



PENGARUH pH PADA PEMANFAATAN CAMPURAN KITOSAN – DITIZON SEBAGAI ADSORBEN ION KALSIMUM (Ca²⁺)

[The Effect of pH on Calcium Ion Adsorption by Chitosan-Ditizon Mixture]

Reni Seprianti^{1*}, Syaiful Bahri¹, Musafira²

¹Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tadulako
Jl. Soekarno Hatta, Kampus Bumi Tadulako Tondo Palu, Telp. 0451- 422611

² Universitas Sulawesi Barat, Mamuju

*)Corresponding Author: reni_seprianti20@yahoo.com

Diterima 16 Maret 2018, Disetujui 29 April 2018

ABSTRACT

A research about the effect of pH on the utilization of chitosan-ditizon mixture as calcium ion adsorption has been done. The objective of this study is to determine the best pH for calcium ion adsorption using three types of adsorbent, namely chitosan, ditizon and the mixture of chitosan-ditizon. Completely randomized design (CRD) was used in this research with 5 variations of pH (4; 5; 6; 7 and 8). Each treatment was done in duplo. The result showed that the mixture of chitosan-ditizon adsorbed calcium ion more than others. It adsorbed 93.73% of calcium ion at pH 7, while the other two adsorbed calcium ion as much as 83.21% (at pH 7) and 89.42% (at pH 6) for chitosan and ditizon, respectively.

Keywords: Chitosan, Ditizon, Calcium, pH, Adsorption

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh pH pada pemanfaatan campuran kitosan-ditizon sebagai adsorben ion kalsium (Ca²⁺). Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pH terbaik pada pemanfaatan campuran kitosan-ditizon, kitosan dan ditizon sebagai adsorben ion Ca²⁺. Penelitian menggunakan rancangan acak lengkap (RAL) dengan 5 variasi pH (4; 5; 6; 7 dan 8). Setiap perlakuan dilakukan sebanyak dua kali sehingga diperoleh 30 unit percobaan. Persentase penyerapan terbaik menggunakan kitosan adalah sebesar 83,21% pada pH 7. Sedangkan bila menggunakan ditizon diperoleh persentase sebesar 89,73% pada pH 6. Penggunaan campuran kitosan-ditizon diperoleh persentase sebesar 93,73% pada pH 7.

Kata Kunci: Kitosan, Ditizon, Kalsium, pH, Adsorpsi

LATAR BELAKANG

Air yang merupakan kebutuhan pokok bagi manusia memiliki kualitas dan kuantitas sangat bervariasi tergantung pada peruntukannya. Standar kualitas air untuk kebutuhan manusia dalam hal ini untuk minum lebih tinggi apabila dibandingkan dengan standar kualitas air untuk keperluan lainnya. Kualitas air yang baik dan aman bagi kesehatan dilihat dari beberapa syarat diantaranya syarat fisik, biologi, dan kimia. Air dengan kadar karbondioksida (CO_2) yang tinggi akan meningkatkan kelarutan kalsium dari mineral karbonat. Menurut WHO, syarat kadar kalsium yang diperbolehkan dalam air minum adalah 75-100 ppm (Setyawan *et al.*, 2013).

Konsentrasi ion logam dalam air maupun limbah cair dapat diturunkan dengan berbagai metode, seperti menggunakan resin penukar ion, pengendapan, adsorpsi fisik dan kimia, serta filtrasi. Metode yang paling sering diaplikasikan adalah teknik adsorpsi sebab konsep yang ditawarkan lebih sederhana dan murah. Salah satu bahan alami yang dapat dimanfaatkan untuk adsorpsi adalah kitosan. Senyawa kitosan merupakan polimer glukosamin hasil deasetilasi polimer kitin. Bobot molekul rata-rata dari kitosan, yaitu $2,5 \times 10^5$ Dalton (Katatny *et al.*, 2000). Kelarutan kitosan dalam asam klorida sangat rendah, tetapi memiliki kelarutan yang tinggi dalam asam lemah, seperti asam asetat. Beberapa diantara keunggulan kitosan yakni

mempunyai massa molekul besar sehingga memiliki daya adsorpsi besar dan non toksik (Synowiecki, 2003). Allen *et al.* (2014) melaporkan bahwa persen adsorpsi Pb(II) oleh kitosan terimobilisasi ditizon mencapai kondisi optimum pada penggunaan pH 6, yaitu 87,51%.

Beberapa hasil penelitian telah membuktikan bahwa kitosan terimobilisasi ditizon mampu meningkatkan adsorpsi ion logam berat, diantaranya dari penelitian Muslimah dan Titin (2015) tentang prekonsentrasi Timbal(II) pada air sungai kapuas menggunakan kitosan terimobilisasi ditizon. Hasil yang diperoleh *recovery* sebesar 9,65%. Disamping itu, hasil penelitian yang dilakukan oleh Allen *et al.* (2014), menggunakan adsorben kitosan terimobilisasi ditizon mencapai maksimum perolehan *recovery* Pb (II) sebesar 79,75 %, dan persen penyerapan Pb(II) pada kolom prekonsentrasi mencapai optimum pada pH 6 dengan nilai sebesar 87,51%.

Atas dasar hasil penelitian di atas maka perlu dilakukan penelitian tentang pengaruh pH terhadap pemanfaatan campuran kitosan–ditizon dalam aplikasinya sebagai adsorben ion kalsium dengan variasi pH.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kitosan ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)_n, ditizon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$), asam asetat (CH_3COOH) 5%, asam klorida (HCl) 0,1

M, larutan *buffer* sitrat (pH 4 dan 5), *buffer* fosfat (6,7 dan 8), natrium hidroksida (NaOH) 2,0 M, CaCl₂, dan aquades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *water bath*, oven, magnetik stirrer, spatula, alat suntik, mesin kocok, Atomic Absorption Spectrofotometer (AAS).

Prosedur Penelitian

Pembuatan Hidrogel kitosan (Rahmi dan Julinawati, 2009)

Kitosan 2,5 g dilarutkan dalam 100 mL asam asetat 5 % dan diaduk sampai diperoleh larutan kitosan yang homogen. Kemudian larutan tersebut diteteskan dalam NaOH 2,0 M dengan pompa suntikan untuk membentuk hidrogel kitosan. Hidrogel yang diperoleh dipisahkan dari larutan NaOH dengan cara membilas menggunakan akuades sampai pH-nya netral dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 60°C sampai kering (\pm 8 jam).

Penentuan Pengaruh pH pada Adsorpsi Ca²⁺ oleh Adsorben Kitosan (Setyawan et al., 2013)

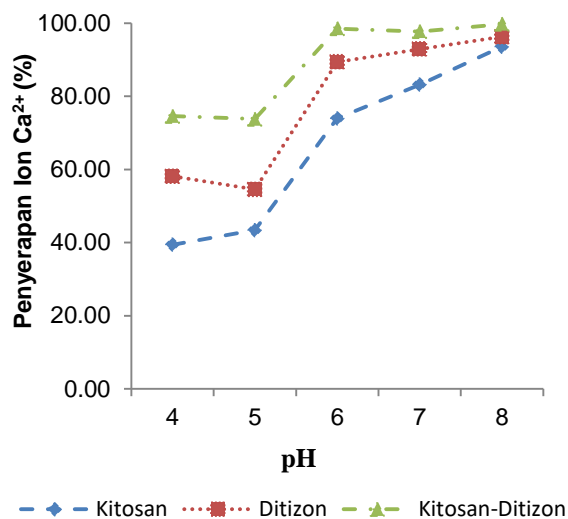
Larutan Ca²⁺ 100 ppm sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam gelas kimia 25 mL dan diatur pH nya dengan penambahan HCl dan NaOH menjadi pH 4, 5, 6, 7 dan 8. Larutan Ca²⁺ yang telah dikondisikan pH nya kemudian dipindahkan dalam labu ukur 25 ml dan ditambahkan dengan larutan *buffer* sitrat (pH 4 dan 5) dan *buffer* fosfat (pH 6, 7 dan 8) sampai tanda batas. Larutan ini dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL

dan ditambah 0,1 gram adsorben hidrogel kitosan. Kemudian dilakukan pengocokan dengan kecepatan 150 rpm selama 100 menit. Selanjutnya, dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring. Filtrat diambil dan diukur konsentrasi Ca²⁺ sisa dengan spektrofotometer serapan atom. Perlakuan yang sama dilakukan juga pada penggunaan adsorben ditizon dan kitosan – ditizon.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada umumnya dengan meningkatnya pH maka akan meningkatkan efektifitas adsorpsi logam pada biomassa (Agusnar, 2003). Gambar 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka daya serap kalsium terhadap kitosan semakin besar.

Peningkatan adsorpsi logam Ca²⁺ pada semua adsorben yang digunakan terjadi pada pH 6 hingga 8. Pada penyerapan ion kalsium menggunakan kitosan, hal ini terjadi karena adanya ion OH⁻ yang berasal dari larutan NaOH yang ditambahkan untuk menaikkan pH larutan sehingga larutan menjadi basa, maka terjadi peningkatan jumlah logam Ca²⁺ yang teradsorpsi pada adsorben. Disamping itu, atom H pada gugus amino pada kitosan mengalami deprotonasi pada daerah dekat pH = 6,9. Sehingga logam Ca²⁺ yang bermuatan positif dapat teradsorpsi oleh adsorben pada saat gugus – gugus aktif adsorben yang mengalami deprotonasi.



Gambar 1 Hubungan pH terhadap persentasi penyerapan ion Ca^{2+}

Mekanisme Adsorpsi yang terjadi antara ion Ca^{2+} dan gugus amina yang terdapat pada kitosan merupakan pembentukan kompleks, yang terdiri dari sejumlah reaksi pertukaran ion sederhana dengan beberapa mineral (Endang, 2009). Adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pH dan konsentrasi substrat, konsentrasi adsorbat, kekuatan ionik, dan ion pengompleks. Menurut Jin dan Bai (2002) dalam Endang (2009) situs aktif pada kitosan diperankan oleh atom N dari gugus amina ($-\text{NH}_2$) dan atom O dari gugus hidroksi ($-\text{OH}$). Kedua atom tersebut mempunyai elektron bebas yang dapat mengikat proton atau ion membentuk suatu kompleks. Interaksi pasangan elektron bebas pada atom O lebih kuat daripada interaksi pasangan elektron bebas pada atom N sehingga atom N cenderung mudah menyumbangkan pasangan elektron bebas daripada atom O. Pasangan elektron bebas dari atom N ini selanjutnya

akan berikatan dengan ion (Endang, 2009).

Tetapi bila konsentrasi logam sangat tinggi, maka daya desak ion Ca^{2+} terhadap kitosan sangat besar, akibatnya tidak hanya gugus amina yang berikatan, tetapi secara simultan gugus hidroksil juga berperan, sehingga tidak lagi terbentuk monolayer tetapi cenderung multilayer (Endang, 2007 dalam Endang, 2009) Gugus $-\text{OH}$ dalam kitosan mengalami deprotonasi pada pH yang cukup tinggi. Hal ini dikuatkan oleh Jean $-\text{Pierre}$ (1994) dalam Endang (2009) bahwa gugus $-\text{OH}$ pada permukaan dapat juga mengalami reaksi dengan kompleks logam- hidroksida (dalam air).

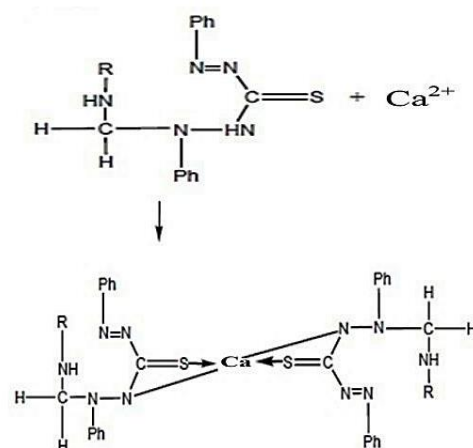
Berdasarkan uji statistik pada analisis sidik ragam menunjukkan bahwa pH berpengaruh nyata terhadap adsorpsi ion Ca^{2+} . Hasil uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa persentasi adsorpsi pada pH 4 dan 5 berbeda nyata dengan pH 6 dan 7, tetapi pH 7 berbeda tidak nyata dengan pH 8. Oleh karena itu, didapatkan hasil terbaik pada pH 7 dengan persentasi 83,21%, dimana pH tersebut lebih efektif dibandingkan pH 8 dengan persentasi 93,58%. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Agusnar (2003) dimana persentasi logam terserap makin tinggi dengan naiknya pH. Hasil yang diperoleh sebesar 90,25% pada pH 9.

Berdasarkan pada Gambar 1 peningkatan adsorpsi ion kalsium menggunakan ditizon terjadi pada pH 6

sampai 8, hal terjadi juga dikarenakan penambahan larutan NaOH untuk menaikkan pH larutan. Kehadirannya ion OH^- mengakibatkan gugus -S-H dan -N-H pada ditizon mengalami deprotonasi sehingga menghasilkan dua muatan negatif yang sangat reaktif untuk mengkhelat logam dalam bentuk kation (Allen *et al.*, 2014).

Berdasarkan hasil uji statistik pada analisis sistem ragam menunjukkan bahwa persentasi penyerapan dipengaruhi oleh pH. Hasil uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa pada pH 4 dan 5 berbeda tidak nyata dan berbeda nyata dengan pH 6,7 dan 8. Sedangkan pada pH 6 berbeda tidak nyata dengan pH 7 dan 8. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pH yang dapat dianggap pH terbaik terjadi pada pH 6 dengan persentasi 89,43%. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa persentasi penyerapan terhadap ion Ca^{2+} oleh ditizon lebih tinggi dibandingkan dengan penyerapan ion Ca^{2+} oleh kitosan.

Pada Gambar 1 terlihat bahwa semakin tinggi pH maka proses adsorpsi semakin meningkat. Hal ini karena akibat hadirnya ion OH^- yang berasal dari penambahan NaOH untuk menaikkan pH larutan, sehingga meningkatkan jumlah logam yang teradsorpsi. Penyerapan ion kalsium menggunakan kitosan – ditizon, terjadi antara gugus amina pada kitosan dengan gugus S=C dari ditizon yang relatif cukup besar untuk dapat diakses oleh ion logam Ca^{2+} (Gambar 2).



Gambar 2 Interaksi Ca^{2+} dengan adsorben kitosan–ditizon (Allen *et al.*, 2014)

Berdasarkan analisis sidik ragam menunjukkan bahwa pH berpengaruh pada persentasi penyerapan ion Ca^{2+} . Hasil uji lanjut Duncan menunjukkan bahwa persentasi penyerapan pada pH 4 dan 5 berbeda nyata dengan pH 6,7 dan 8. Oleh karena itu, pH terbaik terjadi pada saat pH 7 dengan persentasi sebesar 97,73%. Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa Persentasi penyerapan campuran kitosan – ditizon lebih tinggi dibandingkan dengan kitosan dan ditizon tanpa pencampuran. Hal ini karena dengan proses pencampuran kitosan dan ditizon dapat menghasilkan daya serap yang lebih baik.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa persentasi penyerapan terhadap pH oleh kitosan–ditizon lebih tinggi dibandingkan dengan penelitian sebelumnya oleh Allen *et al.* (2014) pada *Recovery* timbal dengan menggunakan kitosan terimobilisasi ditizon sebesar 87,51% pada pH 6.

KESIMPULAN

Penyerapan ion Ca^{2+} oleh kitosan dengan persentasi penyerapan terbaik yaitu pada pH 7 dengan persentasi 83,21%. Penyerapan ion Ca^{2+} oleh ditizon dengan persentasi penyerapan terbaik yaitu pada pH 6 dengan persentasi 86,45%. Penyerapan ion Ca^{2+} oleh kitosan-ditizon dengan persentasi penyerapan terbaik yaitu pada pH 7 dengan persentasi 93,73%.

DAFTAR PUSTAKA

- Allen, C.V., Lia, D., dan Titin, A.Z. 2014. Recovery Timbal dengan Ekstraksi Fase Padat Menggunakan Kitosan Terimobilisasi Ditizon. *JKK*, 3 (2): 1-6.
- Agusnar, H. 2003. Analisa Keefektifan Penggunaan Kitosan Untuk Menurunkan Kadar Logam Berat. *J. Sains Kimia*, 7(1):7-10.
- Endang, W. 2009. Kajian Terhadap Aplikasi Kitosan Sebagai Adsorben Ion Logam Dalam Limbah Cair. *Jurdik Kimia*, 12(1) : 95-109.
- Katatny, T.A., Peh, K.K., Ching, H.S. 2000. Reporting Degree of Deacetylation values of Chitosan. *J. Pharm Pharmaceut Sci*. 5(3): 205-212.
- Muslimah, L.D., dan Titin, A.Z. 2015. Prekonsentrasi Timbal (II) Pada Air Sungai Kapuas Menggunakan Kitosan Terimobilisasi Ditizon. *JKK*, 4(3): 22-27.
- Rahmi dan Julinawati. 2009. Application Of Modified Kitosan For Adsorben Ionic Cu^{2+} Metal In Diesel Oil, *Jurnal Natural*. *Jurnal Natural*, 9(2) : 32-38.
- Setyawan, F.L., Darjito, dan Muhammad, M.K. 2013. Pengaruh pH dan Lama

Kontak pada Adsorpsi Ca^{+} Menggunakan Adsorben Kitin Terforforilasi dari Limbah Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*). *Jurnal kimia* 1(2): 201-207.

- Synowiecki. 2003, Kajian Pengembangan Teknologi Proses Produksi Kitin dan Kitosan Secara Kimiawi. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003*. 1(3): F01-1 – F01-5.