

**ADSORPSI ION LOGAM Zn (II) DAN Cu(II) PADA KITOSAN NANO BEAD
DARI CANGKANG UDANG WINDU(*Penaus monodon*)
(.Adsorption Zn(II) and Cu(II) Ions on Chitosan Nanobeads
From Shrimp Waste (*Penaus monodon*))**

Sari Edi Cahyaningrum^{*}, Narsito^{}, Sri Juari Santoso^{**}, Rudiana Agustini^{*}**

^{*}Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Negeri Surabaya

^{*}Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Gajah Mada

Alamat Korespondensi : e-mail muhaachya@yahoo.co.id

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya

Diterima: 10 Agustus 2011

Disetujui: 3 Oktober 2011

Abstrak

Telah dibuat dua macam adsorben kitosan serbuk dan kitosan bead dari cangkang udang windu (*Penaus monodon*) sebagai bahan dasar, untuk adsorpsi ion logam Zn(II) dan Cu(II). Beberapa parameter adsorpsi seperti pH, laju adsorpsi, dan kapasitas adsorpsi dipelajari. Model kinetika adsorpsi orde satu dan orde 2 digunakan sebagai dasar untuk mengestimasi laju adsorpsi, sedangkan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich digunakan untuk menetapkan kapasitas adsorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Zn(II) dan Cu(II) pada kitosan serbuk dan kitosan bead mempunyai pH optimum yang sama. Laju adsorpsi ion logam Zn(II) dan Cu(II) pada kitosan bead secara signifikan lebih cepat dibanding pada kitosan serbuk. Modifikasi adsorben dengan proses swelling dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi ion logam Zn(II) dan Cu(II) pada kitosan

Kata kunci: adsorpsi, Zn(II), Cu(II), kitosan beads

Abstract.

Two types of adsorbent have been made, i.e: chitosan and chitosan bead using shell of shrimp (*Penaus monodon*) as raw materials, for Zn(II) and Cu(II) metal ions adsorption. Adsorption parameters such as, pH, the adsorption rate, and the capacity of adsorption were determined. The adsorption kinetic 1st and 2nd order models were applied in the estimation of the adsorption rate, whereas the isotherm adsorption Langmuir and Freundlich model were employed for determination of the capacity of adsorption. The results showed that adsorption of Zn(II) and Cu(II) metal ions on chitosan and chitosan bead have the same of optimum pH. The adsorption rate of Zn(II) and Cu(II) metal ions on chitosan bead significant faster than on chitosan. Modification with swelling process enhanced the adsorption capacity Zn(II) and Cu(II) on chitosan.

Keywords: adsorption, Zn(II), Cu(II), chitosan beads

PENDAHULUAN

Kemampuan adsorpsi kitosan dihubungkan dengan adanya gugus hidroksi (-OH) dan amina (-NH₂), serta adanya gugus amida (-NHCOCH₃) pada kitin yang masing-masing dapat bertindak sebagai ligan jika berinteraksi dengan logam.

Pemanfaatan kitosan untuk adsorpsi logam dalam bentuk anion telah dilakukan oleh Guibal (1998) untuk mempelajari adsorpsi ion molibdat dan vanadat. Teknik

pemisahan Cr(VI) pada membran kitosan telah dipelajari melalui penelitian Modrzejewska dan Kaminski (1999), dan ditemukan indikasi bahwa keasaman media merupakan faktor utama dalam proses adsorpsi anion logam karena melibatkan interaksi gaya tarik elektrostatik antara dua jenis substansi yang muatannya berlawanan. Guibal (1998); Cahyaningrum (2001); Chow dan Khor (2002); telah melakukan kajian terhadap gugus amina kitosan melalui proses

imobilisasi atau impregnasi menggunakan gugus-gugus pengaktif sulfat, dan humat sehingga menghasilkan kitosan termodifikasi dengan daya adsorptivitas yang lebih baik terhadap logam-logam berat seperti Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), dan Cr(II). Sifat kebasaaan dari situs aktif kitosan memainkan peran penting dalam proses pemodifikasiannya. Kitosan yang memiliki kandungan gugus aktif amina dalam jumlah besar, dapat terprotonasi membentuk NH_3^+ 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 (Juang *et al.*, 1997; Guibal, 1998). Pada kondisi semacam ini, peluang memodifikasi kitosan menjadi kitosan termodifikasi menjadi lebih besar karena diperkirakan bahwa adanya peran pH yang mampu mempengaruhi situs aktif amina kitosan, memungkinkan untuk memodifikasi gugus amina tersebut melalui ikatan antara situs amina yang terprotonasi pada pH rendah dengan anion-anion pengaktif, sehingga dihasilkan turunan kitosan yang karakteristiknya lebih menonjol dalam mengadsorpsi logam. Cahyaningrum (2001) telah membuktikan hal tersebut, di mana modifikasi gugus amina kitosan pada pH rendah menggunakan gugus pengaktif sulfat (SO_4^{2-}) dari larutan ammonium sulfat dan asam sulfat, mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi beberapa logam berat.

Modifikasi kitosan dapat dilakukan dengan cara pengelembungan (*swelling*) pada kitosan sehingga kitosan mempunyai ukuran pori yang lebih besar. Pada penelitian ini modifikasi kitosan dengan cara memperluas ukuran pori (proses *swelling*) diharapkan akan menghasilkan kitosan yang kapasitas adsorpsinya terhadap logam berat meningkat. Proses *swelling* pada kitosan mempengaruhi sifat fisik, mekanik dan ketahanan suhu dari kitosan (Juang, *et al.* 1997). Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini akan dicoba untuk memodifikasi kitosan dengan cara *swelling* dan akan dipelajari karakteristik adsorpsinya terhadap ion logam Cu(II) dan Zn(II).

METODE PENELITIAN

Bahan dan peralatan

Pada penelitian ini digunakan metode eksperimen dengan bahan –bahan kimia yang diperoleh di pasaran komersial dengan kemurnian p.a antara lain : NaOH, HCl, ZnCl₂, CuSO₄, asam asetat, air bebas ion. Cangkang udang diperoleh dari industri pengalengan udang di daerah Sidoarjo, Jawa Timur. Beberapa alat yang digunakan antara lain: seperangkat alat refluks, seperangkat alat untuk analisa Kjeldhal IR merk Shimadzu FTIR –8010PC, AAS merk Perkin Elmer, pH-meter merk Orion model 710A, shaker, sentrifus merk Fischer scientific dengan kecepatan maksimum 3500 RPM.

Prosedur Penelitian

Preparasi dan karakterisasi kitosan serbuk dan kitosan bead

Kitosan diisolasi dari cangkang udang windu dengan menggunakan metode yang dikembangkan No dan Meyer (1989) yang terdiri dari 3 tahap yaitu tahap deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan dipreparasi dari kitosan hasil isolasi dari cangkang udang windu dengan menggunakan cara kitosan dilarutkan dalam asam asetat kemudian gel yang terbentuk disemprotkan dalam larutan NaOH. Kitosan dan kitosan bead yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi gugus fungsi kitosan bead dengan IR dan dilakukan pula analisa *surface area* kitosan dan kitosan bead.

Adsorpsi Cu(II) dan Zn(II) pada kitosan dan kitosan bead

Penentuan kapasitas adsorpsi

Sebanyak 100 mg kitosan dan kitosan bead diinteraksikan selama 60 menit dengan 10 ml larutan logam Cu(II) dan Zn(II) dibuat bervariasi antara 50 – 2500 mg/L pH larutan digunakan pH optimum yang dihasilkan pada percobaan penentuan pH optimum. Setelah interaksi kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom Hitachi Z-8000.

Penentuan Kinetika Adsorpsi

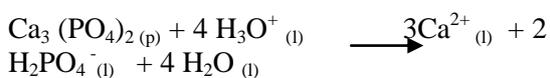
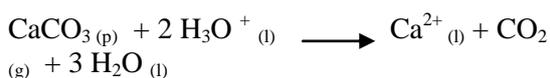
Sebanyak 100 mg kitosan dan kitosan bead diinteraksikan dengan 10 ml larutan

logam Cu(II) dan Zn(II) 100mg/L dengan pH larutan adalah pH optimum yang dihasilkan pada percobaan penentuan pH optimum. Waktu interaksi divariasikan antara 10-150 menit. Setelah interaksi kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom Hitachi Z-8000.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini isolasi kitin dari cangkang udang windu dilakukan dengan menggunakan metode No dan Meyer (1989) yang terdiri dari beberapa tahap yaitu: tahap deproteinasi dengan menggunakan natrium hidroksida 3,5 % (b/v) dan tahap demineralisasi menggunakan asam klorida 1 M. Tahap deproteinasi merupakan proses penghilangan protein yang terdapat pada cangkang udang windu. Efektivitas proses deproteinasi bergantung pada konsentrasi NaOH, waktu dan suhu yang digunakan. Makin tinggi konsentrasi dan suhu yang digunakan, proses pemisahan protein makin efektif. Kondisi optimum pada proses itu tercapai dengan menggunakan larutan NaOH 3,5 % pada suhu 65^o C dan waktu refluks selama 2 jam.

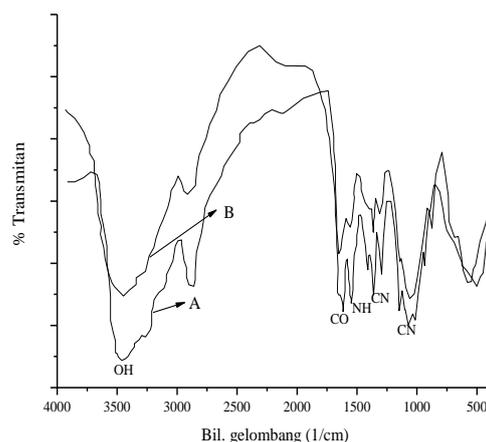
Tahap demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan mineral anorganik yang ada pada cangkang udang windu. Mineral tersebut dapat dihilangkan dari cangkang udang windu dengan menggunakan larutan HCl. Hasil analisis pada filtrat dari proses demineralisasi menunjukkan bahwa kandungan Ca = 43958 mg/L sedangkan Mg(II) adalah 91,4956 mg/L. Data tersebut sesuai dengan penelitian Indra (1993) yang menunjukkan bahwa mineral utama pada cangkang udang windu adalah CaCO₃ dan Ca₃(PO₄)₂ dalam jumlah minor. Proses penghilangan mineral diperkirakan menurut reaksi sebagai berikut (Indra, 1993):



Proses demineralisasi ditandai dengan terbentuknya gas karbondioksida yang

berupa gelembung pada saat larutan HCl ditambahkan. HCl yang mungkin masih tertinggal dapat dihilangkan dengan proses pencucian menggunakan akuades sampai netral. Preparasi kitosan dilakukan dengan cara deasetilasi kitin, yaitu merefluks kitin dengan NaOH 50% b/v. Pada proses deasetilasi kitin terjadi pemutusan ikatan antara karbon pada gugus asetil dengan nitrogen pada kitin menjadi gugus amina.

Kitosan dan kitosan bead yang dibuat dilakukan karakterisasi gugus fungsionalnya dengan menggunakan spektrofotometer infra merah. Spektra IR yang dihasilkan pada analisa kitosan bead apabila dibandingkan dengan dengan kitosan tidak ada perbedaan yang signifikan sebagaimana ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar.1. Spektra IR kitosan serbuk (A) dan kitosan bead (B)

Spektra IR pada gambar 1 menunjukkan bahwa modifikasi dengan proses pengembangan kitosan menjadi kitosan bead tidak merubah gugus fungsional kitosan sehingga dapat diharapkan bahwa situs aktif antara kitosan dan kitosan bead adalah sama, sehingga interaksi kitosan dan kitosan bead dengan ion logam mempunyai jenis interaksi yang sama. Hasil perhitungan % derajat deasetilasi kitosan = 84,83% sedangkan kitosan bead 89,47%. Peningkatan tersebut diperkirakan setelah berbentuk gel kitosan berinteraksi dengan NaOH kemungkinan terjadi proses deasetilasi lanjutan atau bisa dikatakan bahwa proses pembentukan bead dengan

menggunakan larutan NaOH yang mengandung etanol merupakan proses pemurnian kitosan.

Pada proses pembuatan kitosan bead terjadi re-polimerisasi kitosan, kitosan dibuat bentuk gel kemudian dibentuk padat lagi dengan disemprotkan dalam larutan NaOH yang mengandung etanol, pada proses ini diharapkan polimer kitosan lebih tertata sehingga strukturnya lebih teratur dan apabila diaplikasikan sebagai adsorben akan menghasilkan interaksi yang lebih efektif dibanding kitosan.

Hasil analisa penentuan porositas dengan menggunakan adsorpsi N_2 dan *surface area* pada kitosan bead dan kitosan serbuk adalah sebagai sebagaimana yang ditunjukkan pada tabel 1. Data tersebut di atas menunjukkan bahwa proses pengembangan dengan asam asetat pada kitosan serbuk yang dilanjutkan repolimerisasi pada gel kitosan dengan NaOH sehingga terbentuk kitosan bead memberikan perubahan pada sifat fisik dari kitosan serbuk yaitu jari-jari pori kitosan bead jauh lebih besar dibanding jari-jari pori kitosan.

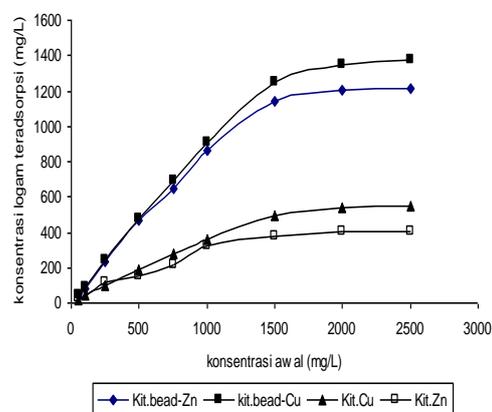
Tabel 1. Hasil analisa surface area dan porositas kitosan dan kitosan bead

Parameter yang dianalisa	kitosan	Kitosan bead
Surface area (m^2)	0,063545	0,055030
Spesifik surface area (m^2/g)	0,847270	
Jari-jari pori(A)		0,200839
Jari-jari pori (ml/g)	3.707078	64,949114
	$0,157045 \cdot 10^{-3}$	$0,652215 \cdot 10^{-3}$

Data pengaruh pH terhadap proses adsorpsi Cu (II) dan Zn(II) menunjukkan bahwa pada pH 4 jumlah Cu(II) dan Zn(II) yang teradsorpsi masih sedikit dan terus meningkat sampai pH 6 kemudian diatas pH 6 mulai menurun. Proses adsorpsi Cu(II) dan Zn(II) pada pH 4 kecil karena pada pH asam Cu(II) dan Zn(II) yang sudah teradsorpsi kemungkinan lepas lagi karena interaksi yang terjadi kemungkinan terjadi secara elektrostatis, sehingga ikatannya lemah. Pada

pH 7 ke atas jumlah Cu(II) dan Zn(II) yang teradsorpsi cenderung menurun karena pada pH tersebut Cu(II) dan Zn(II) sudah mulai mengendap, sehingga menghalangi untuk berinteraksi dengan kitosan bead. Guibal(1998) dan Jianmim (2006) menunjukkan pH optimum Zn(II) teradsorpsi pada kitin pada pH 5,8 sedangkan pada kitosan-glutaraldehyd dan kitosan-silika gel mempunyai pH optimum pada pH 6- 7.

Hasil penelitian untuk pengaruh konsentrasi awal Cu(II) dan Zn(II) terhadap kemampuan adsorpsi kitosan bead terhadap Zn(II) ditunjukkan pada gambar 2. Dari gambar 2 dapat disimpulkan bahwa adsorpsi ion logam Cu(II) dan Zn(II) pada kitosan dan kitosan bead mengikuti pola adsorpsi isoterm Langmuir. Gambar 2 menunjukkan bahwa jumlah ion logam Cu(II) dan Zn(II) yang teradsorpsi pada kitosan bead lebih banyak dibanding pada kitosan, sehingga kapasitas adsorpsi ion logam Cu(II) dan Zn(II) pada kitosan bead lebih besar dibanding pada kitosan.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II) dan Zn(II) pada kitosan dan kitosan bead

Penelitian Kawamura et al., (1993) dan Guibal (1998) menunjukkan karakteristik adsorpsi ion logam pada kitosan berporositas tinggi yang terikat silang pada poli(etilen imin) pada pH 7 berturut-turut adalah $Hg(II) > UO_2 > Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II)$ dan kapasitasnya naik 14 kali.

Tabel 2. Parameter Isoterm Langmuir dan Freundlich untuk Cu(II) dan Zn (II) oleh *kitosan bead* dan kitosan

adsorben	Langmuir				Freundlich		
	b	K	E	R ²	B	n	R ²
	(10 ⁻⁴ mol/g)	(mol/L) ⁻¹	(kJ/mol)		(10 ² mol/g)		
Kit.bead Zn	20,02	74440,29	27,98	0,9884	31,29	1,84	0,8495
Kit.bead-Cu	23,15	94376,23	28,57	0,9939	36,63	1,83	0,8767
Kit.-Zn	11,68	5135,22	21,31	0,9884	78,78	1,12	0,9582
Kit.Cu	13,87	6275,02	21,81	0,9834	43,02	1,11	0,9553

Tabel.3. Parameter kinetika adsorpsi kation –kation logam pada kitosan dan kitosan bead

Adsorben	Kinetika orde 1 mencapai kesetimbangan			Kinetika pseudo orde 2Ho		
	k ₁	Q.	R ²	h	k ₂ '	R ²
	10 ⁻³ (menit ⁻¹)	(mol/L) ⁻¹		(mg g ⁻¹ menit ⁻¹)	10 ⁻⁴ (g mg ⁻¹ menit ⁻¹)	
Kit- Zn	4,10	46,73	0.9511	0,129	23,585	0,8992
Kit-Cu	6,10	54,25	0.9817	0,135	31,542	0,9893
Kit.bead-Zn	10,30	779,38	0.9493	0,498	60,961	0,9989
Kit.bead-Cu	19,6	2819,70	0.9674	0,583	49,364	0,9908

Tabel 3 menunjukkan bahwa harga R² yang dihasilkan dari perhitungan menggunakan model kinetika orde 1 yang dikembangkan Santoso (2007) cenderung lebih besar dibanding harga R² yang dihasilkan dari penerapan persamaan kinetika pseudo orde 2 Ho. Hal tersebut mengindikasikan bahwa adsorpsi kation logam pada kitosan serbuk cenderung mengikuti pola kinetika orde 1 (Santoso, 2007). Sebaliknya data pada tabel 3 menunjukkan bahwa harga R² yang dihasilkan dari perhitungan menggunakan model kinetika orde 1 yang dikembangkan Santoso (2007) cenderung lebih kecil dibanding harga R² yang dihasilkan dari penerapan persamaan kinetika pseudo orde 2

Ho. Data ini mengindikasikan bahwa adsorpsi kation logam pada kitosan *bead* cenderung mengikuti pola kinetika pseudo orde 2 Ho (Ho, 1999). Penyebabnya adalah *surface area* dan porositas memegang peranan yang sangat penting pada adsorpsi kation logam. Data tabel 3 menunjukkan bahwa proses swelling pada kitosan meningkatkan laju adsorpsi Cu(II) dan Zn(II).

KESIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah :

Modifikasi kitosan dengan cara *swelling* tidak merubah gugus fungsional tetapi diperkirakan merubah porositas dan tatanan polimerisasi dari kitosan .

Proses adsorpsi kation Zn(II) pada kitosan serbuk dan kitosan bead mempunyai pH optimum = 6 sedangkan Cu(II) mempunyai pH optimum = 5.

Proses *swelling* pada kitosan meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap kation logam Cu(II) dan Zn(II).

Laju adsorpsi kation Cu(II) dan Zn(II) pada kitosan bead lebih cepat dibanding pada kitosan.

Its Derivateves to Swollen Chitosan Bead , *Biosci.Biotech.Biochem.* 59, 927-928.

Indra, Akhlus, S., 1993, Hidrolisis Kitin Menjadi Kitosan serta Aplikasinya sebagai Pendukung Padat, *Laporan Penelitian*, Jurusan Kimia FMIPA, ITS, Surabaya.

Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C., Lee, S.H., 1997, Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Streams onto chitosan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 391-399.

Jianmin Wu., 2006, Trpsin Immobilization by Direct Adsorption on Metal Ion Chelated macroporous Chitosan-Silica Gel Beads, *Biological Macromolecules*.39.185-191

Kawamura, Y., Mitshuhashi, M., Tanabe, H., 1993, Adsorption of Metal Ion on Polyaminated Highly Porous Chitosan Chelating Resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 386-391.

No, H., and Meyer, S.P., 1989, Crawfish Chitosan as a Coagulant in Recovery of Organic Compounds from Seafood Processing Steam, *J. Agric. Food. Chem.*, 37, 580-58

Santoso., S.J, 2007. Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent For Ni(II). *J. Surface Science.* 30, 1-5.

DAFTAR PUSTAKA

Cahyaningrum, S.E, 2001, *Karakterisasi Adsorpsi Ni(II) dan Cd(II) pada Kitosan dan Kitosan Sulfat dari cangkang Udang Windu*, Tesis S2 kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Chow and Khor, D., 2002, Functional Properties of Chitin and Chitosan , *J. of Food Science.* 47.593-405

Guibal, E., 1998, Metal-Anion Sorption by Chitosan Beads : Equilibrium and Kinetics Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1398-1403.

Ho.T, Yamashita, Okumura,C and Ishii,H., 1999, Adsorption of Benzoic Acid and