

**ADSORPSI ION LOGAM Cu(II) MENGGUNAKAN KITOSAN DARI
LIMBAH CANGKANG KEPITING TERMODIFIKASI SILIKA**

**ADSORPTION OF METAL ION CU(II) USING CHITOSAN CRAB
SHELL WASTE THAT MODIFIED BY SILICA**

Winarta Rizqi Putra & Rr. Lis Permana Sari

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

e-mail : lis_permana@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari (1) karakter gugus fungsi adsorben yang dihasilkan kitosan dari limbah cangkang kepiting dibandingkan dengan kitosan termodifikasi silika menggunakan FTIR (2) pengaruh waktu kontak terhadap daya adsorpsi kitosan terhadap ion logam Cu(II) (3) pengaruh variasi waktu kontak terhadap ion logam Cu(II), dan (4) pengaruh perbandingan variasi massa adsorben kitosan termodifikasi silika terhadap ion logam Cu(II).

Subjek dari penelitian ini adalah adsorben kitosan termodifikasi silika dan objeknya adalah daya adsorpsi terhadap ion logam Cu(II). Isolasi kitin untuk memperoleh kitosan dilakukan dengan tahap deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi, sedangkan untuk kitosan termodifikasi silika dilakukan pada perbandingan massa 0,25:0,75; 0,5:0,5: dan 0,75:0,25 gram. Adsorpsi kitosan dan kitosan termodifikasi silika dilakukan dengan variasi waktu kontak yaitu 25, 50, 75, dan 100 menit. Larutan hasil adsorpsi dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom untuk mengetahui jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorp.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan silika pada kitosan termodifikasi menunjukkan gugus fungsional –OH dari silika berinteraksi dengan gugus fungsional dari kitosan yaitu –OH dan –NH, adsorpsi kitosan termodifikasi silika untuk semua perbandingan meningkat setiap waktu, dan Penambahan jumlah silika pada kitosan meningkatkan daya adsorpsi ion logam Cu(II) dan kitosan termodifikasi silika paling baik adalah perbandingan massa 0,75:0,25 gram.

Kata Kunci: adsorpsi, modifikasi kitosan dan silika, ion logam Cu(II)

Abstract

The research purposed were to determine (1) characteristic of functional group of adsorbent that produced by chitosan from crab shell waste compared with chitosan that modified silica gel using FTIR (2) adsorption chitosan in various times with silica of ion Cu(II), (3) the effect of time variations to the Cu(II) ion and (4) the effect of comparison mass variety of adsorbent of chitosan modified by silica to Cu(II) ion.

Subject of this research is adsorbent of chitosan which is modified by silica and the object is adsorption capacity on Cu(II) ion. Isolation of chitin to produces chitosan was done by deproteination, demineralization, and deacetylation, while to chitosan that modified by silica by mass ratio of 0,25:0,75; 0,5:0,5 and 0,75:0,25 gram. Adsorption of chitosan and chitosan which is modified by silica was done with variation of interaction time there are 25, 50, 75, and 100 minutes. The solution product of adsorption was analyzed using atomic adsorption spectrophotometry to determine the total Cu(II) ion.

The result of this research showed that adding of silica in chitosan that modified showing functional group –OH from silica that interact with functional group from chitosan that is –OH and –NH, adsorption of chitosan that modified by silica for all ratio were increasing in every time, and the adding of silica in chitosan was increasing adsorption capacity of Cu(II) ion and the best chitosan that modified by silica was in mass ratio of 0,75:0,25 gram.

Key words : adsorption, chitosan that modified by silica, ion Cu(II)

PENDAHULUAN

Kepiting merupakan komoditas yang penting bagi hasil perikanan Indonesia dan memainkan peranan yang penting dalam ekspor perikanan Indonesia. Produksi kepiting terus meningkat dari tahun ke tahun. Hal ini tentu akan disertai dengan meningkatnya limbah yang

dihasilkan, khususnya cangkang kepiting [1].

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakter gugus fungsi adsorben yang dihasilkan kitosandari limbah cangkang kepiting dibandingkan dengan kitosan termodifikasi silika menggunakan FTIR, pengaruh waktu kontak

terhadap daya adsorpsi kitosan terhadap ion logam Cu(II), pengaruh variasi waktu kontak terhadap daya adsorpsi kitosan dari limbah cangkang kepiting termodifikasi silika terhadap ion logam Cu(II), dan pengaruh perbandingan variasi massaadsorben kitosan termodifikasi silika terhadap daya adsorpsi terhadap ion logam Cu(II)

Kitosan berasal dari deasetilasi kitin dengan larutan basa pekat. Selain itu, keberadaan gugus amina yang lebih banyak memudahkan kitosan berinteraksi dengan senyawa lain dibandingkan dengan kitin [2].

Pada penelitian ini, dilakukan modifikasi terhadap kitosan dengan silika untuk meningkatkan daya adsorpsinya terhadap ion logam. Silika gel merupakan salah satu padatan anorganik yang dapat digunakan untuk keperluan adsorpsi karena memiliki gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) yang merupakan sisi aktif pada permukaan silika gel. Selain itu silika gel mempunyai pori-pori yang besar, berbagai ukuran partikel, dan area permukaan yang khas [3]. Oleh karena itu, pembuatan adsorben

kitosan termodifikasi silika mampu meningkatkan daya adsorpsi terhadap ion logam Cu(II).

METODE PENELITIAN

Alat yang digunakan adalah peralatan gelas, teflon, kertas saring Whatman 42, oven, Spektrofotometer FTIR, dan SSA. Bahan yang diperlukan adalah serbuk cangkang kepiting, silika gel 60, HNO₃, NaOH, formaldehid, CH₃COOH, akuades, CuSO₄.5H₂O.

Penelitian yang pertama adalah preparasi kitosan melalui empat tahap. Tahap ke-1 yaitu preparasi bahan dasar. Cangkang kepiting dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 50 *mesh*.

Tahap ke-2 yaitu deproteinasi. Sebanyak 70 gram cangkang kepiting dilarutkan dengan larutan NaOH 3% dan didiamkan ± 2 jam. Gel dikeringkan dalam oven pada 80°C selama 24 jam.

Tahap ke-3 yaitu demineralisasi. Gel dilarutkan dengan HCl 1 M dan didiamkan ± 2 jam. Kandungan mineral berupa CaCO₃ berkurang sehingga menghasilkan kitin. Kitin dikeringkan dalam oven pada 80°C selama 24 jam.

Tahap ke-4 yaitu deasetilasi. kitin dilarutkan dengan NaOH 40% dan didiamkan ± 6 jam. Kandungan asetil berupa CH₃COO⁻ hilang sehingga menghasilkan kitosan. Kitosan dikeringkan dalam oven pada 80°C selama 24 jam.

Pembuatan adsorben kitosan termodifikasi silika dilakukan dengan melarutkan kitosan dalam 80 ml CH₃COOH 2%. Silika gel 60 ditambahkan pada larutan kitosan dan diaduk selama ± 2 jam. Gel dinetralkan dengan 30 ml NaOH 1M dan direndam dalam 40 ml formaldehid 0,5%. Hasil di saring dengan kertas whatman no. 42, di keringkan pada suhu 80 °C. komposisi kitosan dan silika di atur dengan perbandingan massa 0,25:0,75 ; 0,5:0,5 dan 0,75:0,25 gram

Penentuan sifat adsorptif kitosan termodifikasi silika yang meliputi efisiensi penjerapan (Ep) dihitung dengan rumus:

$$Ep = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

Dengan C₀= konsentrasi ion logam mula-mula (ppm) dan C₁= konsentrasi ion logam Cu(II) setelah adsorpsi (ppm).

HASIL DAN DISKUSI

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh hasil :

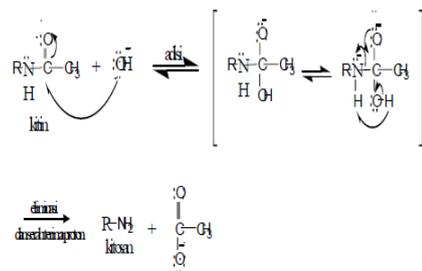
1. Isolasi Kitin Menjadi Kitosan

Deproteinasi bertujuan untuk memisahkan protein pada bahan dasar cangkang kepiting. Proses deproteinasi ini menggunakan NaOH 3%. Efektifitas prosesnya tergantung pada konsentrasi NaOH yang digunakan karena semakin tinggi konsentrasi yang digunakan maka yang terjadi bukan lagi pemutusan ikatan hidrogen intermolekul antara kitin dan protein akan tetapi di duga terjadi pemutusan gugus asetil [4]. Proses demineralisasi bertujuan untuk mengurangi kandungan mineral yang terdapat dalam cangkang kepiting [5]. Penghilangan mineral diperkirakan sebagai berikut :



Deasetilasi bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil (-CH₃COO⁻) yang terdapat pada kitin menggunakan NaOH dengan konsentrasi tinggi yaitu 40% dengan waktu yang cukup lama 6 jam sehingga tersisa lebih banyak gugus amina (-NH₂) yang berfungsi untuk membantu kitosan untuk

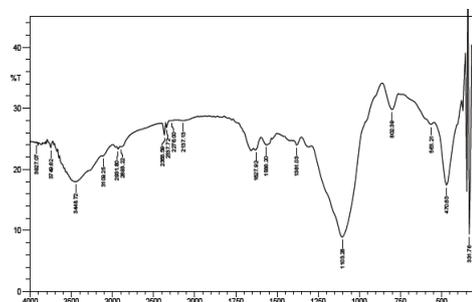
mengadsorpsi logam-logam berat [6]. Proses terbentuknya kitosan dari kitin pada proses deasetilasi diperkirakan sebagai berikut :



Gambar 1. Proses Isolasi Kitin Menjadi Kitosan

2. Kitosan Termodifikasi Silika

Pada Gambar 2 dapat diketahui bahwa gugus aktif yang terdapat pada kitosan termodifikasi silika 1:1 diketahui mengandung gugus (-OH) pada kitosan dan regangan pada (Si-OH) cm^{-1} . Gugus -C=O pada kitosan dan bengkokan (Si-OH), gugus vibrasi C-N (amina) pada kitosan dan regangan asimetri siloksan (Si-O-Si) pada kitosan.



Gambar 2.Spektra infra merah modifikasi kitosan dan silika 1:1 setelah adsorpsi

Hasil spektra antara kitosan dan kitosan termodifikasi silika, terjadi perbedaan lebar pita gugus fungsional -OH pada serapan $3442,53 \text{ cm}^{-1}$ dan $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ untuk kitosan termodifikasi silika yang merupakan gugus fungsional silika. Hal ini dikarenakan adanya penambahan gugus fungsional -OH dari silika pada kitosan termodifikasi silika yang bermuatan negatif dan berinteraksi secara elektrostatis sehingga gugus fungsional yang terdapat pada kitosan termodifikasi lebih lebar.

Penambahan silika pada kitosan termodifikasi silika juga berpengaruh pada gugus fungsional amina pada serapan bilangan gelombang $1633,34 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi -NH pada kitosan dan $1627,92 \text{ cm}^{-1}$ pada kitosan termodifikasi silika. Intensitas dan spektra pada kitosan lebih kecil dibandingkan pada kitosan termodifikasi silika. Hal ini dikarenakan adanya interaksi antara kitosan dan silika yang gugus fungsional -NH terselembungi oleh gugus fungsional -OH pada silika [7].

Silika pada adsorben kitosan termodifikasi silika di tunjukkan dengan adanya regangan gugus Si-O-

Si pada serapan $470,63 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi rengangan Si-O pada serapan $1103,28 \text{ cm}^{-1}$

3. Adsorpsi Ion Logam Cu(II)

Hasil uji adsorpsi ion logam Cu(II) dihitung berdasarkan absorbansi yang dinyatakan dalam mg/g. Pada Tabel 1 terlihat daya adsorpsi untuk variasi waktu gerak baik dan stabil daripada variasi waktu optimum, hal ini dimungkinkan karena hidrolisis ion logam Cu(II) dapat bersaing dengan proses pembentukan kompleks, sehingga kebanyakan adsorpsi ion logam dilakukan pada pH asam hingga sedikit netral [8].

Tabel 1. Data daya adsorpsi dan efisiensi penjerapan waktu optimum dan waktu gerak terhadap ion logam Cu(II)

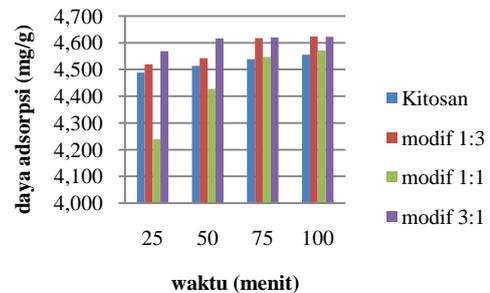
Waktu (menit)		Daya adsorpsi (mg/g)	Efisiensi penjerapan (%)
Optimum	Gerak		
-	25	4,489	97,104
-	50	4,514	97,662
60	-	4,590	99,280
-	75	4,539	98,170
-	100	4,556	98,547
150	-	4,588	99,221
300	-	4,591	99,310
720	-	4,595	99,381
1440	-	4,596	99,400

Proses adsorpsi kitosan termodifikasi silika dilakukan dengan tiga perbandingan massa yaitu

0,25:0,75; 0,5:0,5 dan 0,75:0,25 gram. Daya adsorpsi dan efisiensi penjerapan logam Cu(II) yang teradsorpsi dapat dilihat pada Tabel 2 dan Gambar 1.

Tabel 2. Data daya adsorpsi dan efisiensi penjerapan kitosan termodifikasi silika terhadap ion logam Cu(II)

Perbandingan Silika : kitosan (gram)	Waktu (menit)	Daya Adsorpsi (mg/g)	Efisiensi Penjerapan (%)
0,25 : 0,75	25	4,520	97,770
	50	4,542	98,235
	75	4,612	99,870
	100	4,624	100
0,5 : 0,5	25	4,239	91,690
	50	4,428	95,759
	75	4,547	98,354
	100	4,571	98,858
0,75 : 0,25	25	4,569	98,817
	50	4,616	99,825
	75	4,620	99,916
	100	4,622	99,963



Gambar 1. Kurva daya adsorpsi kitosan dan kitosan termodifikasi silika berbagai perbandingan

Berdasarkan Gambar1, terlihat bahwa penambahan jumlah silika membantu peningkatan jumlah adsorpsi terhadap ion logam Cu(II). Hal ini disebabkan karena silika

memiliki gugus siloksan (Si-O-Si) dan gugus sialonol (Si-OH) yang mampu meningkatkan daya adsorpsi dari kitosan pada suasana asam. Hal ini disebabkan karena dengan penambahan silika pada kitosan termodifikasi dapat menyebabkan bertambahnya ukuran rerata jari-jari pori, sehingga ion logam Cu(II) lebih banyak terikat pada kitosan termodifikasi silika perbandingan massa 0,25 : 0,75 gram.

Pada jumlah kitosan yang lebih banyak atau penurunan jumlah silika, diperkirakan yang berperan adalah gugus -OH dan -NH₂. Gugus fungsional -NH₂ dapat membantu proses adsorpsi ion logam Cu(II) sehingga memiliki daya adsorpsi yang tinggi yaitu 4,624 mg/g.

Berdasarkan data daya adsorpsi pada Gambar 1 dapat diketahui bahwa daya adsorpsi paling efektif untuk penjerapan ion logam Cu(II) adalah kitosan termodifikasi silika perbandingan massa 0,75:0,25 dan 0,25:0,75 gram. Hal ini dibuktikan dengan daya ikat ion logam Cu(II) yang sangat tinggi untuk kedua perbandingan kitosan dan silika. Hal ini di mungkinkan karena jumlah

gugus aktif lebih banyak pada senyawa kitosan dan silika gel akan lebih dominan untuk mengikat ion logam Cu(II) jika jumlah senyawa kitosan lebih banyak dibanding silika gel dan jika silika gel lebih banyak dibandingkan senyawa kitosan. Diperkirakan gugus aktif yang berperan adalah gugus (-OH). Menurut Mulyasari [9] proses adsorpsi yang dilakukan pada pH asam akan memungkinkan terjadinya protonasi gugus -NH₂- menjadi -NH₃. Sehingga gugus mengakibatkan gugus -NH₃ tidak aktif mengikat ion logam Cu(II).

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan sebagai bahwa karakter gugus fungsional menggunakan FTIR menunjukkan bahwa penambahan silika pada kitosan termodifikasi menunjukkan gugus fungsional -OH dari silika berinteraksi dengan gugus fungsional dari kitosan yaitu -OH dan -NH. Adsorpsi senyawa kitosan waktu kesetimbangan lebih stabil daripada adsorpsi kitosan waktu optimum. Adsorpsi kitosan termodifikasi silika

untuk semua perbandingan meningkat setiap waktu. Penambahan jumlah silika pada kitosan meningkatkan daya adsorpsi ion logam Cu(II) dan kitosan termodifikasi silika paling baik adalah perbandingan massa 0,75:0,25 gram.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis ucapkan terimakasih kepada Ibu Rr Lis Permana Sari, M.Si. yang telah memberikan saran, bantuan, dan masukan selama penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] JS. Sukardjo & Nanik Galih Marwani. (2011). Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting dan Kitosan yang Dimodifikasi Melalui Pembentukan Bead Kitosan Berikatan Silang Dengan Asetaldehid Sebagai Angen Pengikat Silang Untuk Adsorpsi Ion Logam Cr(VI). *Jurnal Ekosains*. 3(3) : 1-13
- [2] Sri Hastuti, Syamsul Arifin & Darimiyya Hidayati. (2012). Pemanfaatan Limbah Cangkang Ranjungan (*Portunus Pelagicus*) sebagai Perisan Makanan Alami. *Jurnal Agointek*. 6(2): 88-96
- [3] Utami Irawati & Umi Baroroh. (2007). Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Kepiting sebagai Medium Filter untuk Filtrasi Cr(IV) dalam Larutan. *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*. 2(1): 102-110
- [4] Buhani & Suharso. (2010). Modifikasi Silika dengan 3-Aminopropil Trimetoksisilan Melalui Proses Sol Gel untuk Adsorpsi Ion Cd(II) dari Larutan. *Jurnal Sains MIPA*. 16(3): 177 – 183
- [5] Dewi Nur Rizqiyah. (2010). Isolasi dan Identifikasi Kitin, Kitosan, dari Cangkang Hewan Mimi (*Horseshoe Crab*) Menggunakan Spektrofotometri Inframerah. *Journal Alchemy*. 2(1): 104-157
- [6] Dewi Nur Rizqiyah. (2007). Isolasi dan Identifikasi Kitin, Kitosan, dari Cangkang Hewan Mimi (*Horseshoe Crab*) Menggunakan Spektrofotometri Inframerah. *Skripsi*. Universitas Islam Negeri Malang: Kimia Fakultas Sains dan Teknologi.
- [7] Rifa Atul Mahmudah & Sari Edi Cahyaningrum. (2013). Penentuan Konstanta Laju Adsorpsi ion Logam Cd(II) pada Kitosan *Bead* dan Kitosan-Silika *Bead*. *Journal of Chemistry*. 2(1) : 94-99
- [8] L. H. Rahayu & S. Purnavita. (2007). Optimasi Pembuatan Kitosan dari Kitin Limbah Cangkang Ranjungan (*Portunus Pelagicus*) Untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Jurnal Reaktor*. 11(1): 45-49.
- [9] Ani Mulyasari, Barlah Rumhayati, Chandrawati Cahyani & Soebianto (2013). Adsorpsi Pb²⁺ dan Cu²⁺ Menggunakan Kitosan-Silika dari Abu Sekam Padi. *Journal of Valensi*. 2(3): 88-92

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing pada tanggal **29 Juni** 2015.



Rr. Lis Permana Sari, M.Si
19681020 199303 2 002

Artikel ini telah direview oleh Penguji Utama pada tanggal **29 Juni** 2015.



Dr. Cahyorini Kusumawardani
19770723 200312 2 001

