

## **PENGARUH pH DAN LAMA KONTAK PADA ADSORPSI $\text{Ca}^{2+}$ MENGGUNAKAN ADSORBEN KITIN TERFOSFORILASI DARI LIMBAH CANGKANG BEKICOT (*Achatina fulica*)**

**Frida Luthvita Setyawan, Darjito\*, Mohammad Misbah Khunur**

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya,  
Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835  
Email: darjito@ub.ac.id

### **ABSTRAK**

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi saat ini mulai memanfaatkan kitin sebagai salah satu alternatif adsorben. Penggunaan kitin sebagai adsorben karena keberadaannya yang melimpah dan dapat diperbarui secara alamiah. Pada penelitian ini, kitin fosforilasi digunakan sebagai adsorben untuk menyerap  $\text{Ca}^{2+}$ . Kitin diisolasi dari cangkang bekicot melalui proses demineralisasi dan deproteinasi. Kitin difosforilasi dengan asam fosfat dan natrium bifosfat. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh pH dan lama kontak pada adsorben kitin terfosforilasi terhadap ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Proses adsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  dilakukan dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, dan 8 serta variasi lama kontak 20, 40, 60, 80, 100, 120 menit. Hasil adsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  oleh kitin terfosforilasi dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum pada proses adsorpsi kitin adalah pH 5 dengan persen  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi 91,41% dan lama kontak saat optimum diperoleh pada menit ke 60.

**Kata kunci:** adsorpsi, cangkang bekicot, fosforilasi, kitin

### **ABSTRACT**

Now days one of technology and science development use chitin as alternative adsorbent. Chitin can be used as adsorbent because of its abundant and renewable naturally. In this study, phosphorylated chitin is use to adsorb  $\text{Ca}^{2+}$ . Chitin was isolated from giant snail shell by demineralization and deproteination process. Chitin was phosphorylated by phosphoric acid and natrium biphosphate. The aim of this research is to know the influence of pH and interaction time on  $\text{Ca}^{2+}$  adsorption by phosphorylated chitin. The process of  $\text{Ca}^{2+}$  adsorption was held by pH variation 3, 4, 5, 6, 7, and 8 and Interaction time variation 20, 40, 60, 80, 100, 120 minutes. The result of  $\text{Ca}^{2+}$  adsorption by phosphorylated chitin was analyzed by atomic adsorption spectrophotometer. The result of this research shows that a optimum condition of  $\text{Ca}^{2+}$  adsorption by chitin is pH 5 with adsorption percentage of 91.41% and interaction time of 60 minutes.

**Keywords:** adsorption, giant snail shell, chitin, phosphorylation

### **PENDAHULUAN**

Air merupakan salah satu sumber daya alam yang melimpah, namun seiring dengan menurunnya kualitas sifat fisika, kimia dan biologis air menyebabkan air yang berkualitas baik sulit ditemukan. Salah satu faktor sifat kimia yang dapat menurunkan kualitas air adalah kesadahan [1]. Menurut WHO, syarat kadar kalsium yang diperbolehkan dalam air minum ialah tidak lebih dari 75-100 ppm, sedangkan magnesium tidak boleh melebihi 50-100 ppm [2]. Kesadahan air dapat dihilangkan salah satunya dengan adsorpsi. Proses penghilangan

$\text{Ca}^{2+}$  dalam air sadah dengan cara adsorpsi antara lain dengan menggunakan karbon aktif. Mifbakhuddin [3] menggunakan karbon aktif sebagai media filter terhadap penurunan kesadahan air sumur artetis. Meskipun adsorben karbon aktif cukup efektif digunakan, tetapi harganya relatif mahal.

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi saat ini mulai memanfaatkan kitin sebagai salah satu alternatif adsorben. Penggunaan kitin sebagai adsorben karena keberadaannya yang melimpah dan dapat diperbarui secara alamiah. Selain itu kitin dapat digunakan sebagai adsorben ion logam karena terdapat gugus asetamida dan hidroksil yang memiliki elektron bebas [4].

Kitin merupakan senyawa karbohidrat yang termasuk dalam polisakarida, tersusun atas monomer-monomer asetilglukosamin yang saling berikatan dengan ikatan 1,4 beta membentuk suatu unit polimer linier yaitu ( $\alpha(1-4)$ -N-asetil-D-glukosamin) [5]. Sumber kitin yang potensial dapat diperoleh salah satunya dari cangkang Bekicot yang tergolong ke dalam hewan lunak (*mollusca*) dari kelas *Gastropoda*. Cangkang bekicot yang mengandung kitin dapat dimanfaatkan untuk mengadsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  dalam air.

Salah satu teknik yang digunakan untuk memodifikasi kitin agar kapasitas adsorpsi kitin terhadap logam meningkat adalah fosforilasi. Fosforilasi digunakan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi logam berat seperti Pb, Cd, dan Zn. Pada penelitian Kim [6] tentang Adsorpsi Ion  $\text{Pb}^{2+}$  menggunakan kitin termodifikasi, menjelaskan bahwa upaya untuk meningkatkan kemampuan kitin sebagai adsorben dengan memodifikasi gugus OH melalui reaksi xantanasi dan fosforilasi. Proses fosforilasi ini dilakukan dengan menambah gugus fosfor diharapkan dapat mempermudah terjadinya peningkatan ikatan elektrostatik dengan ion logam. Disamping itu pengikatan gugus fosfor akan mampu meningkatkan ketersediaan situs aktif yang lebih berkarakter sebagai basa keras yang kemungkinan akan meningkatkan kemampuan kitin terfosforilasi dalam mengikat ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang memiliki karakter sebagai asam keras.

Pada proses adsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  dengan menggunakan adsorben kitin terfosforilasi dipengaruhi oleh pH dan lama kontak. Kondisi pH dapat mempengaruhi gugus aktif pada adsorben sehingga kemampuan penyerapan  $\text{Ca}^{2+}$  oleh adsorben limbah bekicot dapat diketahui dengan melakukan variasi pH larutan ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Lama kontak berpengaruh terhadap waktu kesetimbangan penyerap  $\text{Ca}^{2+}$  dengan melakukan variasi lama kontak. Oleh sebab itu

penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH dan lama kontak pada adsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  menggunakan adsorben kitin terfosforilasi dari limbah cangkang bekicot (*Achatina fulica*).

## **METODE PENELITIAN**

### **Bahan dan alat**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah neraca analitik Mettler, oven Fisher Scientific 655 °F, desikator, pH-meter InoLab, pengocok listrik (*shaker*) rotator type H-SR-200, Spektrofotometer FTIR JASCO FT/IR – 5300 dan Spektrofotometer Serapan Atom Shimadzu AA 6200.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cangkang bekicot (*Achatina fulica*), padatan NaOH, larutan HCl pekat,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a, padatan  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a,  $\text{HNO}_3$  pekat, dimethylformamida (DMF).

### **Prosedur preparasi adsorben kitin terfosforilasi**

Adsorben kitin hasil isolasi dari limbah cangkang bekicot sebanyak 10 g dicampur dengan 5 g urea dan fosfat (2 g asam fosfat dan 3 g natrium bifosfat). Campuran dikeringanginkan pada udara terbuka sampai 30 menit setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 1 jam. Adsorben yang didapat dicampur dengan 100 mL DMF dan direaksikan selama 5 jam pada suhu 100 °C dalam *waterbath*. Kemudian adsorben dipisahkan dengan sentrifugasi.

### **Penentuan pengaruh pH pada adsorpsi $\text{Ca}^{2+}$ oleh adsorben kitin terfosforilasi**

Larutan  $\text{Ca}^{2+}$  100 mg/L sebanyak 10 mL dituangkan ke dalam botol sampel dan diatur menjadi pH 3 lalu ditandabatkan. Larutan ini dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL dan ditambah 0,1 gram adsorben kitin terfosforilasi. Kemudian dilakukan pengocokan dengan kecepatan 125 rpm selama 100 menit lalu disaring. Filtrat yang dihasilkan dipipet 1 mL dan dimasukkan labu ukur 25 mL. Kemudian ditambah 1 mL  $\text{HNO}_3$  pekat dan 5 tetes larutan lantan lalu ditambah akuades sampai tanda batas. Larutan dimasukkan ke dalam botol sampel dan diukur konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$  sisa dengan spektrofotometer serapan atom. Perlakuan yang sama dilakukan juga pada pH 4, 5, 6, 7, dan 8.

### **Penentuan pengaruh lama kontak pada adsorpsi $\text{Ca}^{2+}$ oleh adsorben kitin terfosforilasi**

Larutan  $\text{Ca}^{2+}$  100 mg/L sebanyak 10 mL diatur menjadi pH 5 dan dimasukkan dalam labu ukur 25 mL lalu ditandabatkan. Larutan ini dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL dan ditambah 0,1 gram adsorben kitin terfosforilasi. Kemudian dilakukan pengocokan dengan kecepatan 125 rpm selama 20 menit lalu disaring. Filtrat yang dihasilkan diambil sebanyak

1 mL dan dimasukkan labu ukur 25 mL. Kemudian ditambah 1 mL HNO<sub>3</sub> pekat dan 5 tetes larutan lantan lalu ditambahkan dengan akuades sampai tanda batas. Larutan dimasukkan ke dalam botol sampel dan diukur konsentrasi Ca<sup>2+</sup> sisa dengan spektrofotometer serapan atom. Perlakuan yang sama dilakukan juga pada lama kontak 40, 60, 80, 100, dan 120 menit.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Preparasi adsorben kitin terfosforilasi**

Proses preparasi kitin terfosforilasi dari cangkang bekicot terdiri dari dua tahap yaitu proses isolasi kitin dan fosforilasi. Proses isolasi kitin dilakukan dengan dua tahap yaitu tahap deproteinasi dan demineralisasi. Proses deproteinasi dilakukan dengan penambahan NaOH 3,5%. Rendemen yang dihasilkan pada tahap deproteinasi adalah 94,02%. Demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan mineral dalam cangkang bekicot. Mineral tersebut dihilangkan dengan menggunakan larutan HCl 1 M. Rendemen yang dihasilkan pada tahap demineralisasi sebesar 27,13%. Kitin yang diperoleh diidentifikasi dengan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui derajat deasetilasi kitin yang terbentuk. Selanjutnya dilakukan modifikasi kitin fosforilasi dengan penambahan asam fosfat dan natrium bifosfat pada kitin. Selanjutnya kitin fosforilasi yang diperoleh diidentifikasi dengan spektrofotometer FTIR.

Berdasarkan penelitian Purnasiwi [7] menunjukkan bahwa kemampuan kitin dalam menyerap Ca<sup>2+</sup> tidak terlalu besar karena ion Ca<sup>2+</sup> yang bersifat asam keras akan cenderung mengikat basa keras dan membentuk kompleks, namun tingkat adsorpsi kitin ternyata sangat rendah. Sehingga perlu dilakukan modifikasi kitin dengan menambahkan gugus yang mempunyai karakter sebagai basa yang lebih keras agar tingkat adsorpsi semakin tinggi. Salah satu penambahan gugus basa keras adalah dengan penambahan gugus fosfor pada permukaan adsorben kitin. Gugus fosfor yang terikat dengan gugus OH menjadikan kitin terfosforilasi sebagai penyedia gugus basa keras yang lebih efektif untuk mengikat ion Ca<sup>2+</sup> bila dibandingkan dengan kitin. Sehingga penggunaan kitin terfosforilasi akan lebih efektif untuk mengikat logam alkali dan alkali tanah.

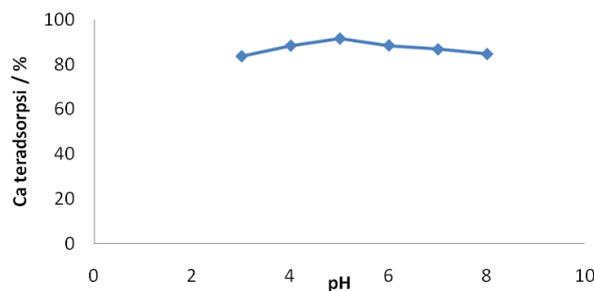
Dari data pada Tabel 1 terlihat bahwa proses kitin terfosforilasi tidak menghilangkan gugus-gugus yang telah ada pada kitin, tetapi hanya menambahkan gugus fosfat yang terikat pada -OH dari kitin. Dilihat dari analisis gugus yang didapat dari spektra IR hasil isolasi kitin terfosforilasi dari cangkang bekicot, yaitu adanya fosfat ion pada bilangan gelombang 1031,85 cm<sup>-1</sup> dapat dikatakan bahwa serbuk yang diperoleh kemungkinan adalah kitin terfosforilasi.

**Tabel 1.** Data spektrum IR kitin hasil isolasi dan kitin terfosforilasi

No	Gugus Fungsi	Bilangan gelombang Kitin Isolasi	Bilangan gelombang Kitin Terfosforilasi
1.	Vibrasi Ulur gugus –OH	3411,84	3425,34
2.	Gugus –CH <sub>3</sub> yang terikat pada amida	1479,30	1473,51
3.	Gugus C=O pada amida	1787,9	1787,9
4.	Fosfat ion	–	1031,85

### Penentuan pengaruh pH pada adsorpsi Ca<sup>2+</sup> oleh adsorben kitin terfosforilasi

Penentuan pengaruh pH dilakukan dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7 dan 8 dengan lama kontak 100 menit. Lama kontak tersebut didasarkan lama kontak optimum pada adsorpsi Ca<sup>2+</sup> oleh kitin dari bekicot hasil penelitian Purnasiwi [6 ]. Grafik Hubungan antara variasi pH terhadap persen Ca<sup>2+</sup> teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Grafik hubungan antara variasi pH terhadap persen Ca<sup>2+</sup> teradsorpsi.

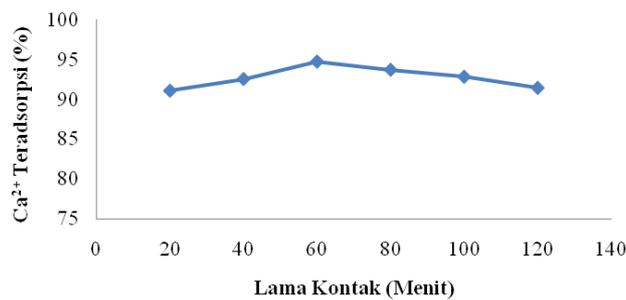
Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa persentase Ca<sup>2+</sup> teradsorpsi mengalami peningkatan dari pH 3 sampai pH 5. Dan mengalami penurunan dari pH 5 sampai pH 8. Pada pH 3, adsorpsi Ca<sup>2+</sup> oleh kitin terfosforilasi menghasilkan persentase Ca<sup>2+</sup> teradsorpsi paling kecil yaitu sebesar 83,71%. Nilai persen adsorpsi yang tidak terlalu besar ini terjadi karena penambahan larutan HCl yang relatif banyak sehingga menyebabkan ion H<sup>+</sup> dalam larutan cukup tinggi. Ion H<sup>+</sup> dapat berkompetisi dengan ion Ca<sup>2+</sup> dalam berikatan dengan elektron bebas yang dimiliki oleh kitin, yaitu elektron bebas dari =O pada gugus amida (-NHCOCH<sub>3</sub>) maupun gugus P=O pada gugus fosfat. Kitin akan mengalami protonasi sehingga bermuatan positif, yang mengakibatkan atom oksigen pada gugus amida pada kitin kitin kaya elektron. Oksigen akan lebih mudah berikatan dengan H<sup>+</sup> dari pada dengan ion Ca<sup>2+</sup> sehingga kitin sulit berikatan dengan Ca<sup>2+</sup> pada pH rendah dan adsorpsi ion Ca<sup>2+</sup> oleh adsorben kitin rendah.

Pada pH 5 sampai 8 persentase Ca<sup>2+</sup> teradsorpsi mengalami penurunan. Hal ini disebabkan jumlah OH<sup>-</sup> dalam larutan semakin banyak sehingga cenderung mengikat Ca<sup>2+</sup>

menjadi  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  atau membentuk hidroksidanya yaitu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Terbentuknya  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  menyebabkan interaksi ion  $\text{Ca}^{2+}$  dengan O pada amida menjadi lemah sehingga ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang dapat teradsorpsi menjadi sedikit.

### **Penentuan pengaruh lama kontak pada adsorpsi $\text{Ca}^{2+}$ oleh adsorben kitin terfosforilasi**

Penentuan lama kontak optimum dilakukan pada pH 5 yang merupakan pH optimum dengan variasi lama kontak 20, 40, 60, 80, 100 dan 120. Hubungan antara lama kontak dengan persen  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Grafik Hubungan antara lama kontak dengan persen  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi

Berdasarkan Gambar 2 dapat terlihat bahwa konsentrasi jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang teradsorpsi meningkat seiring dengan bertambahnya lama kontak. Pada lama kontak 20 dan 40 menit jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang teradsorpsi terus meningkat dikarenakan belum tercapainya kesetimbangan antara  $\text{Ca}^{2+}$  yang diserap oleh adsorben kitin terfosforilasi dengan jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang tersisa dalam larutan. Sebagai akibat belum tercapainya waktu kesetimbangan, adsorben kitin masih memiliki banyak sisi aktif yang belum seluruhnya mengikat  $\text{Ca}^{2+}$  sehingga adsorpsi belum terfosforilasi maksimal.

Pada lama kontak 60 menit merupakan lama kontak optimum karena pada saat itu telah terjadi keseimbangan, antara  $\text{Ca}^{2+}$  yang diserap oleh adsorben kitin terfosforilasi dengan jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang tersisa dalam larutan. Sehingga adsorben kitin terfosforilasi telah mengikat  $\text{Ca}^{2+}$  secara maksimal.

Pada lama kontak 60 menit sampai 120 menit jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang teradsorpsi mengalami penurunan karena ikatan antar gugus yang terdapat dalam adsorben dengan logam semakin melemah dan akhirnya lepas kembali ke dalam larutan. Sehingga hanya gugus yang berikatan kuat dengan adsorben saja yang masih dapat berikatan. Semakin lama waktu adsorpsi maka frekuensi tumbukan diantara partikel adsorbat dengan adsorben semakin besar pula.

Disamping itu semakin lama waktu kontak diduga juga berpengaruh pada kestabilan adsorben kitin terfosforilasi yang merupakan ciri khas dari polimer organik.

Penentuan lama kontak optimum diperoleh pada menit ke 60 dengan persentase  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi 94,7% karena pada saat itu adsorben mampu menyerap adsorbat secara maksimal dan setelah 60 menit semakin mengalami penurunan bahkan tidak akan mengalami kenaikan adsorpsi lagi.

## **KESIMPULAN**

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh kesimpulan semakin tinggi pH maka jumlah  $\text{Ca}^{2+}$  yang teradsorpsi akan semakin besar sampai dicapainya pH optimum 5 dimana persen  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi sebesar 91,41%. Lama kontak optimum yang diperoleh pada penelitian ini adalah pada lama kontak 60 menit dengan persen  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi sebesar 94,7%.

## **DAFTAR PUSTAKA**

1. Isuryadi, 2006, *Peduli Kualitas Air Sungai*, ICRAF Sumber Jaya Site
2. Winarno, F. G., 1986, *Air Untuk Industri Pangan*, PT.Gramedia Pustaka, Jakarta
3. Mifbakhuddin, 2010, *Pengaruh Ketebalan Karbon Aktif sebagai Media Filter Terhadap Penurunan Kesadahan Air Sumur Artetis*, Jurnal, Fakultas Kesehatan Masyarakat, Universitas Muhammadiyah Semarang, Semarang, Vol. 5 (2)
4. Deden, R.,W., 2009, *Pengaruh konsentrasi waktu tinggal, ekstraksi kitin dari kulit udang melalui proses Demineralisasi dan Deproteinasi*, Skripsi, FT Universitas Indonesia, Jakarta.
5. Pujiastuti, P., 2001, *Kajian Transformasi Khitin Menjadi Khitosan Secara Kimiawi dan Enzimatik*, Seminar Nasional Jurusan Kimia, Jurusan Kimia F MIPA UNS.
6. Kim, S.H., Song, H., Nisola, G.M., and, Ahn, J., 2006, Adsorption of Lead(II) Ion using Surface-Modified Chitins, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol 12., No 3, (2006) 469-475.
7. Adha, P., Darjito dan Khunur, M.M., 2012, *Pengaruh pH, Lama Kontak dan Konsentrasi Pada Adsorpsi  $\text{Ca}^{2+}$  Menggunakan Adsorben Kitin Dari Limbah Cangkang Keong Mas (*Pomacea canaliculata*)*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya, Malang.