

Padsorpsi Cu^{2+} Menggunakan Kitosan *Beads* Termodifikasi Formaldehida (*Adsorption Cu^{2+} Using Chitosan Beads Modified by Formaldehyde*)

Maganda Ananda Kristi, Dwi Indarti, Tri Mulyono
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember (UNEJ)
Jln. Kalimantan 37, Jember 68121
E-mail: indartidwi@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi kitosan *beads* yang termodifikasi dengan formaldehida untuk meningkatkan ketahanannya. Perbandingan NaCl dengan kitosan adalah sebesar 1:1 (g/g). Variasi formaldehida yang digunakan adalah 23%, 30% dan 37%. Kitosan *beads* digunakan untuk mengkaji kapasitas adsorpsi dan porositas. Berdasarkan hasil penelitian, waktu optimum adsorpsi pada waktu 120 – 180 menit. Kapasitas adsorpsi ditentukan menggunakan isotherm Langmuir. Penambahan formaldehida pada kitosan *beads* mengakibatkan kapasitas adsorpsi dan porositas *beads* menurun. Hasil spektrum IR menunjukkan perubahan puncak pada daerah bilangan gelombang 1548 - 1660 cm^{-1} . Spektrum IR tersebut membuktikan bahwa adanya perubahan gugus amina primer menjadi amina sekunder setelah ditambahkan formaldehida.

Kata Kunci: Adsorpsi, *Beads*, Formaldehida, Ikatan Silang, Porositas.

Abstract

The aim of this research is to modify chitosan Beads that modified by NaCl with formaldehyde for increasing the resistance. The ratio for NaCl : chitosan are 1:1 (w/w). Variation of Formaldehyde that used are 23%, 30% and 37%. Chitosan beads is used to analyze the adsorption capacity and porosity. As a result, the optimum adsorption time is in 120 – 180 minutes. The adsorption isotherm used is langmuir adsorption isotherm. The increasing of formaldehyde concentration can make adsorption capacity and porosity decrease. IR spectrum indicates that there is change of peak in 1548 – 1660 cm^{-1} . That spectrum prove that primary amine change to secondary amine.

Keywords: Adsorption, Beads, Crosslink, Formaldehyde, Porosity.

PENDAHULUAN

Upaya penghilangan logam berat dalam air sangat diperlukan untuk meningkatkan mutu atau kualitas air. Adsorpsi merupakan salah satu metode yang sering digunakan untuk mengurangi kadar ion logam. Kitosan merupakan salah satu contoh senyawa yang dapat dijadikan sebagai adsorben logam berat. Kitosan dapat digunakan sebagai adsorben logam berat karena pada struktur kitosan terdapat gugus amina ($-\text{NH}_2$) dan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) yang dapat berikatan koordinasi dengan logam berat [1].

Kemampuan adsorpsi kitosan dapat ditingkatkan dengan meningkatkan porositas dan menurunkan kristalinitas. Peningkatan porositas dengan memperbesar pori akan memperluas permukaan sehingga afinitas adsorpsi meningkat. Kitosan dalam bentuk *beads* adalah salah satu cara untuk memperluas permukaan sedangkan modifikasi porositas dengan menggunakan NaCl adalah salah satu cara untuk memperbesar pori [2].

Modifikasi porositas *beads* akan membuat resistensi kitosan menurun terhadap larutan asam organik seperti asam format dan asam asetat [3]. Oleh karena itu, diperlukan modifikasi kitosan dengan penambahan agen ikat silang (*crosslinking agent*) untuk menstabilkan kitosan pada kondisi asam sehingga kitosan tidak mudah rusak serta dapat meningkatkan resistensinya terhadap mikrobiologi dan degradasi biokimia [4].

Kitosan *beads* termodifikasi formaldehida akan dibandingkan dengan kitosan *beads* tanpa modifikasi

formaldehida untuk mengetahui perbedaannya. Keduanya akan dianalisis kapasitas adsorpsi dan laju adsorpsi. Kapasitas adsorpsi merupakan kemampuan kitosan *beads* termodifikasi untuk mengadsorpsi logam tembaga (Cu).

METODE PENELITIAN

Alat Penelitian

Pipet tetes, gelas ukur 100 mL, *beaker glass* 150 mL, corong, labu ukur 100 mL. Alat pendukung antara lain *magnetic stirrer*, *ball* pipet, pipet mohr 10 mL, pipet mohr 1 mL, oven, neraca digital, pH universal, *shaker*, botol semprot, kertas saring, syringe 12 mL, mikrometer *screw*, *Spektrofotometer FTIR (Fourier Transform Infra Red)* dan *Spektrofotometer Serapan Atom*.

Bahan Penelitian

Kitosan (komersial, berat molekul medium), asam asetat (*Sigma Aldrich*, konsentrasi 96%), akuades, *aquademin*, NaOH (*Sigma Aldrich*, BM=40 g/mol), Formaldehida (Merck, konsentrasi 37%, densitas 1,03 g/cm^3), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*)

Prosedur Penelitian

Pembuatan *Beads*

Serbuk kitosan sebanyak 4 gram dilarutkan dalam larutan asam asetat 5% sebanyak 200 mL dalam *beaker glass* 500 mL kemudian diaduk dengan *stirrer* selama 1 jam dan didiamkan selama 24 jam untuk menghilangkan gelembung udara. Campuran ditambahkan dengan 4 g garam dapur NaCl sedikit demi sedikit sambil diaduk

megggunakan *stirrer*. Campuran ditambahkan formaldehida dengan variasi konsentrasi 37%, 30% dan 23% sebanyak 0,3 mL, kemudian diaduk selama 2 jam. Campuran yang sudah ditambahkan formaldehida dicetak menggunakan *syringe* 12 mL dengan diteteskan setetes demi tetes ke dalam NaOH 1 M. Kitosan yang telah mengalami koagulasi kemudian dicuci dengan akuades sampai *beads* netral. *Beads* kitosan kemudian dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 110°C selama 1,5 jam.

Penentuan Laju Adsorpsi Kitosan *Bead* Termodifikasi Formaldehida

Penentuan laju adsorpsi dilakukan dengan menyiapkan 8 buah erlenmeyer 100 mL dan dimasukkan masing-masing 10 mg sampel kitosan *bead* termodifikasi formaldehida 37%. Tiap erlenmeyer ditambahkan 20 mL larutan Cu²⁺ 10 ppm dan *dishaker* dengan kecepatan 150 rpm masing – masing selama 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 dan 180 menit. Campuran disaring dan filtrat diukur dengan Spektrofotometer AAS.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Penentuan kapasitas adsorpsi dilakukan dengan menyiapkan kitosan *bead* dengan variasi konsentrasi formaldehida 23%, 30% dan 37% sebanyak 10 mg dan dimasukkann masing - masing ke dalam 5 buah erlenmeyer 100 mL yang telah ditambahkan masing – masing 20 mL larutan Cu²⁺ berturut – turut 6, 7, 8, 9, dan 10 ppm pada tiap erlenmeyer. Campuran diaduk menggunakan *shaker* kecepatan 150 rpm pada temperatur ruang selama waktu optimum yang didapat pada penentuan laju adsorpsi. Campuran disaring dan filtrat diukur dengan AAS. Nilai kapasitas adsorpsi ditentukan dengan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir.

Persamaan Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_1 \cdot xq)} + \frac{1}{q} C_e$$

Karakterisasi *Beads*

1. Analisis Gugus Fungsi dengan FTIR

Uji FTIR digunakan untuk mengidentifikasi struktur molekul suatu senyawa. Metode spektroskopi FTIR berdasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi inframerah oleh molekul suatu materi.

2. Uji Porositas

Perhitungan porositas didapatkan dari pengukuran massa jenis (densitas) *beads* terlebih dahulu dengan menggunakan pipet mohr 5mL dengan ujung yang ditutup. Volume *beads* merupakan kenaikan volume dari aquademin setelah kitosan *beads* dimasukkan. Massa jenis *beads* ditentukan dengan persamaan berikut:

$$\rho = \frac{m_b}{V_b}$$

Keterangan:

ρ = massa jenis *beads* (g/mL)

m_b = massa *beads* (g)

V_b = volume *beads* (mL)

Data yang didapat digunakan untuk menghitung nilai porositas dengan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{W_w - W_d}{\rho_w}\right)}{\left(\frac{W_w - W_d}{\rho_w} + \frac{W_d}{\rho_b}\right)} \times 100$$

Keterangan:

W_w = *beads* basah (g)

W_d = *beads* kering (g)

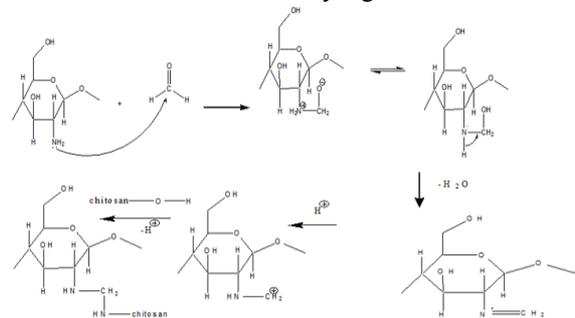
ρ_w = densitas air (g/mL)

ρ_b = densitas *beads* (g/mL)

HASIL PENELITIAN

***Beads* Kitosan**

Pembuatan *bead* kitosan dilakukan dengan melarutkan kitosan pada larutan asam asetat 5%. Gel kitosan yang telah terbentuk ditambahkan zat porogen NaCl sebanyak 1 gram di setiap 1 gram kitosan. Penambahan zat porogen ini bertujuan untuk memperbesar pori, sehingga dapat memperluas permukaan adsorpsi. Selanjutnya, dilakukan penambahan agen pengikat silang formaldehida dengan variasi konsentrasi 23%, 30% dan 37% sebanyak 0,3 mL dalam 1 gram kitosan. Penambahan agen pengikat silang ini bertujuan untuk meningkatkan kekuatan mekanik dari kitosan karena formaldehida akan menghubungkan kitosa dengan kitosan yang lain dengan berikatan pada gugus amina (-NH₂)[5]. Mekanisme pembentukan ikatan *crosslink* pada kitosan oleh formaldehida dapat dilihat pada gambar 1. Tabel 1 menunjukkan kitosan *beads* dengan penambahan formaldehida memiliki diameter yang lebih kecil.



Gambar 1. Mekanisme reaksi ikatan pada kitosan *beads* *tercrosslink* formaldehida

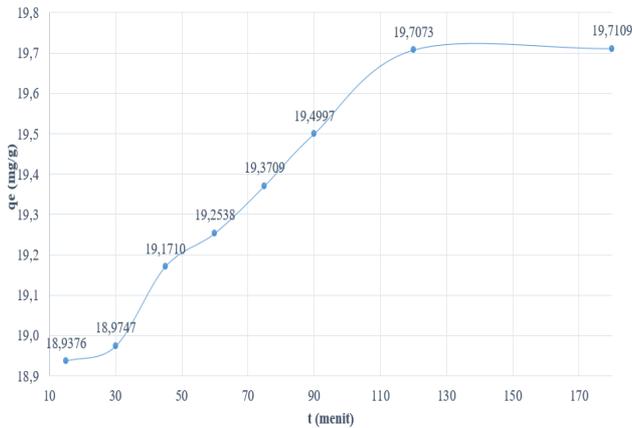
Tabel 1. Diameter Kitosan *Beads*

Sampel	Diameter (mm)
Kitosan <i>beads</i> tanpa formaldehida	0.68
Kitosan <i>beads</i> + formaldehida 23%	0.61
Kitosan <i>beads</i> + formaldehida 30%	0.58
Kitosan <i>beads</i> + formaldehida 37%	0.5

Pengaruh Waktu terhadap Jumlah Cu²⁺ yang Teradsorp

Pengaruh waktu terhadap jumlah Cu²⁺ yang teradsorp dapat dilihat pada gambar 2. Kenaikan waktu adsorpsi dari 15 – 120 menit jumlah Cu²⁺ yang terserap semakin meningkat, tetapi pada waktu 120 sampai 180 menit

menunjukkan bahwa jumlah Cu²⁺ yang terserap konstan atau tetap. Hal ini menunjukkan bahwa pada menit ke 120 – 180 adalah waktu setimbang, dimana *beads* sudah tidak dapat menyerap Cu²⁺ lagi.



Gambar 2. qe vs waktu kitosan *beads* + formaldehida 37%

Pengaruh Konsentrasi Formaldehida terhadap Kapasitas Adsorpsi

Nilai kapasitas adsorpsi (q) pada kitosan *beads* dapat ditentukan dari persamaan Langmuir karena persamaan Langmuir memiliki r² mendekati 1. Tabel 2 menunjukkan nilai kapasitas adsorpsi terus menurun dari kitosan *beads* + formaldehida 0% sampai kitosan *beads* + formaldehida 37%. Hal ini membuktikan adanya formaldehida sebagai *crosslinker* bertindak sebagai penghubung antar gugus amina kitosan yang mengakibatkan interaksi gugus amina dengan Cu²⁺ berkurang, maka nilai kapasitas adsorpsi semakin kecil.

Tabel 2. Isoterm Langmuir

Sampel	r ²	1/q	q (mg/g)
Kitosan beads + formaldehida 0%	0,9953	0.03	29,41
Kitosan beads + formaldehida 23%	0,9689	0,0455	21,98
Kitosan beads + formaldehida 30%	0.98	0,0495	20.
Kitosan beads + formaldehida 37%	0,9778	0,0513	19,50

Pengaruh Konsentrasi Formaldehida terhadap Porositas

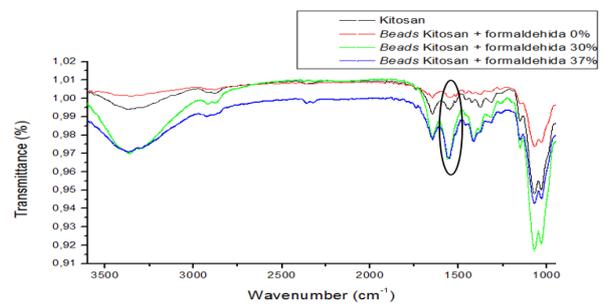
Pengukuran porositas bertujuan untuk mengukur prosentase rongga yang ada dalam kitosan *beads*. Tabel 3 menunjukkan nilai porositas akan berbanding terbalik dengan densitas, jika porositas besar maka densitas akan kecil. Hal ini terjadi karena porositas besar berarti rongga udara dalam *beads* semakin besar pula sehingga membuat *beads* semakin ringan akibatnya nilai densitas menjadi kecil. Formaldehida akan menjadi jembatan gugus amina antar kitosan dibuktikan dengan hasil data porositas yang semakin kecil dengan adanya penambahan formaldehida.

Tabel 3. Densitas dan Porositas Kitosan *Beads*

Sampel	Densitas (g/mL)	Porositas (%)
Kitosan + Formaldehida 0%	1.08	41.2
Kitosan + Formaldehida 23 %	1.26	39.3
Kitosan + Formaldehida 30%	1.42	32.6
Kitosan + Formaldehida 37%	1.58	19.7

Analisa Gugus Fungsi Kitosan *Beads* dengan FTIR

Hasil uji FTIR kitosan *beads* tanpa formaldehida dan kitosan *beads* *tercrosslink* formaldehida sebagian besar menunjukkan hasil yang sama. Perbedaan puncak spektra dapat dilihat di bilangan gelombang antara 1540 – 1560 cm⁻¹ pada Gambar 3 dimana daerah tersebut merupakan daerah *bending* (-NH₂).



Gambar 3. Spektrum Kitosan *Beads*

Gambar 3 kitosan *beads* tanpa formaldehida antara bilangan gelombang tersebut terdapat dua peak sedangkan pada kitosan *beads* dengan formaldehida berubah menjadi satu peak. Hal ini membuktikan bahwa formaldehida yang diberikan sudah terikat pada gugus amina kitosan sehingga gugus amina primer berubah menjadi amina sekunder.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil, peningkatan waktu adsorpsi berpengaruh terhadap jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi di mana pada waktu adsorpsi 15 – 120 menit jumlah Cu²⁺ yang teradsorpsi semakin banyak, tetapi pada waktu adsorpsi 120 – 180 menit jumlah ion Cu²⁺ konstan. Penambahan formaldehida menurunkan kapasitas adsorpsi dan porositas. Nilai kapasitas adsorpsi *beads* kitosan dengan formaldehida 0%, 23%, 30% dan 37% berturut – turut sebesar 29,41; 21,98; 20,1; 19,5 mg/g. Nilai porositas *beads* kitosan dengan konsentrasi formaldehida 0%, 23%, 30%, dan 37% berturut – turut sebesar 41,2; 39,3; 32,6; 19,7%. Hasil FTIR juga menunjukkan adanya perubahan struktur yaitu amina primer pada kitosan menjadi amina sekunder setelah ditambahkan dengan formaldehida yaitu pada daerah bilangan gelombang 1548 - 1660 cm⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Dalida et. al. 2010. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and

- chitosan-coated bentonite beads. *Desalination*. Vol 275 (1): 154–159
- [2] Siswati, I., Sabarudin, A., dan Darjito. 2014. Pembuatan Kitosan Makropori Menggunakan *Ethylene Glycol Diglycidyl Ether* (EDGE) sebagai *Cross-linker* dan Aplikasinya terhadap Adsorpsi *Methyl Orange*. *Student Journal*. Vol 1 (2): 175 - 181
- [3] Sukardjo, JS., dan Mawarni, N. G. 2011. Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting dan Kitosan Yang Dimodifikasi Melalui Pembentukan Bead Kitosan Berikatan Silang dengan Asetaldehid sebagai Agen Pengikat Silang untuk Adsorpsi Ion Logam Cr (VI). *Jurnal Ekosains*. Vol 3 (3): 1 - 13
- [4] Nugroho, CS., Nurhayati, dan Utami. 2011. Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan Untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat. *Molekul*. Vol 6 (2): 123 – 136
- [5] Wade, J. R. 2011. *Organic Chemistry 7th Edition*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall