(II), dan Mg(II) pada silika gel termodifikasi 3-merkapto-1,2,4-triazol. *Indo J Chem* 6(1): 52-55.

Harsono H. 2002. Pembuatan silika amorf dari limbah sekam padi. *Jurnal Ilmu Dasar* 3(2)98-103.

Hu XJ. 2010. Adsorption of Chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater*. 185: 306-314

Kaban J. 2009. Modifikasi kimia dari kitosan dan aplikasi produk yang dihasilkan. *Prosiding Seminar Hasil Fakultas MIPA*. Medan: Universitas Sumatera Utara.

Kahardian S. 2014. Sintesis silika-kitosan bead untuk menurunkan kadar ion Cd(II) dan Ni(II) dalam larutan. *Indo J Chem Sci* 3(3): 198.

Ngah WSW, Fatinathan S & Kamari A. 2002. Removal of Copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React Funct Polym*, 50: 181-190

Rabea EI, Badawy MET, Stevens CV, Smagghe G, & Steurbaut W. 2003. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. *Biomacromol*, 4(6): 1457-1465

Sulaiman N & Cahyaningrum SE. 2013. Penentuan pH optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan bead dan kitosan-silika bead. *Indo J Chem* 2(1): 89-93.

Volesky B & Naja. 2005. Biosorption Application Strategies. In: *Proceedings of the 16th Internat, Biotechnol, Symp. (S.T.L.Harrison; DE. Rawlings and J. Petersen) (eds.)* Capetown South Africa: IBS Compress Co. 531-542.

Yunianti S & Maharani DK. 2012. Pemanfaatan membran kitosan-silika untuk menurunkan kadar ion logam Pb(II) dalam larutan. *Journal of Chemistry MIPA*, 1(1): 108-115

Zulfikar MA, Wahyuningrum D & Lestari S. 2013. adsorption of lignosulfonate compound from aqueous solution onto chitosan-silica beads. *Sep Sci Technol* 48: 1391-1401.