

Adsorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+} Menggunakan Kitosan-Silika dari Abu Sekam Padi

Ani Mulyasuryani*, Barlah Rumhayati, Chandrawati Cahyani, Soebiantoro

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Brawijaya

Jln. Veteran Malang, Jawa Timur 65145

*Email: mulyasuryani@ub.ac.id

Abstrak

Silika dari abu sekam padi yang dimodifikasi dengan kitosan menghasilkan suatu adsorben yang dapat meningkatkan daya adsorpsi terhadap ion logam. Adsorben kitosan – silika dari abu sekam padi dibuat dengan komposisi 100, 95, 85, 75 dan 65 % silika dalam kitosan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan jumlah kitosan dapat meningkatkan nilai kapasitas tukar kation (KTK) adsorben. Adsorben terbaik dihasilkan pada % silika 65% dengan KTK 0,45 mequiv H^+ /g adsorben. Adsorben tersebut mempunyai daya adsorpsi terhadap Pb^{2+} sebesar 11,8 mg/g adsorben dan 0,3 mg/g adsorben terhadap Cu^{2+} .

Kata kunci : adsorpsi, abu sekam padi, kapasitas tukar kation, kitosan

Abstract

Modification of silica from rice husk ash with chitosan resulted a high capacity adsorbant. The composition of silica from rice husk ash in adsorbent are 100, 95, 85, 75, and 65% in chitosan. The result of researsh show that the chitosan increasing cation exchange capacity (CEC) of adsorbent. The best adsorbent is 65% silica with CEC 0,45 mequiv H^+ /g adsorbent. The adsorbent has ability to adsorb Pb^{2+} is 11,8 mg/g adsorbent and 0,3 mg/g adsorbent to Cu^{2+} .

Keywords : adsorption, rice ash husk, cation exchange capacity, chitosan

1. PENDAHULUAN

Ion timbal dan tembaga merupakan logam berakumulasi Pb^{2+} dalam tubuh dapat menyebabkan keracunan pada darah, gagal ginjal, kerusakan otak, kerusakan pada otot, iritasi, dan gangguan pada sistem saraf (Camel *et al*, 2003). Sedangkan berbagai penyakit yang diakibatkan oleh terakumulasinya ion tembaga dalam tubuh adalah anemia, gangguan ginjal dan liver, iritasi perut dan usus, serta sindrom schizoprenia (Radojevic *et al*, 1999). Beberapa metode yang telah dikembangkan untuk mengatasi pencemaran Pb^{2+} dan Cu^{2+} di lingkungan antara lain elektroplating, penguapan, oksidasi, reduksi, pemisahan menggunakan membrane, dan adsorpsi. Adsorpsi menjadi pilihan yang baik karena metode ini merupakan metode yang paling efektif dan ekonomis (Park *et al*, 2007). Adsorpsi ion logam paling banyak dimanfaatkan adalah karbon aktif. Karbon aktif yang dibuat dari kulit kacang mete dapat

digunakan sebagai adsorben ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} , yaitu dengan dengan persen adsorpsi sebesar 98,87% (Tangjuank *et al*, 2009). Akan tetapi adsorpsi ion-ion tersebut sulit direcovery untuk digunakan kembali, oleh karena itu perlu dicari adsorben lain yang lebih bersifat penukar ion.

Salah satu bahan alam yang juga dapat digunakan sebagai adsorben penukar ion adalah silika dan kitosan. Salah satu sumber silika di alam yang sangat potensial yaitu dari abu sekam padi yang selama ini hanya berupa limbah dari tanaman padi. Abu sekam padi mempunyai kandungan silika sebesar 86,9 % - 97,3 % (Mujiyanti, *et al*, 2010). Silika dari abu sekam padi merupakan adsorben yang baik karena mempunyai luas permukaan yang besar (200-250 m^2/g) dengan ukuran partikel 1-10 μm (<http://cgpl.iisc.ernet.in/site/Portals>, 2007). Kitosan juga merupakan polimer alam yang melimpah dan banyak digunakan sebagai adsorben. Silika meningkatkan porositas kitosan, sehingga dengan adanya penggunaan

kitosan-silika sebagai adsorben, diharapkan akan memperoleh hasil adsorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+} yang lebih baik.

Abu sekam padi mengandung 86,90 – 97,30 % SiO_2 , campuran SiO_2 dan kitosan dapat meningkatkan daya adsorpsi SiO_2 terhadap Cu^{2+} . Kapasitas adsorpsi campuran SiO_2 - kitosan terhadap Cu^{2+} adalah $9,5 \times 10^{-3}$ mmol/g, pada 85% SiO_2 . Oleh karena itu adanya penambahan kitosan terhadap silika abu sekam padi merupakan hal yang perlu diteliti lebih lanjut (Mulyasuryani, 2011). Dalam penelitian ini, dilakukan optimasi penambahan kitosan pada silika dari abu sekam padi ditinjau dari kapasitas tukar kation. Komposisi campuran kitosan-silika optimum akan diaplikasikan pada adsorpsi ion Pb^{2+} dan Cu^{2+} .

2. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan, standar $PbNO_3$ dan $CuSO_4$, keduanya berkategori pro analysis. Sedangkan HCl 37 % ($\rho = 1,19$), asam asetat 100 %, NaOH, glutaraldehid 25 %, HNO_3 , NaCl bukan bahan standar. Akuades dan sekam padi merupakan produksi lokal.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektrofotometer serapan atom (SHIMADZU-AA-6200), pemanas listrik (IKAMAG[®]RH), pengocok elektrik, tanur, oven, desikator, neraca analitis Mettler, pengaduk magnetik, pH meter (INOLAB), serta peralatan gelas.

Preparasi Silika

Sekam padi yang telah dicuci bersih diabukan selama 5 jam pada suhu $900^\circ C$. Dilanjutkan dengan proses pemurnian silika melalui pencucian abu sekam padi menggunakan 100 ml HCl 6 M (1:1) dan dipanaskan dengan *hot plate* selama 2 jam. Hasil destruksi dicuci dengan akuades sampai pH netral, dipanaskan $105^\circ C$ selama 1 jam, kemudian didinginkan dan dihaluskan menggunakan alu-mortar.

Pembuatan Adsorben Silika-Kitosan

Kitosan dilarutkan dalam 80 mL asam asetat 2 %. Pada larutan kitosan ditambahkan silika kemudian diaduk semalam. Campuran dinetralkan dengan 30 ml NaOH 1 M dan didiamkan. Endapan didekantasi dan direndam

dalam 40 mL glutaraldehid 0,5 % (v/v) selama 24 jam. Hasil yang didapat disaring dengan kertas Whatman no.1, dipanaskan $105^\circ C$, kemudian didinginkan. Komposisi kitosan dan silika diatur, misalnya untuk 95% silika digunakan 0,5 g kitosan dan 9,5 g silika dan seterusnya untuk komposisi silika 85, 75 dan 65 %.

Penentuan Kapasitas Tukar Kation

Adsorben kitosan-silika untuk semua komposisi, masing-masing ditimbang 0,2 g direndam dengan 5 mL larutan HNO_3 encer (pH = 5) selama 1 jam. Masing-masing adsorben disaring dan kemudian ditambah dengan 10 mL larutan NaCl 1 M. Campuran tersebut dikocok selama 1–2 jam, kemudian disaring, residu dikeringkan pada $110^\circ C$. Pada residu yang sudah kering ditambahkan 10 mL HCl 0,01 M yang telah dibakukan, dilakukan proses seperti di atas, filtrat dititrasi dengan larutan baku NaOH 0,01 M.

Adsorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+}

Adsorben kitosan-silika untuk semua komposisi, masing-masing ditimbang 0,2 g ditambah 20 mL larutan Pb^{2+} 100 ppm atau Cu^{2+} 50 ppm. Larutan Pb^{2+} dan Cu^{2+} mempunyai pH = 5, yang diatur dengan menambahkan larutan HNO_3 0,01 M. Campuran dikocok selama 2 jam dengan kecepatan 100 rpm kemudian disaring. Konsentrasi Pb^{2+} atau Cu^{2+} yang tidak teradsorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom (AAS).

Desorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+}

Endapan pada proses adsorpsi dicuci dengan akuades, lalu dipanaskan $105^\circ C$. Setelah dingin, endapan ditambah 50 mL HCl 0,01 M. Campuran dikocok selama 2 jam dengan kecepatan 100 rpm, kemudian disaring. Konsentrasi Pb^{2+} atau Cu^{2+} yang terdesorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom (AAS).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kapasitas Tukar Kation

Kapasitas tukar kation (KTK) dinyatakan dalam mequiv H^+ /g adsorben, pada Tabel 1. diperlihatkan KTK untuk kelima adsorben yaitu 100; 95; 85; 75; dan 65% (w/w) silika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa nilai KTK meningkat sebanding dengan

penurunan jumlah silika atau sesuai dengan peningkatan jumlah kitosan. Diperkirakan pada proses adsorpsi yang berperan adalah gugus –O-H. Dengan peningkatan jumlah kitosan akan meningkatkan gugus –OH pada adsorben. Gugus aktif pada kitosan adalah –OH dan –NH₂, proses adsorpsi dilakukan pada pH = 5, hal ini akan memungkinkan terjadinya protonasi gugus –NH₂ menjadi –NH₃⁺. Hal tersebut akan mengakibatkan gugus –NH₃⁺ tidak aktif untuk mengikat kation.

Pada Tabel 1. Diketahui bahwa peningkatan KTK terbesar terjadi pada 95% silika ke 85% silika, tetapi penambahan kitosan lebih banyak tidak meningkatkan KTK secara signifikan. Jika dilihat dari KTK silika yang harga KTK nya sangat kecil, maka yang berperan sebagai penukar kation adalah kitosan, tetapi secara geometri silika akan meningkatkan jumlah pori adsorben.

Tabel 1. Kapasitas Tukar Kation adsorben dinyatakan dalam mekiv H⁺/g adsorben

Adsorben (% silika)	KTK (mekiv H ⁺ /g adsorben)
100	-0,24
95	0,09
85	0,39
75	0,44
65	0,45

Peningkatan jumlah kitosan dari 15 ke 25 % tidak mengubah struktur geometri adsorben karena jumlah silika tidak bertambah. Hal tersebut perlu pembuktian lebih lanjut dengan foto SEM (Scanning Electron Microscopic) dan atau TEM (Transmission Electron Microscopic). Berdasarkan nilai KTK adsorben yang paling baik digunakan adalah 85 % silika. Hal ini perlu dikonfirmasi dengan data hasil adsorpsi dan desorpsi ion logam dalam hal ini Pb²⁺ dan Cu²⁺.

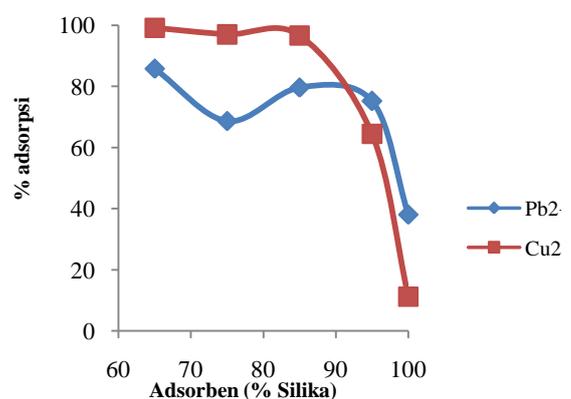
Adsorpsi Pb²⁺ dan Cu²⁺

Jumlah Pb²⁺ dan Cu²⁺ yang teradsorpsi dinyatakan dalam %, dihitung berdasarkan konsentrasi ion-ion tersebut yang tidak teradsorpsi. Pada Gambar 1, dapat dilihat dibandingkan kemampuan adsorpsi masing-masing adsorben terhadap Pb²⁺ dan Cu²⁺. Masing-masing adsorben mempunyai kemampuan adsorpsi yang lebih baik terhadap Cu²⁺ dibandingkan Pb²⁺. Kitosan merupakan adsorben yang sangat baik untuk Cu²⁺, tetapi

itu jika dilakukan adsorpsi pada pH > 6,5, dimana gugus –NH₂ kitosan tidak terprotonasi.

Pada adsorben 100 % silika kemampuan adsorpsi baik terhadap Pb²⁺ maupun Cu²⁺ sangat rendah, tetapi meningkat secara signifikan setelah ditambah kitosan. Dari data yang dihasilkan dapat diketahui bahwa dengan adanya kitosan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi silika terhadap Pb²⁺ dari 44% menjadi 91%. Akan tetapi dengan bertambahnya jumlah kitosan tidak meningkatkan persentase adsorpsi secara signifikan. Pada saat tidak ditambahkan kitosan atau 100% silika jumlah Pb²⁺ yang diadsorpsi sebanyak 4,4 mg/g dan dengan adanya kitosan jumlah Pb²⁺ meningkat dua kali lipat, yaitu 9,1 mg/g (Tabel 2).

Dari Gambar 1, dapat diketahui bahwa dengan adanya kitosan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi silika dari 11% menjadi 64%, dan terus meningkat menjadi 96%, akan tetapi penambahan kitosan lebih banyak tidak meningkatkan secara signifikan jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi. Jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi oleh silika (100% silika) sebanyak 0,3 mg/g dan dengan adanya kitosan jumlah Cu²⁺ meningkat lima kali lipat, yaitu 1,6 mg/g dan ketika kitosan ditambah menjadi 15% jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi menjadi 2,4 (Tabel 2). Tetapi dengan penambahan kitosan lebih banyak tidak meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap Cu²⁺. Hal menarik untuk diperhatikan adalah bahwa jumlah mol yang dapat diadsorpsi baik terhadap Pb²⁺ maupun Cu²⁺ adalah berkisar pada 0,4 mmol/g adsorben.



Gambar 1. Kurva hubungan antara komposisi adsorben (kitosan-silika) terhadap jumlah Pb²⁺ dan Cu²⁺ yang teradsorpsi (%).

Tabel 2. Jumlah ion Pb^{2+} dan Cu^{2+} yang teradsorpsi oleh lima macam adsorben dengan berbagai komposisi silika

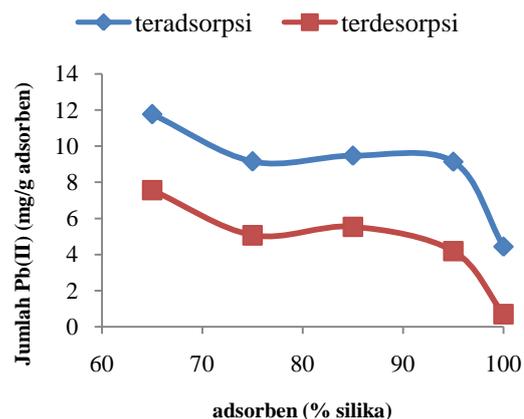
Adsorben (% Silika)	Jumlah ion teradsorpsi			
	Pb^{2+}		Cu^{2+}	
	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g
100	4,4	0,02	0,3	0,00
95	9,1	0,04	1,6	0,03
85	9,5	0,05	2,4	0,04
75	9,1	0,04	2,4	0,04
65	11,8	0,06	2,5	0,04

Berdasarkan jumlah mol Pb^{2+} dan Cu^{2+} diketahui bahwa komposisi optimum adsorben adalah 95 dan 85 % untuk Pb^{2+} dan Cu^{2+} . Kedua adsorben tersebut dapat mengadsorpsi 0,4 mmol Pb^{2+} dan Cu^{2+} . Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa untuk mengadsorpsi Pb^{2+} penambahan 0,5 % kitosan sudah maksimal, sedangkan untuk mengadsorpsi Cu^{2+} (agar maksimal) diperlukan 15% kitosan. Jadi adanya kitosan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi silika, tetapi agar dihasilkan adsorpsi maksimum diperlukan jumlah kitosan yang berbeda.

Desorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+}

Tujuan desorpsi adalah untuk mengetahui adanya mekanisme ganda dalam proses tersebut. Pada penelitian ini mekanisme yang diinginkan adalah penukaran ion, dalam mekanisme ini jumlah mol ion Pb^{2+} atau Cu^{2+} yang diadsorpsi akan sama dengan jumlah mol yang didesorpsi. Pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa jumlah Pb^{2+} yang didesorpsi lebih rendah daripada jumlah yang diadsorpsi, untuk semua adsorben yang diuji.

Berdasarkan Gambar 2, kemungkinan besar ion Pb^{2+} diadsorpsi melalui dua mekanisme yaitu van der Waals dan penukaran ion. Selisih jumlah ion Pb^{2+} yang teradsorpsi dengan yang terdesorpsi adalah sama untuk semua adsorben, yaitu sekitar 0,6 mg. Jadi dapat disimpulkan bahwa semua adsorben yang diuji mampu mengadsorpsi 0,6 mg Pb^{2+} (untuk 0,2 g adsorben) dengan mekanisme bukan penukaran ion. Jumlah Pb^{2+} yang terdesorpsi meningkat sesuai dengan jumlah kitosan dalam adsorben, jadi kitosan akan memberikan pengaruh terhadap kemampuan



Gambar 2. Kurva hubungan antara komposisi adsorben dengan jumlah Pb^{2+} (mg/g) yang teradsorpsi dan terdesorpsi

adsorben sebagai penukar kation, pada proses adsorpsi ion Pb^{2+} .

Gambar 3 menunjukkan bahwa jumlah Cu^{2+} yang terdesorpsi menurun walaupun jumlah Cu^{2+} yang teradsorpsi cenderung tetap. Hal ini juga menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi Cu^{2+} oleh adsorben kitosan-silika mempunyai mekanisme ganda, yaitu penukaran ion dan pembentukan khelat (kompleks). Hal ini terlihat dari Gambar 2, bahwa untuk adsorben dengan jumlah kitosan lebih banyak, menghasilkan jumlah Cu^{2+} yang terdesorpsi menurun, atau selisih antara Cu^{2+} yang terdesorpsi dengan yang teradsorpsi cenderung meningkat. Jadi dalam hal ini. Pada adsorben dengan jumlah kitosan 15% jumlah Cu^{2+} yang tidak terdesorpsi adalah 0,008 mg dari 0,48 mg yang teradsorpsi. Adsorben dengan 85% silika memiliki kemampuan untuk penukaran ion (terhadap Cu^{2+}), jika jumlah kitosan meningkat dalam adsorben, maka mekanisme adsorpsi menjadi ganda yaitu adanya pembentukan kompleks khelat.

Kompleks khelat yang terbentuk antara kitosan dengan Cu^{2+} terjadi pada gugus $-NH_2$ dari kitosan. Walaupun sebagian gugus $-NH_2$ terprotonasi tetapi ada yang tidak terprotonasi, semakin tinggi jumlah kitosan pada adsorben akan meningkatkan jumlah $-NH_2$ yang tidak terprotonasi. Dengan demikian pada jumlah kitosan lebih dari 15%, jumlah Cu^{2+} yang membentuk khelat semakin tinggi. Dengan menggunakan HNO_3 0,01 M tidak cukup untuk melepaskan kompleks khelat tersebut.

Berdasarkan Gambar 2 dan Gambar 3 dapat diketahui bahwa pada jumlah kitosan 15% atau %silika 85% jumlah Cu^{2+} yang teradsorpsi mendekati maksimal yaitu 96% dan

meningkat menjadi 99% ketika jumlah kitosan ditambah menjadi 35%. Akan tetapi jumlah Cu²⁺ yang terdesorpsi menurun ketika jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi sangat besar hal ini berbeda dengan desorpsi Pb²⁺.

Jika dibandingkan kemampuan adsorben untuk mengikat Pb²⁺ dan Cu²⁺ maka yang lebih baik adalah untuk mengikat Pb²⁺. Kemampuan adsorben untuk mengikat Cu²⁺ lebih didominasi oleh kitosan sedangkan untuk mengikat Pb²⁺ dipengaruhi baik oleh silica maupun kitosan. Berdasarkan fenomena ini kemungkinan mekanisme adsorpsi Pb²⁺ dan Cu²⁺ oleh adsorben adalah berbeda, hal ini perlu dibuktikan lebih lanjut.

4. SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa :

1. Pembuatan adsorben kitosan – silica, jumlah kitosan dapat meningkatkan KTK adsorben dan meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap ion Pb²⁺ dan Cu²⁺
2. Jumlah Pb²⁺ yang dapat ditukar kembali dengan ion H⁺ sebanding dengan jumlah Pb²⁺ yang diadsorpsi.
3. Jumlah Cu²⁺ yang dapat ditukar kembali dengan ion H⁺ menurun terhadap peningkatan jumlah kitosan pada adsorben.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada FMIPA Universitas Brawijaya yang telah mendanai penelitian ini melalui dana DPP/SPP tahun 2012.

DAFTAR PUSTAKA

- Camel, V. *Spectrochim. Acta, Part B* (2003), 58, 1177-1233.
- Radojevic, M. dan Bashkin, V.N., *Practical Environmental Analysis*, The Royal Society Of Chemistry, UK, 1999.
- Park, G.P., W.K. Tae, Y.C. Myeoung, K.Y. Ik, *Biochem.*, 42 (2007) 1371-1377
- Tangjuank, S., N. Insuk, J. Tontrakoon, V. Udeye. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. (2009) 52:110 – 116
- Mujiyanti, D.R., Nuryono, dan Eko Sri Kunarti, *Sains dan Terapan Kimia*, 4 (2010), 150-167
- Precipitated Silica from Rice Husk, [http:// cgpl.iisc.ernet.in/site/Portals/0/Technologies/PrecipitatedSilica.pdf](http://cgpl.iisc.ernet.in/site/Portals/0/Technologies/PrecipitatedSilica.pdf), 2007
- Mulyasuryani, A. 2011, *Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia 2011* (2011), 307 – 313.