

Recovery Cu (II) dengan Teknik Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan Adsorben Silika dari Abu Sekam Padi – Kitosan

Nanang Tri Widodo^{1)*}, Ani Mulyasuryani¹⁾, Akhmad Sabarudin¹⁾

¹⁾ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Diterima 11 Agustus 2014, direvisi 30 September 2014

ABSTRAK

Senyawa tembaga (Cu) banyak digunakan dalam industri modern. Senyawa tersebut banyak dibuang begitu saja ke lingkungan. Tembaga bersifat toksik dan dapat menyebabkan berbagai penyakit. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membuat adsorben dari bahan alam yang diterapkan pada metode ekstraksi fasa padat sebagai metode alternatif untuk mengurangi keberadaan Cu^{2+} di perairan dan pemekatan konsentrasi Cu^{2+} sehingga memudahkan pengukuran. Silika dari abu sekam padi yang dimodifikasi dengan kitosan menghasilkan suatu adsorben yang dapat meningkatkan daya adsorpsi terhadap Cu^{2+} . Interaksi Cu^{2+} dengan adsorben silika-kitosan diketahui berdasarkan data *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Transmission Electron Microscope* (TEM). Prosentase recovery Cu^{2+} untuk masing-masing konsentrasi Cu^{2+} 0,05; 0,1 dan 0,2 ppm adalah sebesar 55,32%, 54,35% dan 71,94% dengan daya adsorpsi adsorben sebesar 100%.

Kata kunci : adsorben silika-kitosan, ekstraksi fasa padat, ion Cu^{2+} , recovery.

ABSTRACT

Copper compounds are widely used in modern industry. Many of these compounds are dumped into the surrounding environment. Copper is toxic and able to cause some diseases. The aim of this study is to create solid phase from natural material that applied to the solid phase extraction method as an alternative method to decrease the level of copper from water bodies and able to preconcentrate Cu^{2+} ions, reaching the detectable level. Silica from rice husk ash modified with chitosan result in an adsorbent that can improve the adsorption of Cu^{2+} . Interaction of Cu^{2+} with solid phase silica-chitosan is based on data of *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Scanning Electron Microscope* (SEM) and *Transmission Electron Microscope* (TEM). The percentage recovery of Cu^{2+} each the Cu^{2+} concentration of 0.05, 0.1 and 0.2 ppm is 55.32%, 54.35% and 71.94%. The adsorbent has ability to adsorb Cu^{2+} is 100%.

Keywords : solid phase silica-chitosan, solid phase extraction, Cu^{2+} ion, recovery.

PENDAHULUAN

Tembaga merupakan salah satu unsur mineral mikro esensial, yang sangat dibutuhkan dalam proses metabolisme, pembentukan hemoglobin dan fisiologi dalam tubuh. Tembaga dibutuhkan dalam jumlah sedikit di dalam tubuh, bila kelebihan dapat menyebabkan keracunan yang mengganggu kesehatan [1], meliputi muntah-muntah, kram, kejang-kejang, gangguan ginjal dan liver

hingga kematian [2]. Berdasarkan PP No.82 tahun 2001 tentang pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air, konsentrasi maksimum tembaga yang diijinkan untuk air kelas I-III adalah sebesar 0,02 mg/L. Kecilnya konsentrasi Cu^{2+} di perairan menyebabkan Cu^{2+} sulit diukur. Oleh karena itu, dibutuhkan metode yang dapat mengatasi kendala pengukuran tersebut.

Pengembangan metode pemisahan dan analisis sampai saat ini terus dikembangkan. Salah satu metode yang dikembangkan adalah ekstraksi fasa padat (EFP) dengan menggunakan adsorben. Beberapa kelebihan ekstraksi fasa padat adalah proses ekstraksi lebih

*Corresponding author:
E-mail: angfisa@gmail.com

sempurna, pemisahan analit dari pengganggu yang mungkin ada menjadi lebih efisien, mengurangi pelarut organik yang digunakan (ramah lingkungan), dan fraksi analit yang diperoleh lebih mudah dikumpulkan [3].

Bahan alam yang dapat digunakan sebagai adsorben adalah silika dan kitosan. Salah satu sumber silika di alam yang sangat potensial adalah sekam padi yang selama ini hanya menjadi limbah pertanian. Sekam padi yang diabukan mengandung kadar silika yang tinggi yaitu sebesar 87-97% [4]. Silika merupakan material yang menarik perhatian karena memiliki porositas yang tinggi, luas permukaan yang besar, stabilitas termal yang tinggi dan tidak mengalami proses *swelling* [2]. Kitosan juga merupakan polimer alam yang melimpah dan dapat dijadikan adsorben yang dapat menyerap ion-ion logam berat seperti Zn, Cd, Pb, Cu, Mg dan Fe dalam air [5]. Modifikasi kimia dan fisika pada kitosan dapat mencegah larutnya kitosan dalam asam-asam kuat, memperbaiki kekuatan mekanik dan meningkatkan kapasitas adsorpsinya [6].

Modifikasi silika dari abu sekam padi dengan menambahkan kitosan menghasilkan adsorben dengan porositas yang besar. Adsorben silika-kitosan dengan komposisi 85%:15% merupakan komposisi optimum yang mempunyai daya adsorpsi terhadap Cu^{2+} sebesar 2,4 mg/g adsorben dimana proses adsorpsi dilakukan pada pH 5 [7]. Dalam penelitian ini, adsorben silika-kitosan (85%:15%) diaplikasikan sebagai fasa padat untuk ekstraksi Cu^{2+} menggunakan metode EFP.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan. Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kitosan, standar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berkategori pro analysis. Sedangkan HCl 37%, asam asetat 100%, HNO_3 65%, NaOH, glutaraldehid 25%, dan asam sitrat bukan bahan standar. Akuades dan sekam padi merupakan produksi lokal.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah AAS (SHIMADZU AA-6200), FTIR (SHIMADZU 8400S), SEM-EDX (HITACHI TM-3000), TEM (JEOL JEM-1400), pemanas listrik (IKAMAG®RH), pengocok elektrik, tanur, oven, desikator, neraca analitis Mettler,

pengaduk magnetik, pH meter (INOLAB), serta peralatan gelas.

Pembuatan silika abu sekam padi. Sekam padi yang telah dicuci bersih diabukan selama 5 jam pada temperatur 900°C. Dilanjutkan dengan proses pemurnian silika melalui pencucian 10 g abu sekam padi menggunakan 100 mL HCl 6 M dan dipanaskan dengan *hot plate* selama 2 jam. Hasil destruksi dicuci dengan akuades sampai pH netral, dipanaskan pada temperatur 85°C selama 1 jam, kemudian didinginkan dan dihaluskan menggunakan alu-mortar selanjutnya diayak menggunakan ayakan 120 mesh.

Pembuatan adsorben silika-kitosan (85%:15%). Kitosan sebanyak 1,5 g dilarutkan dalam 80 mL asam asetat 2%. Pada larutan kitosan ditambahkan 8,5 g silika kemudian diaduk selama 12 jam. Campuran dinetralkan dengan 30 mL NaOH 1M dan didiamkan selama 30 menit. Endapan didekantasi dan direndam dalam 40 mL glutaraldehid 0,5% (v/v) selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disaring dengan kertas saring, dipanaskan pada temperatur 105°C hingga berat konstan, kemudian didinginkan. Padatan yang diperoleh dihaluskan menggunakan alu-mortar kemudian diayak menggunakan ayakan 120 mesh. Adsorben yang digunakan adalah adsorben yang lolos ayakan.

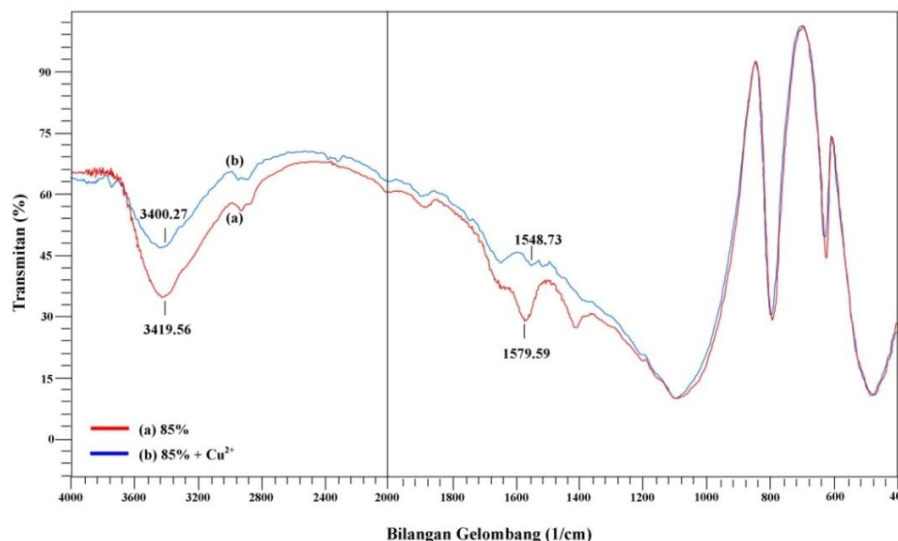
Persiapan Kolom EFP. Kolom EFP dan filter dibersihkan terlebih dahulu menggunakan akuades lalu dikeringkan. Adsorben silika-kitosan sebanyak 0,1 g dikondisikan pada pH 5 menggunakan larutan HNO_3 pH 5 selama 5 menit. Setelah homogen, adsorben dimasukkan ke dalam kolom EFP.

Recovery Cu^{2+} . Adsorben silika-kitosan sebanyak 0,1 g dimasukkan ke dalam kolom. Selanjutnya dialirkan larutan Cu^{2+} pH 5 dengan konsentrasi 0,05; 0,1; 0,2 ppm sebanyak 10 mL dengan kecepatan alir 1 mL/menit. Filtrat yang dihasilkan ditampung lalu diukur absorbansinya menggunakan AAS. Kolom kemudian dicuci dengan akuades sebanyak 5 mL, kemudian dialiri dengan asam sitrat 0,01 M sebanyak 3 mL dengan kecepatan 1 mL/menit. Eluat yang diperoleh ditampung lalu diukur absorbansinya menggunakan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi adsorben silika-kitosan menggunakan IR, SEM-EDX dan TEM. Gambar 1(a) menunjukkan serapan-serapan dari gugus-gugus fungsi yang berasal dari adsorben silika-kitosan. Pita serapan untuk

silika ditunjukkan oleh serapan pada bilangan gelombang sekitar 3419,56; 1091,63; 790,76; dan 470,60 cm^{-1} . Serapan yang muncul pada bilangan gelombang 3419,56 cm^{-1} menunjukkan serapan dari gugus $-\text{OH}$ yang berasal dari silanol yang ada pada permukaan adsorben, 1091,63 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri dari gugus fungsi $-\text{Si}-\text{O}-$ yang berasal dari siloksan ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$).



Gambar 1. Spektum IR adsorben Silika–Kitosan (a) sebelum digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} dan (b) setelah digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} .

Gugus fungsi $-\text{Si}-\text{O}-$ juga memberikan serapan vibrasi ulur simetri pada bilangan gelombang 790,76 cm^{-1} sedangkan pada bilangan gelombang 470,60 cm^{-1} muncul serapan vibrasi tekuk dari gugus siloksan ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [8]. Pita serapan untuk kitosan ditunjukkan pada bilangan gelombang berikut: 3419,56 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$, 2927,74 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus $-\text{CH}$ yang berasal dari $-\text{CH}$ dan $-\text{CH}_2$ dan 1579,59 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk gugus $-\text{NH}_2$ [2]. Gambar 1(b) menunjukkan Cu^{2+} yang teradsorpsi pada adsorben silika–kitosan, terjadi pergeseran pada bilangan gelombang sekitar 3419,56 cm^{-1} mengindikasikan kemungkinan terjadinya interaksi antara gugus $-\text{OH}$ dengan ion Cu^{2+} .

Interaksi elektrostatik terjadi antara ion Cu^{2+} dengan gugus silanol dan gugus $-\text{OH}$ dari kitosan sehingga H^+ pada $-\text{OH}$ digantikan oleh Cu^{2+} . Selain itu juga terjadi pergeseran pada bilangan gelombang 1579,59 cm^{-1}

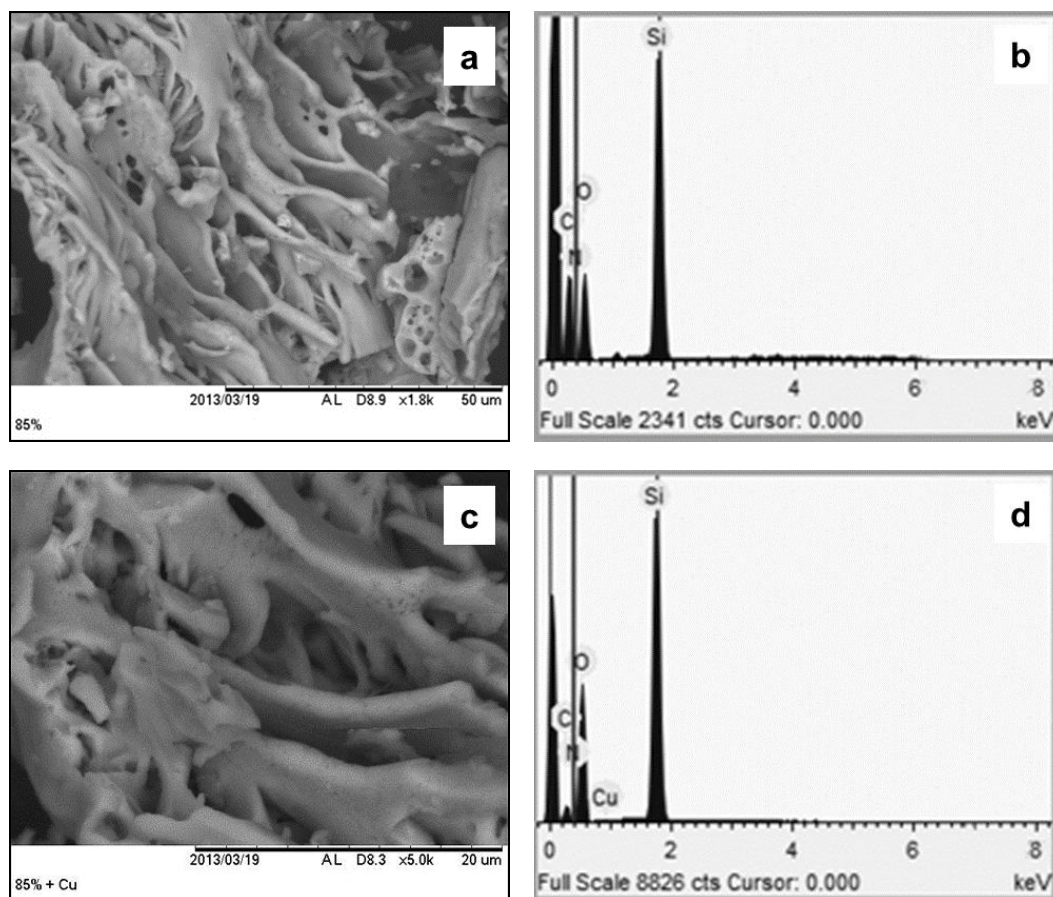
menunjukkan pembentukan khelat antara gugus $-\text{NH}_2$ dengan Cu^{2+} , sehingga dapat dikatakan bahwa Cu^{2+} teradsorpsi karena berikatan dengan gugus $-\text{OH}$ yang berasal dari silika maupun kitosan dan gugus $-\text{NH}_2$ dari kitosan.

Hasil SEM (Gambar 2a) menunjukkan bahwa terdapat banyak pori-pori pada permukaan adsorben. Banyaknya pori-pori ini menjadikan adsorben memiliki luas permukaan yang semakin besar, sehingga meningkatkan kemampuan dalam proses adsorpsi Cu^{2+} . Akan tetapi pada adsorben silika–kitosan yang telah digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} (Gambar 2c) keberadaan Cu^{2+} pada adsorben tidak terlihat meskipun adsorben tersebut telah digunakan untuk mengadsorpsi Cu^{2+} . Keberadaan Cu^{2+} yang teradsorpsi pada adsorben ditunjukkan dengan munculnya puncak Cu pada spektrum EDX (Gambar 2d). Hasil spektrum dari EDX (Gambar 2b) menunjukkan bahwa adsorben yang digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} tersusun atas atom-atom C, N, O dan Si. Komposisi elemen-elemen penyusun adsorben ditunjukkan

pada Tabel 1.

Hasil analisa TEM (Gambar 3) menunjukkan pada adsorben silika-kitosan yang digunakan untuk adsorpsi terdapat titik-titik pada adsorben. Titik-titik tersebut menggambarkan Cu^{2+} yang teradsorpsi. Cara

kerja TEM mirip dengan cara kerja proyektor slide, dimana elektron ditembuskan ke dalam obyek pengamatan dan pengamat mengamati hasil tembusan tersebut. Hasil ini menunjukkan keberadaan Cu^{2+} yang teradsorpsi pada pori-pori yang dimiliki oleh adsorben silika-kitosan.



Gambar 2. Gambar SEM (a) dan EDX (b) adsorben Silika-Kitosan sebelum digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} dan gambar SEM (c) dan EDX (d) adsorben Silika-Kitosan setelah digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} .

Tabel 1. Hasil pengukuran EDX adsorben Silika-Kitosan sebelum digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} dan setelah digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} .

Elemen	Berat (%)	
	Adsorben	Adsorben + Cu^{2+}
Karbon	41,991	17,059
Nitrogen	8,980	7,146
Oksigen	31,843	50,009
Silikon	17,186	25,599
Tembaga	-	0,187

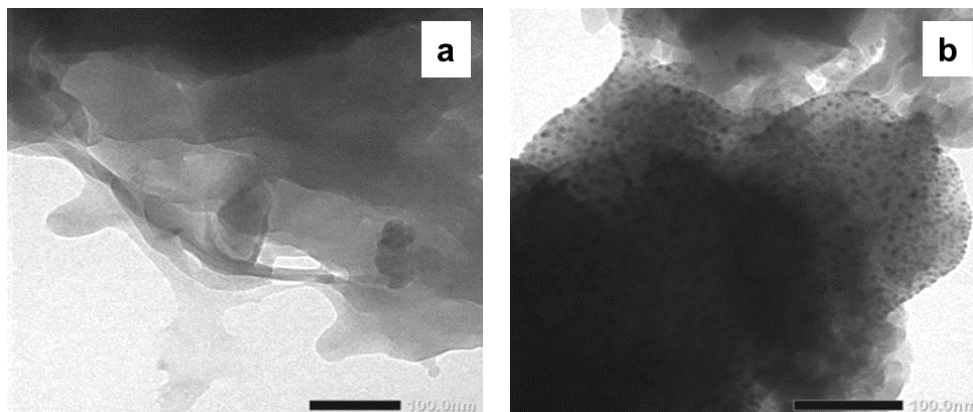
Recovery Cu^{2+} . Hasil penelitian (tabel 2) menunjukkan jumlah adsorpsi Cu^{2+} dan recovery Cu^{2+} . Jumlah Cu^{2+} yang teradsorpsi dinyatakan dalam persen, dihitung berdasarkan konsentrasi Cu^{2+} yang tidak teradsorpsi.

Kemampuan adsorpsi adsorben silika-kitosan terhadap Cu^{2+} sangat baik dikarenakan seluruh Cu^{2+} dapat diadsorpsi oleh adsorben silika-kitosan. Cu^{2+} yang teradsorpsi kemudian dielusi dengan menggunakan asam sitrat. Asam sitrat akan melepaskan Cu^{2+} yang berinteraksi dengan gugus $-\text{OH}$ pada adsorben dengan membentuk senyawa kompleks dengan Cu^{2+} yang bermuatan negatif dan Cu^{2+} yang berinteraksi secara elektrostatis digantikan oleh gugus H^+ dari asam sitrat.

Kompleks yang terbentuk tidak akan berinteraksi dengan gugus $-\text{OH}$ pada adsorben karena interaksi tidak terjadi antara gugus dan ion dengan kepolaran (muatan) yang sama. Pembentukan kompleks Cu-sitrat juga dapat melepaskan Cu^{2+} yang membentuk khelat

dengan -NH_2 pada adsorben karena perbedaan nilai konstanta pembentukan, nilai konstanta pembentukan ikatan ($\log K$) Cu–kitosan adalah sebesar 11,35 [9]. Nilai tersebut masih di bawah nilai konstanta pembentukan kompleks Cu–

sitrat yaitu 16,4 [10], dengan demikian asam sitrat lebih mudah untuk membentuk kompleks dengan Cu^{2+} yang terikat pada gugus -NH_2 dari kitosan dan menyebabkan Cu^{2+} terlepas dari adsorben silika–kitosan.



Gambar 3. Hasil analisa TEM adsorben Silika–Kitosan (a) sebelum digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} dan (b) setelah digunakan untuk adsorpsi Cu^{2+} .

Tabel 2. Recovery Cu^{2+} pada beberapa konsentrasi.

Konsentrasi Cu^{2+} awal (ppm)	Adsorpsi Cu^{2+} (%)	Recovery Cu^{2+} (%)
0,05	100	55,32
0,1	100	54,35
0,2	100	71,94

Hasil *recovery* pada konsentrasi Cu^{2+} 0,05 dan 0,1 ppm adalah 55,32 dan 54,35% dan pada konsentrasi Cu^{2+} 0,2 ppm, *recovery* Cu^{2+} meningkat menjadi 71,94%. Untuk mendapatkan prosentase *recovery* yang lebih tinggi dapat dilakukan dengan menaikkan konsentrasi asam sitrat yang digunakan. Asam sitrat memiliki 3 gugus karboksil dan gugus -OH yang berperan dalam pembentukan kompleks dengan ion Cu^{2+} . Dengan menaikkan konsentrasi asam sitrat, maka jumlah gugus karboksil dan gugus -OH akan meningkat sehingga dapat menaikkan peluang untuk pembentukan kompleks dengan Cu^{2+} yang akan menaikkan prosentase *recovery* Cu^{2+} .

KESIMPULAN

Penelitian ini membuat adsorben silika dari abu sekam padi yang dimodifikasi dengan kitosan. Adsorben dapat digunakan sebagai fasa padat pada EFP untuk mengadsorpsi Cu^{2+} sekaligus dapat dilakukan pemekatan konsentrasi Cu^{2+} dengan asam sitrat sebagai

eluen. Mekanisme adsorpsi Cu^{2+} oleh adsorben silika–kitosan memiliki mekanisme ganda, yaitu mekanisme penukaran kation dan pembentukan khelat. Recovery Cu^{2+} untuk konsentrasi Cu^{2+} 0,05; 0,1 dan 0,2 M adalah sebesar 55,32%, 54,35% dan 71,94% dengan daya adsorpsi adsorben sebesar 100%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Arifin, Z. (2007). Pentingnya Mineral Tembaga (Cu) dalam Tubuh Hewan dalam Hubungannya dengan Penyakit, *Wartazoa*. 17(2): 93-99.
- [2] Ghandi, M. R., Meenakshi, S. (2012). Preparation and Characterization of Silica Gel/Chitosan Composite for the Removal of Cu (II) and Pb (II). *International Journal of Biological Macromolecules*. 50: 650-657.
- [3] Herlina, L., Wulandari, M. (2012). Penentuan Timbal (II) dalam Sampel Air dengan Pengembangan Metode Ekstraksi Fasa Padat dan Prakonsentrasi oleh Ion Imprinted Polymers (IIPs). *Jurnal Teknobiologi*. 3(2): 127-33.
- [4] Enymia., Suhandi, Sulistarihani, N. (1998). Pembuatan Silika Gel Kering dari Sekam Padi untuk Bahan Pengisi Karet Ban. *Jurnal Keramik dan Gelas Indonesia*. 7(1&2): 1-12.

- [5] Knoor, D. (1982). Functional Properties of Chitin and Chitosan. *Journal Food Science*. **47**: 36-38.
- [6] Wan Ngah, W. S. Fatinathan, S. (2010). Adsorption Characterization of Pb (II) and Cu (II) Ions onto Chitosan-Tripolyphosphate beads: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Journal of Enviromental Management*. **91**: 958-969.
- [7] Mulyasuryani, A., Rumhayati, B., Cahyani, C., Soebiantoro. (2013). Adsorpsi Pb^{2+} dan Cu^{2+} Menggunakan Kitosan-Silika dari Abu Sekam Padi. *Valensi*. **3(2)**: 88-92.
- [8] Widwastuti, H. (2013). *Ekstraksi Pb^{2+} Menggunakan Fasa Padat Silika Abu Sekam Padi-Kitosan*. Tesis. Universitas Brawijaya. Malang.
- [9] Hernandes, R. B., Yolac, O. R., Merce, A. L. R. (2007). Chemical Equilibrium in the Complexation of First Transition Series Divalent Cations Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with Chitosan. *Journal of Brazilian Chemical Society*. **18(7)**: 1388-1396.
- [10] Maketon, W. (2007). *Treatment of Cu-CMP Waste Stream Containing Copper (II) Using Polyethylene (PEI)*. Disertasi. University of Arizona. Arizona.