



ADSORBSI ION TEMBAGA (II) DENGAN KITOSAN DARI KULIT UDANG PUTIH
YANG TERMODIFIKASI TRIPOLIFOSFAT

Oleh

Ahmad¹⁾, Khabibi²⁾, Rahmad Nuryanto³⁾, & Abdul Haris⁴⁾

^{1,2,3,4} Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Matematika Universitas Diponegoro

Email : ¹ahmad.alanf@gmail.com, ²khabibi@live.undip.ac.id,

³nuryantorahmad@live.undip.ac.id, & ⁴a.haris@live.undip.ac.id

Abstrak

Sintesis adsorben kitosan dari limbah kulit udang yang dimodifikasi dengan tripolifosfat telah dilakukan. Tujuan penelitian adalah mensintesis kitosan dari kulit udang, kemudian memodifikasi dengan tripolifosfat dan mengaplikasikannya pada adsorpsi ion logam Cu(II). Kitosan disintesis dari kulit udang putih melalui deproteinisasi, demineralisasi dan deasetilasi. Kitosan yang diperoleh kemudian dimodifikasi dengan tripolifosfat pada berbagai perbandingan. Karakterisasi kitosan dan kitosan yang dimodifikasi oleh tripolifosfat (K-TPP) menggunakan spektrofotometer FTIR. Kitosan diaplikasikan untuk mengadsorpsi Cu(II) pada berbagai variasi pH dan waktu. Hasil spektra FTIR menunjukkan bahwa kitosan yang diisolasi dari limbah kulit udang putih menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi 73,8% yang ditentukan dengan metode *baseline*. Berdasarkan spektra FTIR, ikatan antara kitosan dan tripolifosfat teramati pada 1558,72 cm⁻¹ (serapan N-O) dan absorbansi 1153,34 cm⁻¹ (serapan P-O). Kitosan yang termodifikasi dengan TPP mempunyai kemampuan adsorpsi optimal untuk ion logam Cu(II) pada perbandingan kitosan:tripolifosfat 1:1, pH 4 dan waktu adsorpsi pada 4 jam. Dalam kondisi optimal menunjukkan bahwa adsorpsi K-TPP dan kitosan masing-masing sebesar 99,8 dan 43,96 terhadap 100 ppm Cu(II). Hasil penelitian menunjukkan bahwa K-TPP adalah adsorben Cu(II) yang lebih efektif dibandingkan kitosan murninya.

Kata Kunci: Kitosan, Adsorpsi, Tripolifosfat & Tembaga(II).

PENDAHUALUAN

Kontaminasi logam berat pada air telah memberikan banyak perhatian karena berbahaya bagi kehidupan. Sumber utama polutan logam berat adalah industri, seperti pertambangan, pelapisan logam, dan manufaktur perangkat listrik [1]. Berbagai macam metode telah digunakan untuk menghilangkan logam berat dari perairan, termasuk metode pengendapan kimia, reduksi/oksidasi kimia, proses membran, ion exchange, dan adsorpsi. Diantara metode tersebut metode adsorpsi umumnya dianggap metode yang sederhana, relatif murah, dan efektif untuk menghilangkan logam berat [2].

Adsorben alami seperti kitosan dilaporkan merupakan adsorben yang cukup efektif digunakan untuk mengurangi konsentrasi logam berat di lingkungan [3]. Kitosan merupakan salah satu resin alami yang dapat dibuat dari limbah

padat udang/crustacea dari sisa kulit kulit, kepala, dan kaki [4].

Proses pengolahan udang di Indonesia sebagian besar menggunakan proses “cold storage” dimana bagian kepala, ekor, dan kulit dibuang sebagai limbah. Limbah udang ini dapat mencemari lingkungan sehingga perlu dimanfaatkan. Limbah udang mengandung protein, kitin dan kalsium karbonat. Kandungan kitin pada limbah udang mencapai 42% - 57%. Kitin dapat diubah menjadi kitosan. Saat ini bahan baku kulit udang mudah diperoleh maka sintesis kitosan cukup menjanjikan.

Beberapa metode telah digunakan untuk memodifikasi kitosan alami baik secara fisik maupun kimia. Reaksi-reaksi ini biasanya dilakukan dalam rangka untuk mencegah melarutnya kitosan dalam larutan asam atau untuk meningkatkan sifat adsorpsi logam, seperti meningkatkan kapasitas atau untuk



meningkatkan selektivitas [2]. Beberapa metode yang umum digunakan dalam modifikasi kimia adalah melalui pengikatan silang grafting dan pemaduan [5] pada gugus fungsinya. Agen pengikat silang seperti glutaraldehid (GLA), epichlorohidrine (ECH) dan etilen glikol digycidil ether (EGDE) adalah yang sering digunakan. Agen pengikatsilang dengan karakter yang aman lebih disarankan digunakan. Tripolifosfat adalah salah satu polianion yang tidak toksik yang dapat digunakan sebagai agen pengikat silang kitosan [6-7]. Tripolifosfat dapat digunakan sebagai bahan untuk memodifikasi kitosan, disebabkan larutan tripolifosfat terionisasi menghasilkan polianion tripolifosfat yang dapat berikatan dengan polikation kitosan pada media asam. Polianion tripolifosfat yang terikat pada polikation kitosan akan menambah gugus OH yang berfungsi sebagai basa lewis sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan sebagai pengkhelet ion logam berat [8-9].

Kapasitas adsorpsi ion logam dipengaruhi oleh pH, waktu kontak dan agen pengikatsilang [10-11], oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan penentuan kondisi optimum dengan variasi pH dan waktu kontak, serta digunakan agen pengikat silang yaitu natrium tripolifosfat. Modifikasi kitosan dengan tripolifosfat diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi maksimum sebagai adsorben ion logam Cu(II).

LANDASAN TEORI

Kitin dan Kitosan

Kitin adalah salah satu material yang secara alami tersedia paling melimpah. Kitin tersedia banyak dalam eksoskeleton dari anthropods dan dapat diperoleh dari limbah kulit kepiting, lobster, dan udang [12]. Kitin mempunyai ikatan β (1,4) anhidroglukosidik yang juga terdapat pada selulosa, Kitin adalah hidrofob dan tidak larut dalam air dan sebagian besar solvent organik. Solubilitas yang rendah pada kitin adalah faktor utama pada kegunaan dan pengembangan lebih lanjut pada sifat dan struktur.

Kitosan merupakan senyawa hasil deasetilasi kitin, terdiri dari unit N-asetil glukosamin dan N-glukosamin [13]. Kitosan tidak larut dalam air tapi larut dalam pelarut asam dengan pH di bawah 6,0. Pelarut yang umum digunakan untuk melarutkan kitosan adalah asam asetat 1%, dengan pH sekitar 4,0. Pada pH di atas 7,0 stabilitas kelarutan kitosan sangat terbatas. Pada pH tinggi, cenderung terjadi pengendapan dan larutan kitosan membentuk kompleks polielektrolit dengan hidrokoloid anionik menghasilkan gel. Karena adanya gugus amino, kitosan merupakan polielektrolit kationik (pKa 6,5), hal yang sangat jarang terjadi secara alami. Karena sifatnya yang basa ini, maka kitosan:

- Dapat larut dalam media asam encer membentuk larutan yang kental, sehingga dapat digunakan untuk pembuatan gel dalam beberapa variasi konfigurasi seperti butiran, membran, pelapis, kapsul, serat dan spons.
- Membentuk kompleks yang tidak larut dalam air dengan polielektrolit anion yang dapat digunakan untuk pembuatan butiran, gel, kapsul, dan membran.
- Dapat digunakan sebagai pengkhelet ion logam berat. Kitosan memiliki gugus hidroksil dan amin yang dapat memberi jembatan hidrogen secara intermolekuler atau intramolekuler. Dengan demikian terbentuk jaringan hidrogen yang kuat, membuat kitosan tidak larut dalam air.

Tripolifosfat

Tripolifosfat merupakan senyawa yang tidak beracun dan bersifat polianion ($P_3O_{10}^{5-}$) yang dapat berikatan kuat dengan senyawa poliamin seperti kitosan [9]. Tripolifosfat berada dalam bentuk natrium tripolifosfat yang dalam air akan membentuk ion-ionnya. Menurut Bhumkar dan Pokharkar [9], ionisasi natrium tripolifosfat menghasilkan polianion tripolifosfat yang dapat terikat pada polikation kitosan melalui gugus amina dari kitosan dalam keadaan asam. Polianion tripolifosfat yang berikatan dengan kitosan dapat menambah gugus OH yang berfungsi sebagai basa lewis sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan sebagai pengkhelet ion logam berat [14]



Modifikasi Kitosan

Dewasa ini, kitosan telah banyak menarik perhatian para peneliti baik dalam penelitian dasar maupun penelitian aplikasi [5]. Salah satu terobosan yang dapat dilakukan dalam kimia dan teknologi kitosan adalah pengembangan modifikasi kimianya. Modifikasi kimia dari kitosan perlu terus dikembangkan dengan lebih aktif untuk menjelajahi aplikasi produk yang baru. Multiguna dari kitosan tidak terlepas dari sifat alaminya, di mana sifat alami dari kitosan terutama terbagi atas sifat kimia dan sifat biologinya. Sifat kimia kitosan antara lain adalah polimer poliamin berbentuk linear, mempunyai gugus amino dan hidroksil yang aktif dan mempunyai kemampuan mengkelat beberapa jenis logam. Sedangkan sifat biologi kitosan antara lain: (i) bersifat biokompatibel (sebagai polimer alami sifatnya tidak mempunyai akibat samping, tidak beracun, tidak dapat dicerna serta mudah diuraikan oleh mikroba), (ii) dapat berikatan dengan sel mamalia dan mikroba secara agresif, (iii) mampu meningkatkan pembentukan material yang berperan dalam pembentukan tulang. Berdasarkan kedua tersebut, maka kitosan mempunyai sifat fisik yang khas yaitu mudah dibentuk menjadi spons, larutan, gel, pasta, membran dan serat yang sangat bermanfaat dalam aplikasinya.

Berdasarkan sifat yang dimiliki kitosan lain seperti mampu mengikat atau mengkelat dalam proses koagulasi dan flokulasi, berfungsi sebagai penstabil, pengental, pengisi, dan film pembungkus, maka kitosan dibutuhkan dalam industri obat-obatan, kosmetik, pangan, cat, perekat, kertas, pengolahan limbah, pupuk dan lain-lain. Gugus fungsi dari kitosan (gugus hidroksil primer pada C-6, gugus hidroksil sekunder pada C-3 dan gugus amino pada posisi C-2) membuatnya dapat dimodifikasi secara kimia. Ngah dkk.[4], melaporkan bahwa pengikatan silang dapat menurunkan kapasitas adsorpsi, tetapi hal ini dapat meningkatkan ketahanan kitosan terhadap asam, basa dan zat kimia. Karakter tersebut sangat penting untuk adsorbent karena dapat digunakan dalam kondisi pH yang rendah.

<http://ejurnal.binawakya.or.id/index.php/MBI>

Open Journal Systems

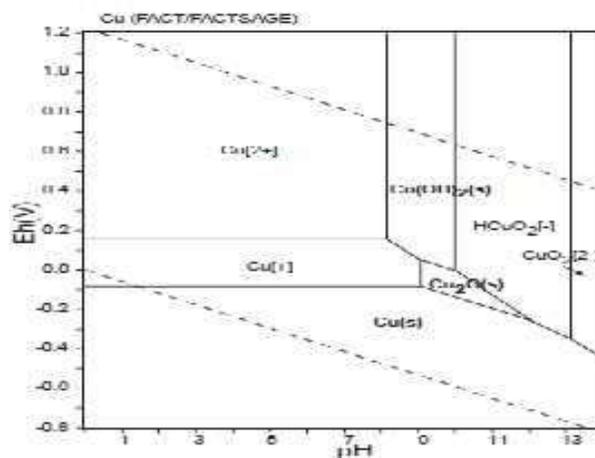
Adsorpsi

Adsorpsi adalah terserapnya atau terikatnya suatu substansi (adsorbat) pada permukaan yang dapat menyerap (adsorben). Adsorpsi dapat terjadi antara zat padat dan zat cair, zat padat dengan gas, zat cair dengan zat cair, dan zat cair dengan gas. Adsorpsi terjadi karena molekul-molekul pada permukaan zat padat atau zat cair yang memiliki gaya tarik dalam keadaan tidak setimbang yang cenderung tertarik ke arah dalam (gaya kohesi adsorben lebih besar daripada gaya adhesinya). Ketidakseimbangan gaya tarik tersebut mengakibatkan zat padat atau zat cair yang digunakan sebagai adsorben cenderung menarik zat-zat lain yang bersentuhan dengan permukaannya.

Tembaga

Tembaga umumnya dalam senyawa stabil pada valensi +1 dan +2. Tetapi dalam larutan bentuk +2 lebih stabil dibandingkan +1. Hanya jika terdapat amonia, ion sianida, ion klorida atau beberapa gugus pengompleks dalam larutan bentuk +1 lebih stabil dibanding 2+. Kompleks logam tembaga terhidrat $(Cu(H_2O)_6)^{2+}$ berwarna biru, memiliki panjang ikatan ion terhidrat (Cu—O) sebesar 1,96 Å, dalam larutan berair konfigurasi ion tembaga terhidrat dalam bentuk oktahedron. Spesiasi logam tembaga menurut diagram pourboix [15], seperti yang terlihat pada gambar 1.

Gambar 1. Diagram pourboix spesiasi logam Cu



Gambar 1 menjelaskan bahwa larutan logam Cu pada pH 1-8,1 berada pada keadaan ion logam



Cu^{2+} , pada pH 8,1-10, berada pada keadaan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) sedangkan pada pH 10-13 berada pada keadaan H CuO_2^- dan pada pH 13-14 berada pada keadaan CuO_2^{2-}

Logam tembaga merupakan salah satu logam berat yang keberadaannya dalam lingkungan dapat berasal dari pembuangan air limbah industri kimia yang berasal dari industri penyamakan kulit, pelapisan logam, tekstil maupun industri cat. Pengaruh logam berat seperti, tembaga (Cu) terhadap manusia dapat menyebabkan kerusakan pembuluh darah, ginjal, saraf sentral dan cirrhosis hati. Konsentrasi aman bagi manusia tidak lebih dari 1 ppm. Pada domba dapat bersifat racun dengan konsentrasi melebihi 20 ppm, sedangkan pada konsentrasi lebih dari 1 ppm akan bersifat racun pada semua jenis tumbuhan. karena itu kandungan logam berat seperti tembaga dalam limbah industri yang melebihi ambang batas harus diminimalkan sebelum dibuang ke lingkungan. Cu(II) dalam larutan bisa diadsorpsi dengan menggunakan polimer alami seperti eugenol [16-17]

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan antara lain: Serbuk kulit udang pPutih, Akuades, CH_3COOH 98% (Merck) p.a. $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) p.a, HCl (Merck) p.a, Natrium tripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) (Merck) p.a, NaOH (Merck) p.a dan $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck) p.a

Peralatan laboratorium yang dipergunakan adalah: Alat-alat gelas, Aluminium foil, FTIR Shimadzu 820 IPC, Kertas saring, Magnetic stirrer Lab Tech, Oven, pH kertas, scanning electron microscopy (SEM) JSM 6360LA, Spektrofotometer serapan atom (AAS) PE 3310 dan Timbangan analitis

Prosedur Penelitian

Sintesis kitosan dari kulit udang

Kitosan diisolasi dari kulit udang melalui 3 tahap yaitu demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.

Demineralisasi

Demineralisasi dilakukan dengan mereaksikan 200 g serbuk kulit udang dengan 1,0 L HCl 1,5 M pada suhu 70°C - 80°C selama 4 jam sambil dilakukan pengadukan pada 150 rpm kemudian disaring. Padatan yang diperoleh di cuci dengan aquades untuk menghilangkan HCl yang tersisa. Kemudian padatan dikeringkan sehingga diperoleh serbuk kulit udang tanpa mineral.

Deproteinasi

Kulit udang yang terdemineralisasi kemudian ditambahkan NaOH 3,5 % (1: 10 b/v) dan distirer pada suhu 65°C - 70°C selama 4 jam. Kemudian kulit udang disaring dan dicuci dengan aquades hingga netral. Kulit udang kemudian dikeringkan dalam oven pada 70°C selama 24 jam.

Deasetilasi

Kitin yang diperoleh kemudian di demineralisasi dengan menambahkan 60% NaOH dan distirer pada suhu 120°C selama 4 jam. Residu disaring dan di cuci dengan akuades hingga netral. Padatan yang diperoleh kemudian di keringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 24 jam. Diperoleh kitosan dari deasetilasi kitin.

Modifikasi Kitosan dengan Tripolifosfat

Kitosan hasil Isolasi masing-masing 4 g serbuk kitosan dilarutkan dalam 75 ml asam asetat 2% dalam tiga gelas beaker sampai homogen, kemudian ditambahkan 0 g, 2 g, dan 4 g natrium tripolifosfat yang telah dilarutkan dalam 25 ml akuades, diaduk dengan magnetik stirer sampai homogen. Larutan kental yang terbentuk, selanjutnya diteteskan dalam etil asetat 400 ml sambil distirer selama 45 menit pada kecepatan tinggi, kemudian butiran didekantasi. Butiran dikeringkan dalam oven pada 30°C sampai berat konstan. Kitosan-tripolifosfat yang terbentuk diuji dengan FTIR.

Aplikasi Adsorben terhadap Cu(II)

Sebanyak 15 ml larutan Cu(II) dengan konsentrasi 100 ppm dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 ml yang telah berisi 0,15 g adsorben pada pH optimum, kemudian larutan distirer dengan kecepatan 150 rpm selama waktu kontak optimum, selanjutnya disaring dan filtrat



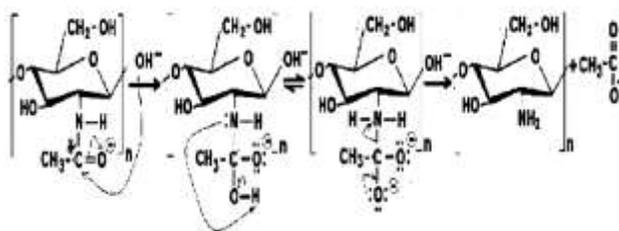
yang diperoleh dianalisis dengan AAS. Proses diulang untuk adsorben kitosan tanpa modifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Kitosan dari kulit udang

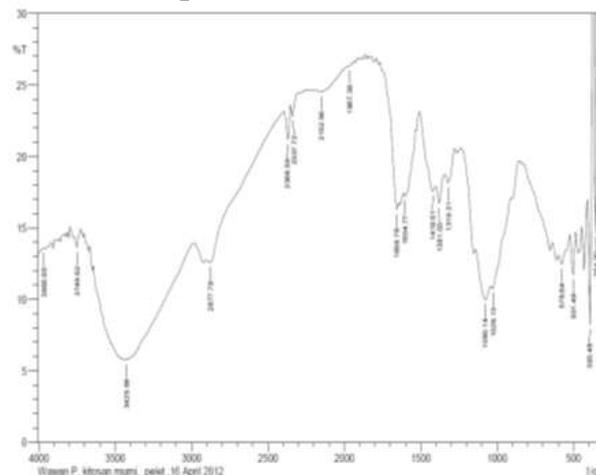
Pembuatan kitosan dari kitin melalui 3 tahap. Tahap pertama adalah demineralisasi dengan tujuan untuk menghilangkan mineral yang melekat pada kulit udang. Tahap kedua adalah deproteinisasi yang dimaksudkan untuk menghilangkan protein yang masih menempel di kulit udang, karena udang adalah salah satu makanan yang kandungan proteinnya tinggi. Tahap ketiga adalah deasetilasi dengan tujuan untuk menghilangkan asetil yang terikat di N-glukosamin sehingga membentuk gugus amina. Penghilangan gugus asetil diharapkan akan meningkatkan kemampuan kitosan untuk berikatan dengan tripolifosfat, sebab ion tripolifosfat akan terikat pada gugus amina, sehingga semakin banyak gugus amina maka ion tripolifosfat yang terikat akan semakin banyak. Reaksi deasetilasi pada dasarnya adalah suatu reaksi hidrolisis amida ($-\text{NHCOOCH}_3$) menggunakan larutan basa, dengan 2 tahap yaitu tahap adisi OH^- dan tahap eliminasi yang disertai dengan serah terima elektron. Reaksi proses deasetilasi menurut Sugita, dkk.[18] sebagai berikut:

Gambar 2. Reaksi proses deasetilasi kitosan



Hasil sintesis kitosan kemudian dianalisis menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi dan menghitung derajat deasetilasi kitosan dengan menggunakan metode base line Domszy dan Robert [19]. Spektra FTIR kitosan dapat dilihat pada gambar 3:

Gambar 3. Spektra FTIR Kitosan



Penentuan derajat deasetilasi kitosan dilakukan dengan membandingkan gugus asetil yang telah hilang dari struktur kitin dan kitosan. Menurut Anderson dkk.[20] perkiraan gugus-gugus fungsi yang ada pada kitosan dapat dilihat dari bilangan gelombang yang muncul sebagai berikut:

Tabel 1. Gugus fungsi spektra FTIR kitosan

Bil. Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi kitin dan kitosan
3448,72	OH ulur dan N-H ulur
2924,09 & 2877,79	C-H ulur
1651,07	C=O ulur atau N-H tekuk
1381,03 & 1342,46	C-N ulur dan OH tekuk
1257,59 & 1080,14	C-O-C ulur

Gugus fungsi khas kitosan pada peak 3448,72 menunjukkan gugus fungsi uluran OH dan uluran N-H serta peak 1651,07 menunjukkan gugus fungsi N-H tekuk. Berdasarkan perhitungan metode base line Domszy dan Robert [19], diperoleh derajat deasetilasi kitosan sebesar 73,8%.

Pembuatan Kitosan Termodifikasi Tripolifosfat

Kitosan dengan derajat deasetilasi 73,8 % hasil sintesis dimodifikasi dengan menggunakan natrium tripolifosfat. Tujuan modifikasi kitosan dengan natrium tripolifosfat adalah untuk meningkatkan kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi logam berat dengan menambahkan gugus fosfat ke dalam struktur kitosan.



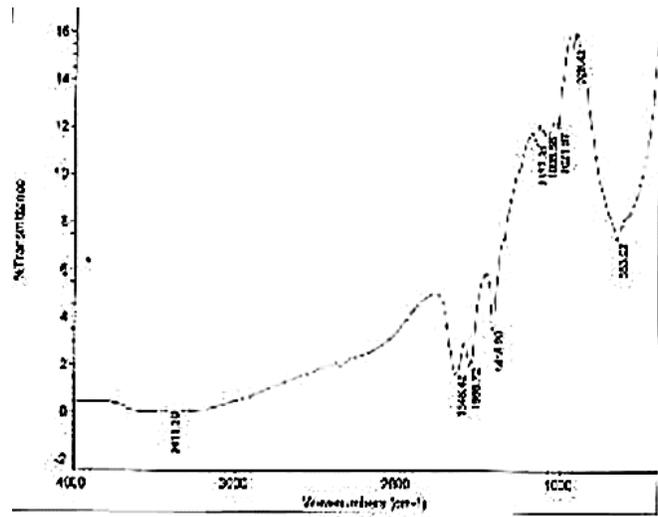
Semakin banyak gugus aktif dalam adsorben maka kemampuan adsorpsi akan semakin baik. dilarutkan dahulu dalam asam asetat 2%, sebelum dimodifikasi menggunakan natrium tripolifosfat.

Kitosan larut dalam asam asetat encer karena asam asetat dapat memprotonasi gugus amina pada kitosan menjadi gugus NH_3^+ sehingga mudah larut. Semakin besar derajat deasetilasi kitosan, maka kelarutan kitosan dalam asam asetat encer juga semakin besar, sebab semakin banyak gugus amina pada kitosan meningkatkan interaksi dengan asam asetat. Larutan natrium tripolifosfat kemudian ditetaskan pada larutan kitosan sambil diaduk dengan magnetik stirer sampai homogen. Setelah kedua larutan homogen, proses pembentukan butiran dilakukan dengan penetasan larutan dalam etil asetat, sambil diaduk dengan magnetik stirer pada kecepatan tinggi selama 45 menit. Pengadukan dengan magnetik stirer pada kecepatan tinggi bertujuan untuk membentuk butiran kitosan-tripolifosfat dengan ukuran lebih kecil agar luas permukaannya lebih besar, sehingga kapasitas adsorpsinya lebih .besar. Butiran K-TPP yang terbentuk dikeringkan. Gugus NH_3^+ pada kitosan akan berikatan dengan $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$ pada Natrium tripolifosfat membentuk ikatan silang. Dengan penambahan gugus phospat akan menambah gugus hidroksil sebagai gugus aktif kitosan [9]

Karakterisasi K-TPP Spektrofotometer FTIR

Spektra FTIR kitosan-tripolifosfat terdapat pada peak 1558,72 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi N-O, merupakan titik ikatan silang antara atom nitrogen dari ion amonium pada kitosan dan atom oksigen dari ion tripolifosfat, serta pada peak 1153,34 cm^{-1} yang menunjukkan gugus fungsi P=O yang merupakan gugus fungsi pada ion tripolifosfat, sehingga dapat diketahui bahwa ion tripolifosfat telah terikat pada kitosan [9].

Gambar 4. Spektra FTIR kitosan-tripolifosfat

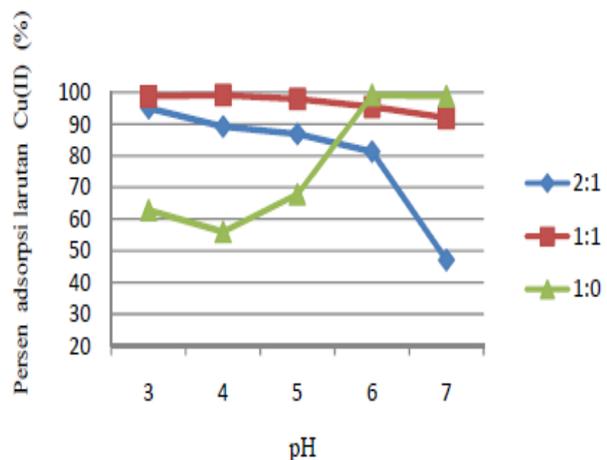


Aplikasi kitosan-tripolifosfat sebagai adsorben Cu(II)

Penentuan pH optimum

Adsorpsi ion Cu(II) menggunakan K-TPP dilakukan pada variasi pH antara 3-7 dengan interval pH 1 untuk menentukan pH optimum. Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion logam Cu(II) dapat dilihat pada gambar 5. Menurut diagram purboix pada pH 1 - 8,1 Cu pada keadaan ion Cu(II) hal ini memungkinkan Cu terikat pada kitosan dan K-TPP. Cu(II) dalam larutan berair akan membentuk Cu terhidrat $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ yang bertransformasi dalam bentuk oktahedral.

Gambar 5. Grafik adsorpsi ion logam Cu(II) pada variasi pH





Elektron bebas pada NH_2 bersifat basa keras sehingga akan mengikat ion logam yang bersifat asam sedang. Semakin banyak gugus amin yang tidak terprotonasi dalam kitosan maka kemampuan adsorpsi terhadap Cu^{2+} akan semakin besar. Gambar 5 menunjukkan bahwa persen adsorpsi pada K-TPP 1:1 lebih besar dibandingkan K-TPP 2:1. Pada kitosan 1:1 rasio masa tripolifosfat lebih besar sehingga ikatan silang yang terjadi pada K-TPP 1:1 lebih banyak di bandingkan K-TPP 2:1. Semakin banyak jumlah ikatan silang akan semakin banyak jumlah gugus aktif sehingga kemampuan adsorpsi terhadap Cu^{2+} akan meningkat.

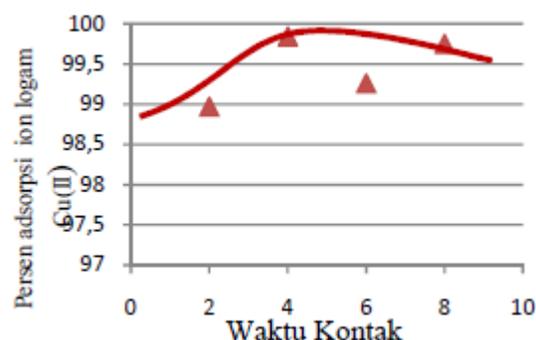
Pada K-TPP 1:1 persen adsorpsi pH 3-7 sangat besar yaitu diatas 90 % hal ini disebabkan kapasitas adsorpsi K-TPP sangat besar sehingga pengaruh pH terhadap adsorpsi sangat kecil. Dalam grafik kondisi optimum pada pH 4 hal ini disebabkan karena terjadi kesetimbangan tolakan elektrostatis antara situs aktif kitosan dengan ion logam. Pada pH lebih tinggi yaitu pada pH 5, 6, 7 kesetimbangan tolakan elektrostatis akan berkurang karena gugus aktif yang terprotonasi pada K-TPP berkurang sehingga kapasitas adsorpsi menurun. Sedangkan pada pH 3 kompetisi gugus aktif ion Cu dan H^+ , lebih dominan pada H^+ sehingga gugus aktif K-TPP tertutupi dan akan mengakibatkan kapasitas adsorpsi lebih kecil dibanding pada pH 4.

Pada K-TPP 2:1 persen adsorpsi menurun, kecenderungan ini dapat dijelaskan karena dengan bertambahnya pH maka interaksi dengan OH^- akan semakin kuat dan akan menyebabkan terlepasnya Cu(II) yang terikat K-TPP. Pada K-TPP 2:1 optimum pada pH 3 karena pada kondisi tersebut proton cenderung memperlemah interaksi Cu dengan OH^- . Interaksi akan semakin kuat seiring dengan penambahan kebasaaan. Dengan penambahan basa, konsentrasi ion OH^- semakin besar dan pengaruh proton semakin lemah sehingga ion OH^- lebih mudah berinteraksi dengan ion Cu membentuk ikatan ionik, hingga mencapai kestabilan pada pH 8,1 menjadi bentuk Cu(OH)_2 yang mengendap.

Penentuan waktu kontak optimum

Adsorpsi ion Cu(II) menggunakan kitosan termodifikasi natrium tripolifosfat dilakukan dengan variasi waktu kontak 2-8 jam untuk mengetahui waktu kontak optimum. Dalam penentuan waktu optimum, dilakukan pada pH 4 (pH optimum). Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi ion logam Cu(II) dapat dilihat pada gambar 10 berikut:

Gambar 6. Grafik adsorpsi ion logam Cu(II) pada variasi waktu



Kitosan tripolifosfat dari 2-8 jam telah mengalami kestabilan. Pada waktu kontak 2 jam telah terjadi kestabilan, namun terjadi fluktuasi karena selisihnya kecil sehingga bisa dianggap stabil. Kapasitas adsorpsi terbesar terjadi pada waktu kontak 4 jam. Logam Cu dan Ni yang teradsorpsi K-TPP 1:1 mempunyai persen adsorpsi sebesar 99,8 %.

Perbandingan Adsorpsi K-TPP dan Kitosan terhadap ion Cu (II)

Hasil adsorpsi oleh K-TPP terhadap ion logam Cu(II) lebih besar dibandingkan oleh adsorpsi kitosan. Pada K-TPP

Tabel 2. Hasil Adsorpsi perbandingan antara kitosan dengan K-TPP

	Persen adsorpsi K-TPP terhadap ion Cu^{2+}	Persen adsorpsi kitosan terhadap ion Cu^{2+}
Kondisi optimum	99,25	43,96

Pada tabel 2 menunjukkan bahwa kitosan yang telah dimodifikasi dengan tripolifosfat memiliki adsorpsi lebih besar di bandingkan dengan adsorben kitosan. Hal tersebut menunjukkan bahwa modifikasi kitosan dengan



mengikat silang dengan tripolifosfat meningkatkan kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi logam. Hal ini sesuai dengan literatur yang menyebutkan bahwa polianion tripolifosfat yang berikatan dengan kitosan dapat menambah gugus OH yang berfungsi sebagai basa lewis sehingga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi kitosan sebagai pengkhelat ion logam berat [14]. Berdasarkan tabel 2, kenaikan kemampuan adsorpsi K-TPP dengan konsentrasi sesuai penelitian meningkat 55,29%.

PENUTUP

Kesimpulan

1. Telah berhasil disintesis kitosan termodifikasi natrium tripolifosfat dari kitosan hasil isolasi dari kulit udang putih.
2. pH 4 dan waktu kontak 4 jam untuk K-TPP merupakan kondisi optimum adsorpsi kitosan- tripolifosfat terhadap ion Cu(II).
3. Modifikasi kitosan dengan tripolifosfat dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi adsorben sebesar 55,29 %.

Saran

Penelitian tentang eksplorasi dari kitosan termodifikasi tripolifosfat yang mempunyai gugus fungsi potensial pada fosfat dan amina sebagai adsorben logam berat masih sangat terbuka. Kitosan modifikasi ini dapat dikembangkan untuk adsorpsi senyawa warna/bakteri atau pada aplikasi yang lain.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Fan, L., Luo, C.L., Zhen, L., Fuguang., Qiu, H., 2011, Preparation of Magnetic Modified Chitosan and Adsorption of Zn²⁺ from Aqueous Solutions, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol.88, 574– 581
- [2] Ji, F., Li, C., Tang, B., Xu, J., Lu, G., dan Liu, P., 2012, Preparation of Cellulose acetate/zeolite Composite Fiber and Its Adsorption Behavior for Heavy Metal Ions in Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 209, 325-333.
- [3] Putra H.W., dan Khabibi, K., 2014, Sintesis Mikropartikel Kitosan dengan Proses Gelasi Ionik sebagai Adsorben Logam Cd (II), *J. Kim. Sains dan Apl.*, 17 (3), 104-108.
- [4] Nendes, M., 2011, Kemampuan Kitosan Limbah Cangkang Udang sebagai Resin Pengikat Logam Tembaga(Cu), *Skripsi*, Universitas Andalas, Padang.
- [5] PRAMESTI, S.T., KHABIBI, K., AND PRASETYA, N.B.A., 2012, PEMANFAATAN KITOSAN TERMODIFIKASI ASAM ASKORBAT SEBAGAI ADSORPEN ION LOGAM BESI (III) DAN KROMIUM (III). *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 15, 70–75.
- [6] NGAH, W.S., DAN FATHINATAN, S., 2010, ADSORPTION CHARACTERIZATION OF PB(II) AND CU(II) IONS ONTO CHITOSAN TRIPOLYPHOSPHATE BEADS: KINETIC, EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC STUDIES, *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT*, 91, 958-969
- [7] RAHAYU, P. AND KHABIBI, K., 2016, ADSORPSI ION LOGAM NIKEL(II) OLEH KITOSAN TERMODIFIKASI TRIPOLIFOSFAT, *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 19, 21-28.
- [8] KHAMIDAH, I.N., DJUNAIDI, M.C., DAN KHABIBI, K., 2011, PEMANFAATAN KITOSAN TERMODIFIKASI ASAM ASKORBAT SEBAGAI ADSORPEN ION LOGAM CO(II) DAN NI(II), *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 14, 21–25.
- [9] Bhumkar, R.D. dan Pokharkar, B.V, 2006, Studies on Effect of pH on Crosslinking of Chitosan With Sodium Tripoliphospat: A Technical Note, *PharmSchiTech*, Vol. 7, No.2, Artikel 50.
- [10] PRAMBANINGRUM, W., KHABIBI, K., DAN DJUNAIDI, M.C., 2009, ADSORPSI ION BESI(III) DAN KADMIUM(II) MENGGUNAKAN GEL KITOSAN. *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 12, 47-58.
- [11] SEPEHRAN, M., NASERNAJED, B., DAN EDRISSI, M., 2008, SELECTIVE REMOVAL OF COPPER(II) AND NICKEL(II) FROM AQUEOUS



- SOLUTION USING THE CHEMICALLY TREATED CHITOSAN: FACTORIAL DESIGN EVALUATION, *METALLURGICAL AND MATERIAL TRANSACTIONS*, VOL.39B
- [12] MUZZARELLI, R. A. A., CHITIN, PERGAMON, OXFORD, 1977
- [13] TOBING, MTL, PRASETYA, NBA DAN K Khabibi., 2011, PENINGKATAN DERAJAT DEASETILASI KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN DENGAN VARIASI KONSENTRASI NAOH DAN LAMA PERENDAMAN, *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 14 (3), 83-88.
- [14] DRUŚYŃSKA M.G., DAN CZUBENKO J.O., 2008, SORPTION OF HEAVY METAL IONS BY POLYELECTROLYTE COMPLEX HYDROGEL MEMBRANES, *ARS SEPARATORIA*, 231, 27-130
- [15] TAKENO, N., 2005, ATLAS OF EH-PH DIAGRAMS INTERCOMPARISON OF THE THERMODYNAMIC DATABASES, *NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, JAPAN.
- [16] DJUNAIDI, M.C., KHABIBI, K., DAN ULUMUDDIN, I., 2017, SEPARATION OF Cu^{2+} , Co^{2+} AND Cr^{3+} IN A MIXTURE SOLUTION USING A NOVEL CARRIER POLY(METHYL THIAZOLEETHYL EUGENOXY ACETATE) WITH BLM (BULK LIQUID MEMBRANE). *J. PHYS. CONF. SER.*, 755-761.
- [17] MC DJUNAIDI, DAN K KHABIBI, 2019, POTENTIAL ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY EUGENOL COMPOUNDS AND DERIVATIVES THROUGH ION IMPRINTED, *J. KIM. SAINS DAN APL.*, 22 (6), 263-268.
- [18] SUGITA, P., WUKIRSARI, T., SAHRIZA, A., DAN WAHYONO, D., 2009, KITOSAN: SUMBER BIOMATERIAL MASA DEPAN, *IPB PRESS*, BOGOR.
- [19] SERKAN, K., 2007, COMPARATIVE ADSORPTION STUDIES OF HEAVY METAL IONS ON CHITIN AND CHITOSAN BIOPOLYMERS, *THESIS*, IZMIR INSTITUTE OF TECHNOLOGY.
- [20] Anderson, J., Bendel, J.D., dan Groundwater, W.P., 2004, *Organic Spectroscopic Analysis*, The Royal Society of Chemistry, Ukraina



HALAMAN SENGAJA DIKOSONGKAN