



## SINTESIS DAN PEMANFAATAN MEMBRAN KITOSAN-SILIKA SEBAGAI MEMBRAN PEMISAH ION LOGAM $Fe^{2+}$

**Atika Rapierna \*)**, Latifah dan F. Widhi Mahatmanti

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima Februari 2012  
Disetujui Maret 2012  
Dipublikasikan Mei 2012

Kata kunci:  
Membran kitosan-silika  
membran pemisah ion logam

### Abstrak

Membran kitosan-silika disintesis melalui proses sol gel dengan variasi konsentrasi kitosan dalam membran. Variasi membran kitosan-silika yaitu 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1, dan 3:1. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik membran kitosan-silika ditinjau dari gugus fungsi, morfologi dan permeabilitasnya, mengetahui pengaruh konsentrasi kitosan terhadap selektivitas membran kitosan-silika, serta mengetahui efektivitas membran kitosan-silika dalam proses pemisahan ion logam  $Fe^{2+}$ . Membran yang telah disintesis dikarakterisasi dengan spektrofotometri (Fourier Transform Infrared) FTIR dan metode Brunnaeur Emmet Teller (BET). Membran kitosan-silika juga dianalisis sifat swellingnya terhadap aquades, morfologinya dengan menggunakan SEM, serta pengukuran koefisien rejeksinya terhadap ion logam  $Fe^{2+}$ . Karakterisasi FTIR menunjukkan adanya interaksi antara kitosan dan silika di dalam membran kitosan-silika. Analisis morfologi menggunakan hasil pencitraan SEM menunjukkan adanya pori-pori pada membran kitosan-silika. Hasil ini didukung dengan data analisis BET yang menunjukkan membran kitosan silika merupakan membran yang berpori. Hasil uji swelling terhadap aquades menunjukkan bahwa membran kitosan-silika merupakan membran yang hidrofilik. Pengukuran Koefisien Rejeksi yang menunjukkan selektivitas membran dilakukan pada proses pemisahan ion logam  $Fe^{2+}$ . Komposisi terbaik membran kitosan-silika dalam memisahkan ion logam  $Fe^{2+}$  adalah 1:1 dengan nilai koefisien rejeksi 97,33%.

### Abstract

Chitosan-silica membranes synthesized by sol gel process with the varied concentrations of chitosan in the membrane. The purpose of this study was to investigate the chitosan-silica membranes characteristics in terms of functional groups, morphology and permeability, the effect of chitosan concentration on the selectivity of the chitosan-silica membrane, as well as the effectiveness of the chitosan-silica membrane in the separation of metal ions  $Fe^{2+}$ . The synthesized membranes were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and Brunnaeur Emmet Teller method. FTIR characterization shows the existence of interactions between chitosan and silica in the silica-chitosan membranes. Analysis of morphology using a SEM imaging results showed the existence of pores in the chitosan-silica membranes. This result supported by BET analysis data that showed chitosan-silica membranes was the porous membranes. The result of swelling behavior test toward distilled water indicates that chitosan-silica membranes were hydrophilic membranes. The measurements of rejection coefficient showed membrane's selectivity was done on the separation process of the metal ions  $Fe^{2+}$ . The best composition of chitosan-silica membranes in separating the metal ions  $Fe^{2+}$  is 1:1 with the value of rejection coefficient 97.33%.

© 2012 Universitas Negeri Semarang

## Pendahuluan

Indonesia dengan potensi laut yang luas mempunyai peluang untuk memanfaatkan kitin dan kitosan. Cangkang hewan invertebrata laut, terutama crustacea mengandung kitin dalam kadar tinggi, berkisar antara 20-60% tergantung spesies sedangkan cangkang kepiting dapat mengandung kitin sampai 70% (Muzzarelli, 1997). Kitin adalah polimer alami yang mempunyai sifat khas yaitu dapat digunakan untuk menangani cemaran logam beracun dan limbah tekstil yang terakumulasi dalam perairan dan dapat menyerap bahan berprotein yang terdapat dalam air limbah industri pengolahan pangan (Austin dkk, 1981). Akan tetapi, kitin memiliki kelarutan yang kecil sehingga sulit untuk dimodifikasi. Alternatif lain adalah menggunakan kitosan yang merupakan polimer yang berasal dari deasetilasi kitin yang dapat dilarutkan dalam asam (Ayers, 2001).

Kitosan dapat digunakan sebagai penyerap logam Cu, Pb, Ni, Hg, Cd, Cr (Gao dan Filho, 2000). Menurut Robert (1992), kitosan mudah mengalami degradasi secara biologis, tidak beracun dan baik sebagai flokulan dan koagulan serta mudah membentuk membran atau film. Pengertian membran adalah suatu lapisan yang memisahkan dua fasa dimana perpindahan massanya dapat diatur dan hanya dapat dilewati oleh ion-ion tertentu. Membran dapat berupa padatan ataupun campuran dan berfungsi sebagai media pemisah yang selektif berdasarkan perbedaan koefisien difusitas, muatan listrik maupun perbedaan kelarutan. Membran banyak digunakan dalam proses pemisahan, pemurnian, dan pemekatan suatu larutan. Keunggulan pemisahan dengan menggunakan membran antara lain hemat energi, serta mampu memisahkan larutan yang peka terhadap suhu (Meriatna, 2008).

Kitosan kini telah banyak dikembangkan sebagai material pembuatan membran karena memiliki selektivitas yang baik, sifat hidrofiliknya, dan memiliki gugus fungsi yang memudahkannya untuk dimodifikasi. Membran kitosan telah berhasil disintesis oleh Meriatna (2008) dan digunakan untuk menurunkan kadar logam krom dan nikel dalam limbah cair industri pelapisan logam, diketahui membran kitosan dapat menurunkan kadar Cr hingga 99,87% dan untuk Ni sebesar 99,13%. Membran kitosan yang disintesis oleh Meriatna (2008) memiliki kekuatan mekanik yang rendah yaitu mudah sobek.

Secara umum, membran organik memiliki

kelebihan pembuatannya yang relatif sederhana, tetapi membran organik juga memiliki beberapa keterbatasan, yaitu tidak stabil pada suhu dan pH ekstrim, serta mengalami pengembangan dan terdekomposisi dalam pelarut organik. Untuk mengatasi keterbatasan pada membran organik, maka membran organik (dalam hal ini adalah kitosan) digabungkan dengan material anorganik yaitu silika. Silika memiliki stabilitas termal yang tinggi. Penambahan silika ke dalam kitosan dapat menghasilkan porositas dan luas permukaan yang tinggi yang dapat digunakan untuk berbagai aplikasi yang menguntungkan (Smirnova).

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis membran yang berasal dari bahan kitosan dan silika, diharapkan membran kitosan-silika ini memiliki stabilitas kimia dan fisik yang lebih baik daripada membran kitosan, serta efektif dalam pemisahan ion logam berat berbahaya khususnya  $Fe^{2+}$ .

## Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) Perkin Elmer, FTIR (Fourier Transform Infra Red) Shimadzu-8201 PC, SEM (Scanning Electron Microscopy), NOVA (No Void Analysis)-Quantachrome instrument dengan metode BET (Brunnaer Emmet Teller), alat gelas (Iwaki Pyrex), pengaduk, neraca analitik (Ohaus Explorer), stopwatch, termometer, magnetic stirrer, stirrer, corong buchner, pompa vakum.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Kitosan yang dibeli dari Institut Pertanian Bogor, akuades, HCl, NaOH, asam asetat, TEOS, Etanol,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  semuanya buatan Merck.

Sintesis membran komposit kitosan-silika dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Preparasi membran komposit kitosan-silika dilakukan sesuai dengan prosedur Choi dan Lee (2003) serta prosedur Liu, dkk (2003) dengan beberapa modifikasi. Preparasi membran dilakukan dengan mencampurkan 100 mL larutan kitosan dalam pelarut asam asetat konsentrasi 1% hingga 3% masing-masing dengan 1,8 mL sol silika. Sol silika dipreparasi dari TEOS sebagai sumber silika, aquades, etanol dan HCl. Komposisi sol dalam perbandingan molar adalah 1:2:2:0,01 (TEOS:etanol:air:HCl). Campuran larutan kitosan dan sol silika tersebut diaduk hingga

homogen.

**Tabel 1.** Komposisi kitosan dan silika dalam membran kitosan-silika

No.	Membran kitosan-silika	Massa kitosan	Massa silika	Perbandingan massa Kitosan:Silika
1.	Membran 1:1	1	1	1,0 : 1
2.	Membran 1,5:1	1,5	1	1,5 : 1
3.	Membran 2:1	2	1	2,0 : 1
4.	Membran 2,5:1	2,5	1	2,5 : 1
5.	Membran 3:1	3	1	3,0 : 1

Campuran silika-kitosan dituangkan secara perlahan di atas cetakan dan diratakan. Untuk selanjutnya membran kitosan-silika yang dihasilkan dibiarkan di udara terbuka selama 2 malam untuk menguapkan pelarutnya. Setelah kering, membran kitosan-silika diambil dari cetakan dengan merendam membran dalam larutan NaOH 5% selama 1 jam kemudian dicuci dengan menggunakan akuades untuk menghilangkan sisa pelarut. Membran kitosan-silika yang dihasilkan disimpan dalam desikator kemudian digunakan untuk karakterisasi FTIR, SEM, dan kapasitas penyerapan air melalui uji swelling.

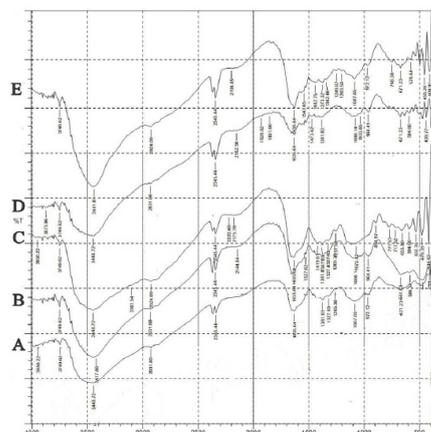
Pemisahan ion logam  $Fe^{2+}$  dengan membran kitosan-silika dilakukan beberapa tahapan: 1). Membran kitosan-silika dimasukkan ke dalam corong buchner, 2). Sampel larutan umpan dengan konsentrasi 100 mg/L sebanyak 50 ml dimasukkan dalam corong buchner yang telah berisi membran kitosan-silika, 3). Umpan dilewatkan selama 60 menit dan dimasukkan ke dalam botol sampel untuk dianalisis dengan menggunakan SSA untuk mengetahui kadar  $Fe^{2+}$  dan 4). Langkah 1-3 dilakukan untuk membran kitosan-silika 1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1 dan 3:1 (Meriatna, 2008).

### Hasil dan Pembahasan

Sintesis membran kitosan-silika dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel. Metode sol-gel digunakan dalam penelitian ini karena sering digunakan dalam sintesis membran atau modifikasi membran berpori karena homogenitasnya (Kim et al: 2001). Membran kitosan-silika yang diperoleh berbentuk seperti plastik, transparan, lembek apabila terkena air dan kaku apabila dikeringkan. Untuk mengetahui karakteristik membran kitosan-silika, dilakukan analisis gugus fungsi dengan menggunakan FTIR, morfologi membran dengan SEM, dan penentuan kapasitas penyerapan air oleh membran menggunakan uji swelling.

Membran kitosan-silika yang telah didapatkan dianalisis gugus fungsinya dengan FTIR. Tujuan karakterisasi FTIR pada

membran adalah untuk mengetahui interaksi kimia yang terjadi di dalam membran kitosan-silika. Spektra FTIR gabungan membran dapat dilihat pada Gambar 1.



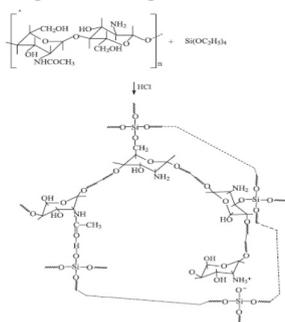
**Gambar 1.** Spektra FTIR Gabungan (A) Membran Kitosan-Silika 1:1; (B) Membran Kitosan-Silika 1,5:1; (C) Membran Kitosan-Silika 2:1; (D) Membran kitosan-silika 2,5:1; (E) Membran kitosan-silika 3:1.

Dari Gambar 2 dapat dilihat terdapat beberapa serapan khas dalam membran kitosan-silika yaitu serapan dari Si-O-C, vibrasi ulur Si-O-Si serta Si-OH. Ditemukannya serapan dari Si-O-C mengindikasikan bahwa silika yang ditambahkan telah berinteraksi dengan kitosan. Si-OH menunjukkan ikatan hidrogen gugus silanol dari jaringan silika dengan gugus amida ataupun gugus oksida dalam kitosan. Serapan lebar pada daerah 1000-1250 merupakan serapan dari vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O-Si. Dalam membran kitosan-silika, serapan ini muncul pada bilangan 1087,85, 1080,14, dan 1072,42  $cm^{-1}$ .

Interaksi silika di dalam membran kitosan dapat dilihat pula dari menurunnya intensitas uluran N-H di daerah 3270-3290  $cm^{-1}$  yang bertumpang tindih dengan serapan OH. Hal ini disebabkan gugus N-H berikatan dengan silika. Selain itu, terdapat penurunan intensitas serapan gugus amida yang cukup signifikan, menunjukkan kemungkinan silika terikat pada gugus amida ini. Kemungkinan interaksi antara larutan kitosan dengan silika ditampilkan pada Gambar 2.

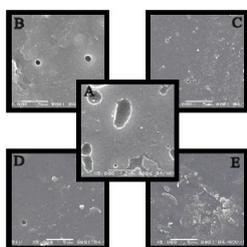
Hasil analisis gugus fungsi membran kitosan-silika menunjukkan bahwa dalam membran kitosan-silika terdapat gugus Si-O-, gugus silanol (Si-OH) dan gugus amina ( $NH_2$ ). Hasil tersebut mengindikasikan bahwa dalam membran kitosan-silika terdapat situs aktif yaitu gugus amina dan gugus Si-O- yang mampu

berikatan dengan ion logam.



**Gambar 2.** Interaksi antara kitosan dengan silika dalam membran (sumber: Silva, 2011)

Scanning Electron Microscopy (SEM), dapat memberikan informasi mengenai struktur membran. Kenampakan membran kitosan-silika hasil analisis SEM dapat dilihat pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Foto SEM perbesaran 5000 kali permukaan membran kitosan-silika (A) 1:1; (B) 1,5:1; (C) 2:1; (D) 2,5:1; (E) 3:1.

Gambar 3.A. menunjukkan permukaan membran 1:1 terdapat cekungan-cekungan mikro yang tersebar merata pada membran. Hal tersebut mengindikasikan bahwa membran memiliki tekstur yang kurang halus. Cekungan-cekungan tersebut menunjukkan distribusi homogen silika dalam polimer kitosan. Gambar 3.B. mewakili permukaan membran 1,5:1 yang tampak lebih halus dibandingkan dengan membran 1:1. Bintik hitam berukuran sangat kecil merupakan rongga yang terdapat di permukaan membran. Dilihat dari Gambar 3.C. yang merupakan permukaan membran 2:1 tampak rongga pada membran sedangkan bintik putih merupakan molekul kitosan yang menggumpal pada membran. Gambar 3.D. menunjukkan permukaan membran kitosan-silika 2,5:1. Gumpalan kitosan tampak lebih banyak pada permukaan membran 2,5:1 dan tidak tampak adanya pori-pori dalam membran 2,5:1 ini. Gambar 3.E. menunjukkan permukaan membran kitosan-silika 3:1. Pada permukaan membran kitosan-silika 3:1 ditemukan gumpalan kitosan yang lebih banyak, menunjukkan kitosan terlalu pekat sehingga terjadi aglomerasi di beberapa bagian

membran.

Hasil analisis foto SEM membran kitosan kitosan-silika dapat disimpulkan bahwa membran kitosan-silika memiliki pori,. Sesuai dengan hasil penelitian Liu, dkk yang menyebutkan silika dalam membran berfungsi sebagai porogen.

Penelitian kapasitas penyerapan air oleh membran kitosan-silika dilakukan dengan uji swelling menggunakan metode Ray, dkk (2010). Uji swelling membran dilakukan dengan cara merendam membran dalam akuades selama 24 jam kemudian ditimbang massa basah dan massa keringnya.

**Tabel 2.** Data hasil uji swelling membran kitosan-silika

Tabel 2. Data hasil uji swelling membran kitosan-silika		
No	Variasi Membran	Derajat Swelling
1	1:1	134,99%
2	1,5:1	132,61%
3	2:1	126,17%
4	2,5:1	128,16%
5	3:1	128,50%

Dari Tabel 2. secara umum terjadi penurunan nilai derajat swelling pada membran kitosan-silika. Menurut Pieróg (2009) salah satu faktor yang mempengaruhi derajat swelling adalah hidrofilitas. Membran kitosan-silika 1:1 memiliki derajat swelling yang paling baik, hal ini disebabkan adanya gugus silanol dari silika yang dapat meningkatkan hidrofilitas membran. Penambahan konsentrasi kitosan di dalam membran kitosan-silika menyebabkan gugus silanol semakin berkurang karena interaksi kitosan-silika melibatkan ikatan antara gugus silanol dengan gugus amina dan asetil dari kitosan. Membran kitosan-silika 2:1 memiliki nilai derajat swelling paling rendah di antara membran kitosan-silika lain. Hal ini mengindikasikan bahwa membran kitosan-silika 1:1 merupakan membran yang paling hidrofilik.

Hasil pemisahan ion logam  $Fe^{2+}$  menggunakan membran kitosan-silika disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Hasil pemisahan ion logam  $Fe^{2+}$  dalam air dengan membran kitosan-silika

No	Variasi membran kitosan-silika	Konsentrasi ion logam $Fe^{2+}$		R (%)
		Umpan (mg/L)	Permeat (mg/L)	
1	1:1	100	2,6712	97,33
2	1,5:1	100	7,4657	92,53
3	2:1	100	5,7534	94,25
4	2,5:1	100	4,0411	95,96
5	3:1	100	3,0137	96,99

Dari Tabel 3. dapat dilihat koefisien rejeksi membran semakin besar apabila konsentrasi kitosan semakin besar. Penurunan kadar ion

logam  $\text{Fe}^{2+}$  setelah melewati membran kitosan-silika dipengaruhi situs aktif yang ada di dalam membran. Situs aktif yang ada di dalam membran kitosan-silika yaitu unsur N dari gugus  $\text{NH}_2$  dan  $\text{O}^{2-}$  dari silika yang terikat pada setiap monomer kitosan. Situs aktif tersebut mengikat ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  dengan membentuk ikatan koordinasi.

Semakin tinggi konsentrasi kitosan, maka situs aktif yang terdapat pada kitosan semakin banyak sehingga mampu mengikat ion  $\text{Fe}^{2+}$  lebih banyak. Pada membran kitosan-silika 1:1, situs aktif pada silika yaitu atom  $\text{O}^{2-}$  sebagai donor elektron turut berperan dalam pengikatan ion  $\text{Fe}^{2+}$  dalam membran karena komposisi massa di antara kitosan dan silika seimbang sehingga membentuk molekul dengan gugus aktif yang kompak. Dapat disimpulkan bahwa komposisi optimal membran kitosan-silika dalam memisahkan ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  adalah 1:1.

Karakterisasi porositas membran bertujuan untuk menentukan ukuran jari-jari rata-rata pori pada membran. Karakterisasi porositas dilakukan pada membran dengan komposisi kitosan-silika yang paling efektif untuk menurunkan kadar ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  (Abdullah dan Khairurrijal, 2010). Dilakukan karakterisasi porositas pada membran kitosan-silika 1:1. Hasil karakterisasi porositas dengan menggunakan metode BET menunjukkan bahwa membran kitosan-silika 1:1 memiliki jari-jari rata-rata pori sebesar 126,822 Å. Hasil tersebut menunjukkan bahwa di dalam proses pemisahan ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  terhadap membran kitosan-silika interaksi secara kimia memberikan kontribusi yang lebih signifikan dibandingkan dengan interaksi secara fisik. Hal ini disebabkan jari-jari ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  di dalam umpan yang dilewatkan melalui membran memiliki ukuran yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan jari-jari pori membran masing-masing yaitu 0,78 Å (Martell dan Robert, 1996).

### Simpulan

Bertambahnya konsentrasi kitosan di dalam membran kitosan-silika, menyebabkan peningkatan selektivitas membran. Membran kitosan-silika 1:1 paling efektif untuk memisahkan ion logam  $\text{Fe}^{2+}$  dengan nilai koefisien rejeksi 97,33%.

### Daftar Pustaka

Abdullah, Mikrajuddin., dan Khairurrijal. 2010. Karakterisasi Nanomaterial: Teori, Penerapan, dan Pengolahan Data. Bandung: CV. Rejeki.

- Austin, P. R., C. J. Brine, J. E. Castle. and J. P. Zikakis. 1981. Chitin New Facet of Research. *Science* 212 : 749.
- Ayers, Michael. R., Arlon J. Hunt. 2001. Synthesis and Properties of Chitosan-Silica Hybrid Aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 285 (2001) 123-127.
- Choi, Sung-Seen., Seung Goo Lee. 2003. Silica Nanofibers from Electrospinning/Sol-Gel Process. *Journal of Materials Science Letters* 22, 2003, 891-893.
- Gao, Y. M., Oshima. S, Motomizu. 2000. Adsorptions Behavior of Metal Ions on Cross-linked Chitosan and the Determination of Oxoanions after Pretreatment with a Chitosan Column. *Analytical Sciences*. Vol: 16.
- Kim, Young Seok. et al. 2001. Preparation of Microporous Silica Membranes for Gas Separation. *Korean Journal Chem. Eng.*, 18(1), 106-112.
- Liu, Jiahao., Xin Chen., Zhengzhong Shao., Ping Zhou. 2003. Preparation and Characterization of Chitosan/Cu (II) Affinity Membrane for Urea Adsorption. *Inc. J Appl Polym Sci*, 90: 1108-1112.
- Martell, Arthur E., Robert D. Hancock. 1996. *Metal Complexes in Aqueous Solutions*.
- Meriatna. 2008. Penggunaan Membran Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Krom (Cr) dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam. Tesis Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara.
- Pieróg, Milena., Magdalena Gierszewska-Druzynska., Jadwika Ostrowska-Czubenko. 2009. Effect of Ionic Crosslinking Agents on Swelling Behaviour of Chitosan Hydrogel Membranes. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its...*, Volume XIV.
- Ray, M., K. Pal., A. Anis., and A. K. Banthia. 2010. Development and Characterization of Chitosan based Polymeric Hydrogel Membranes. *Designed Monomers & Polymers*, Volume 13, Number 3, 2010, pp. 193-206(14).
- Robert, G. A. F. 1992. *Chitin Chemistry*. London: The MacMillan Press.
- Silva, Grazielle S et al. 2011. Chitosan/Siloxane Hybrid Polymer: Synthesis, Characterization and Performance as a Support for Immobilizing Enzyme. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 00, No.00, 1-11, 2011.
- Smirnova, I. Applications of Aerogels in Life Sciences. Hamburg: Institut für Thermische Verfahrenstechnik.
- Sugiyo, Warlan., Latifah., dan F. Widhi Mahatmanti, 2011, Pemanfaatan Membran Kitosan untuk Menurunkan Kesadahan Air Minum. Laporan Penelitian. Semarang: Lembaga Penelitian

dan Pengabdian Kepada Masyarakat  
(LP2M) Universitas Negeri Semarang.