

Sintesis Membran Polielektrolit Komplek Polistirena Sulfonat-Kitosan dari Limbah Styrofoam Sebagai Adsorben Logam Cu(II) dan Ni(II)

Synthesis Polyelectrolyte Complex Membrane Polystyrene Sulfonate-Chitosan from Styrofoam Waste as The Adsorbent for Cu(II) and Ni(II) Metal

Nurillahi Febria Leswana^{1*}, Dwi Siswanta², dan Adhitasari Suratman²

¹Prodi Farmasi, Stikes Dirgahayu Samarinda, Jl. Pasundan No.21, Kalimantan Timur, Samarinda, 75111, Indonesia

²Departemen Kimia, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara BLS 21, Yogyakarta, 55581, Indonesia

*email: nurillahi.febria.leswana@gmail.com

Submit Maret 2021 Revisi April 2021 Diterima Mei 2021 Terbit Juni 2021

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis membran polistirena sulfonat (PSS)-kitosan dari modifikasi limbah *styrofoam*, kemudian dipelajari kemampuannya dalam mengadsorpsi logam Ni(II) dan Cu(II). Telah ditentukan pula komposisi optimum PSS-kitosan, uji stabilitas asam basa, dan kemampuan *swelling*nya. Parameter kajian adsorpsi yang dipelajari dalam penelitian ini meliputi pH optimum, kinetika adsorpsi, isoterm adsorpsi, pengaruh kation lain secara selektifitas, dan penentuan mekanisme adsorpsi. Analisis logam Cu(II) dan Ni(II) sebelum dan sesudah proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Hasil penelitian menunjukkan bahwa polistirena sulfonat (PSS) berhasil diperoleh dari reaksi sulfonasi limbah *styrofoam* yang ditunjukkan dengan spektra FTIR. Komposisi optimum membran PSS:kitosan untuk mengadsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) adalah perbandingan 60:40 dengan kestabilan, sifat fisik, dan kemampuan adsorpsi yang paling baik. Keadaan pH optimum adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) berada pada pH 5, waktu optimum berturut-turut 45 menit dan 60 menit, serta konsentrasi optimum berturut-turut 60 ppm dan 40 ppm. Model kinetika dan isoterm adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) pada membran PSS-kitosan adalah orde kedua semu (McKay dan Ho) dan model isoterm Freundlich. Tetapan laju reaksi logam Cu(II) dan Ni(II) pada pH 5 berturut-turut 0,480 mmol/g⁻¹menit⁻¹ dan 0,423 mmol/g⁻¹menit⁻¹. Adanya logam Ni(II) dalam adsorpsi Cu(II) tidak memberikan pengaruh yang signifikan sampai pada perbandingan Ni(II)/Cu(II)= 2:1, namun sebaliknya dengan kehadiran logam Cu(II) pada adsorpsi logam Ni(II) sudah memberikan pengaruh pada perbandingan Ni(II)/Cu(II)=1:1. Afinitas membran PSS-kitosan terhadap logam adalah Cu(II) > Ni(II). Pada studi desorpsi diketahui jenis interaksi antara adsorbat dan situs aktif adsorben merupakan mekanisme pembentukan kompleks, pemerangkapan dan pembentukan ikatan hidrogen.

Kata kunci: Polistirena sulfonat, *styrofoam*, polielektrolit, membran, nikel, tembaga, adsorben

ABSTRACT

A synthesis of polystyrene sulphonate (PSS) – chitosan membrane of styrofoam waste modification and its ability to adsorb Ni (II) and Cu (II) metals has been studied. The optimum composition of PSS-chitosan, acidity stability test, and swelling ability have been determined. The parameters of the adsorption study studied in this study include optimum pH, adsorption kinetics, adsorption isotherms, selective cationic effects, and determination of adsorption mechanisms. Analysis of Cu (II) and Ni (II) metals before and after the adsorption process was performed using Atomic Absorption Spectrophotometric (AAS)

The results showed that polystyrene sulphonate (PSS) was obtained from the sulfonation of styrofoam waste using the FTIR spectra. The optimum composition of rasio PSS: chitosan membrane for adsorbing Cu (II) and Ni (II) is 60:40 with best stability, physical properties, and adsorption capability. The optimum pH adsorption of Cu (II) and Ni (II) metals was at pH 5, the optimum time was 45 min and 60 min, and the optimum concentrations were 60 ppm and 40 ppm. The kinetic and adsorption models of Cu (II) and Ni (II) metals on PSS-chitosan membranes are second-order (McKay and Ho) and Freundlich isotherm model. The reaction rates of Cu (II) and Ni (II) reactions at pH 5 were 0.480 mmol / g⁻¹menit⁻¹ and 0.423 mmol / g⁻¹menit⁻¹. The presence of Ni (II) metal in Cu (II) adsorption did not give a significant effect to the ratio of Ni (II) / Cu (II) = 2: 1, but with the presence of Cu (II) metal on metal adsorption Ni (II) have an effect on the ratio of Ni (II) / Cu (II) = 1: 1. The affinity of PSS-chitosan membrane to metal is Cu (II) > Ni (II). Sequential desorption studies showed that the adsorption of Cu (II) and Ni (II) metals on PSS-chitosan membrane were estimated to follow a complex formation, hydrogen bond formation and physical entrapment mechanisms.

Keywords: Polystyrene sulfonate, styrofoam, Polyelectrolytes, membranes, nickel, copper, adsorbents

PENDAHULUAN

Styrofoam dapat menyebabkan pencemaran di lingkungan karena bersifat *nonbiodegradable*. Apabila *styrofoam* ditimbun akan sangat sulit terurai dan dapat mengurangi kapasitas tempat pembuangan akhir sampah. Penanggulangan terhadap limbah *styrofoam* yang biasa dilakukan adalah dengan pembakaran terbuka dan insenerasi, namun *styrofoam* yang dibakar akan menghasilkan gas CO₂, dioksin, dan PAHs yang beracun dan dapat meningkatkan pemanasan global [1]. Metode penanggulangan limbah *styrofoam* secara fisika melalui penimbunan dan pembakaran dinilai tidak efektif, sehingga memerlukan metode penanggulangan yang lebih baik dan efisien dengan cara memberikan modifikasi kimia yang dapat mengubah *styrofoam* menjadi bahan yang lebih berguna.

Modifikasi secara kimia terhadap limbah *styrofoam* sebelumnya telah banyak dilakukan, salah satunya adalah mereaksikan *styrofoam* dengan agen pengkhelat yang kemudian digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan logam berat dalam larutan [2]. *Styrofoam* juga telah dimodifikasi sebagai padatan pendukung adsorben silika gel untuk penghilangan logam berat dalam larutan [3], modifikasi melalui sulfonasi [1] dan nitrasi [4], sehingga menghasilkan permukaan bermuatan negatif yang dapat diaplikasikan untuk mengadsorpsi logam berat. Permukaan negatif dari *styrofoam* tersebut kemudian dapat dimodifikasi menjadi suatu kompleks poielektrolit (KPE) untuk

memperkaya situs aktif dari *styrofoam* yang dapat di aplikasikan untuk menghilangkan ion logam berat seperti Cu(II) dan Ni(II).

Logam seperti tembaga dan nikel merupakan golongan logam berat beracun yang cenderung terakumulasi di dalam organ tubuh, mengganggu proses biokimia, dan menimbulkan ancaman kesehatan yang serius [5]. Akumulasi tembaga dapat menyebabkan perubahan nekrotik pada hati dan ginjal, iritasi mukosa, kerusakan kapiler, depresi, iritasi gastrointestinal, dan kanker paru-paru. Nikel juga sangat beracun bagi tubuh manusia, tumbuhan dan hewan. Berbagai teknik, seperti penyerapan, pertukaran ion, pemisahan membran, ekstraksi pelarut dan presipitasi telah digunakan untuk tujuan ini. Teknik adsorpsi dianggap paling efektif dan menjanjikan karena kesederhanaannya, biaya yang relatif rendah dan selektivitas tinggi untuk ion logam berat [6].

Sulfonasi terhadap limbah *styrofoam* dapat menghasilkan polistirena sulfonat yang dapat dimanfaatkan sebagai suatu adsorben pada beberapa logam berat seperti Cd(II), Pb(II) dan Hg(II) [4]. Meskipun dilaporkan mampu mengurangi konsentrasi logam berat, namun adsorpsi hanya berlangsung secara fisika sehingga diperlukan modifikasi lainnya untuk memperkaya situs aktif adsorben dan meningkatkan kemampuan adsorpsinya terhadap logam berat. Salah satunya adalah dengan pembentukan polielektrolit kompleks (KPE). Polistirena telah banyak digunakan sebagai material dasar dalam pembuatan membran polielektrolit karena stabilitas termalnya yang cukup tinggi dan karakteristik yang baik melalui modifikasi. Proses pembentukan suatu polielektrolit kompleks memerlukan adanya kombinasi suatu polikationik. Kitosan merupakan suatu polisakarida kationik dan memiliki gugus amina di setiap monosakaridanya [7,8]. Oleh karena itu kitosan banyak digunakan untuk membentuk dengan berbagai jenis polisakarida anionik polimer sintetik anionik membentuk kompleks polielektrolit [9], salah satunya dengan polistirena dan polistirena sulfonat [10]. Sintesis polielektrolit multilayer kitosan/polistirena sulfonat sebelumnya telah dilakukan untuk aplikasinya pada transport *bovine serum albumin* (BVA) [11], juga sebagai serat optik biosensor [12], dan sebagai sel bahan bakar [10], namun penggunaannya sebagai adsorben dalam mengadsorpsi logam berat belum pernah dilakukan.

Dalam penelitian ini, akan di pelajari mengenai pemanfaatan limbah *styrofoam* di lingkungan dengan modifikasi kimia menjadi membran kompleks polielektrolit (KPE) polistirena tersulfonasi-kitosan sebagai adsorben ion logam Cu (II) dan Ni (II). Penambahan kitosan pada polianion polistirena sulfonat diharapkan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi dari membran tersebut. Penentuan kemampuan adsorpsi membran PEK tersebut dilakukan dengan berbagai optimasi meliputi perbandingan komposisi Polistiren sulfonat-kitosan, variasi pH, variasi waktu kontak, dan variasi konsentrasi awal.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain alat-alat gelas, pH meter, neraca analitik, shaker, strobometer UV-Vis Hitachi, spektrofotometer infra merah (Shidamidzu FT-IR 8201PC), SEM (JEOL JSM-6510LA), spektrofotometer serapan atom (AAS).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah *styrofoam*, akuades, etil alkohol, asam asetat 1% (CH₃COOH), asam sulfat 95-98% (H₂SO₄), kloroform (CH₃Cl), natrium hidroksida (NaOH), diklorometana, HNO₃ 30% b/v, Na₂EDTA, KNO₃, larutan standar ion logam Cu(II), larutan standar ion logam Ni(II) (Semua reagen yang digunakan adalah buatan Merck dengan *grade pro analysis*)

Metode Penelitian

Preparasi membran Polistirena sulfonat (PSS)-Kitosan

Sebanyak 20 g limbah *styrofoam* yang telah dicuci dengan akuabides dihaluskan dan kemudian dikeringkan di dalam oven dengan suhu 100 °C selama 30 menit. Limbah *styrofoam* kemudian dilarutkan dalam 467 mL kloroform(merck), dan direaksikan dengan 276 mL asam sulfat 95-97% (Merck), kemudian distirer selama 3 jam, campuran kemudian dimasukkan ke dalam air dingin dan diaduk secara terus menerus hingga terbentuk endapan putih, serbuk putih yang diperoleh disaring dan dinetralkan hingga pH netral, kemudian dikeringkan pada suhu 50 °C selama 10 jam.

Membran PSS-kitosan 0,6% b/v dibuat dengan perbandingan berat PSS:Kitosan sebesar 40:60, 50:50, dan 60:40. Serbuk PSS dilarutkan dalam diklorometana:metanol 30:70 hingga homogen, kemudian dicampur dengan larutan kitosan dalam asam asetat 1% , campuran kemudian digojog dengan *shaker* selama 3 jam, dan dicetak pada *petridics* kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 55 °C selama 24 jam. Membran yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR, uji stabilitas dalam asam dan basa, dan uji *swelling*.

Penentuan pH optimum

Membran PSS-kitosan dengan perbandingan 40:60, 50:50, 60:40 ditambahkan 50 mL larutan standar logam Ni(II) 50 ppm. Larutan dibuat dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, kemudian membran dimasukkan ke dalam larutan dan digojog dengan *shaker* pada temperatur ruang selama 30 menit. Membran dipisahkan dari larutan dan dikeringkan. Larutan diukur absorbansinya dengan AAS. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan standar logam Cu(II)

Studi adsorpsi

Kinetika adsorpsi

Membran PSS-kitosan dengan perbandingan 40:60, 50:50, 60:40 ditambahkan 50 mL larutan standar logam Ni(II) 50 ppm. Membran dan larutan digojog dengan *shaker* pada temperatur ruang dengan variasi waktu 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 menit. Membran dipisahkan dari larutan dan dikeringkan. Larutan diukur absorbansinya dengan AAS. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan standar logam Cu(II).

Isoterm adsorpsi

Membran PSS-kitosan ditambahkan 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm larutan standar logam Ni(II). kemudian digojog dengan *shaker* pada temperatur ruang selama waktu optimum. Membran dipisahkan dari larutan dan dikeringkan. Larutan diukur absorbansinya dengan AAS. Prosedur yang sama dilakukan untuk larutan standar logam Cu(II).

Selektifitas adsorpsi ion logam Cu(II) dan Ni(II)

Uji selektifitas adsorpsi ion logam Cu(II) terhadap Ni(II) dilakukan dengan cara menginteraksikan 25 mg membran dengan 25 mL larutan yang mengandung ion logam yang berbeda, yakni Cu(II) dan Ni(II) dengan variasi jumlah mol, kemudian digojog dengan *shaker* pada temperatur ruang selama waktu optimum. Campuran Ni(II):Cu(II)

dibuat dengan perbandingan mol 1:1, 2:1, dan 0:1 pada kondisi optimum Cu(II), dan perbandingan mol 1:1, 1:2, dan 1:0 pada kondisi optimum Cu(II).

Studi desorpsi sekuensial

Dibuat larutan Cu(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi optimumnya, kemudian larutan pada masing-masing beker gelas direaksikan dengan 25 mg membran pada pH dan waktu optimum masing-masing logam. Membran sisa adsorpsi kemudian dikeringkan dan digunakan kembali untuk studi desorpsi.

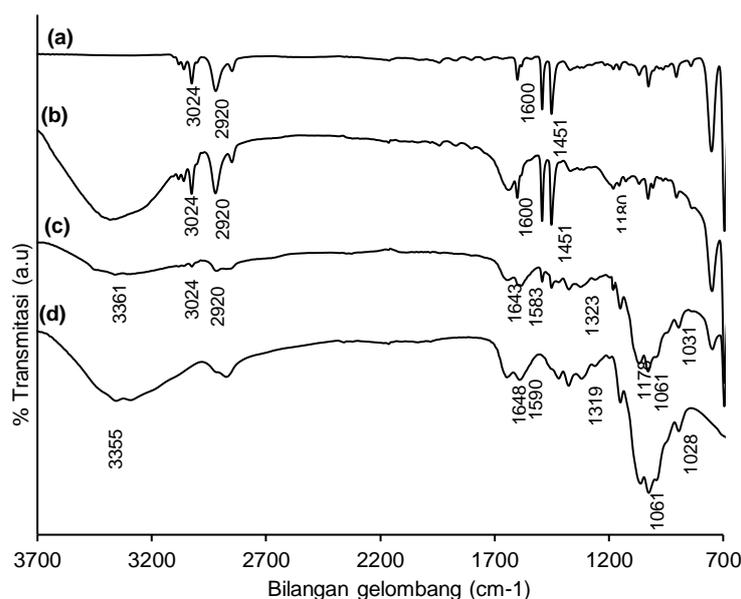
Studi desorpsi untuk menguji mekanisme pemerangkapan dilakukan dengan menginteraksikan membran sisa adsorpsi tersebut dengan akuabides, mekanisme pertukaran menggunakan KNO_3 0,1 M, mekanisme pembentukan ikatan hidrogen menggunakan HNO_3 5×10^{-4} M, dan mekanisme pembentukan ikatan kompleks menggunakan Na_2EDTA 10^{-4} M, larutan kemudian digojog dengan *shaker* pada waktu optimum masing-masing logam Ni(II) dan Cu(II), kemudian larutan dipisahkan dari membran dan kandungan ion Cu(II) dan Ni(II) dianalisis dengan menggunakan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi membran Polistirena sulfonat-kitosan

Identifikasi gugus fungsional

Identifikasi gugus fungsional pada membran polistirena sulfonat-kitosan (PSS-kitosan) dilakukan dengan cara mengkarakterisasi membran menggunakan Spektrofotometri FTIR, sebagai pembanding dilakukan analisis terhadap membran polistirena, membran polistirena tersulfonasi (PSS) dan kitosan. Hasil spektra FTIR yang muncul disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FTIR membran polistirena, PSS, PSS-Kitosan, dan kitosan

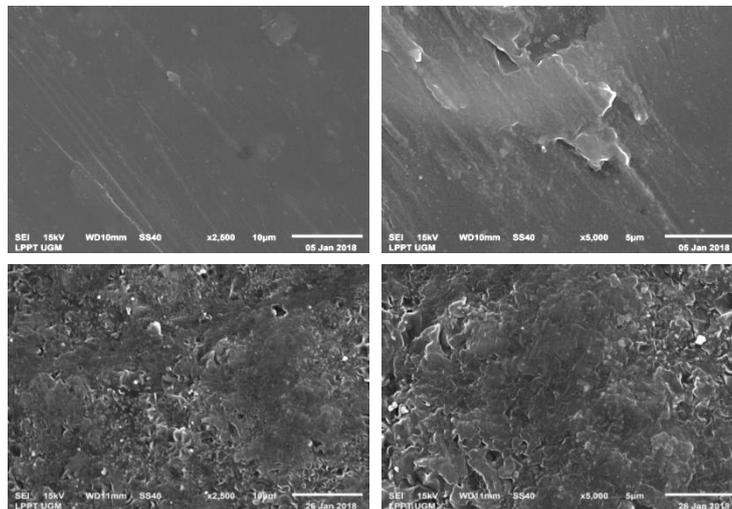
Secara umum terlihat bahwa serapan yang muncul pada spektra FT-IR styrofoam juga ditemukan pada spektra PSS. Serapan-serapan tersebut adalah 1600, 1451, 3024, dan 2920 cm^{-1} yang masing masing menunjukkan adanya vibrasi CH_2 aromatik, vibrasi ulur $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ dan vibrasi ulur $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ [4].

Serapan karakteristik kitosan juga muncul pada spektra membran PSS-kitosan maupun kitosan, serapan tersebut muncul pada bilangan gelombang 1651, dan 1558 cm^{-1} dengan intersitas yang cukup besar, dimana bilangan gelombang 1650 cm^{-1} diindikasikan sebagai vibrasi ulur C=O pada gugus amida (RHN-C=O), sedangkan pada bilangan gelombang 1560 cm^{-1} diindikasikan sebagai vibrasi tekuk -NH dari gugus amida (N-H-C=O). Puncak lainnya yang terdeteksi yaitu pada bilangan gelombang 1381 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk simetris dari -CH pada -CHOH [13]. Pada daerah bilangan gelombang 1319 cm^{-1} mengindikasikan adanya vibrasi ulur -CN pada struktur kitosan. Sementara itu, pada bilangan gelombang 1061 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur -CO pada -COH [14].

Serapan karakteristik PSS juga muncul pada spektra membran PSS-kitosan, hal tersebut ditunjukkan dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1451, 1126, 1178, 1028 cm^{-1} untuk spektra membran PSS-kitosan. Meskipun terdapat sedikit pergeseran karena tumpang tindih dengan serapan kitosan, namun serapan pada ke empat bilangan gelombang tersebut cukup mengkonfirmasi adanya karakter PSS dan kitosan dalam membran PSS-kitosan yang telah disintesis.

Morfologi permukaan membran Polistirena sulfonat/Kitosan

Morfologi permukaan membran dianalisis menggunakan *Scanning Elctron Microscope* (SEM), sehingga menunjukkan citra seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Citra SEM dari a) membran PSS perbesaran 2500 kali, b) membran PSS perbesaran 5000 kali, c) membran PSS-Kitosan 60:40 perbesaran 2500 kali, d) membran PSS-kitosan 60:40 perbesaran 5000 kali

Gambar 2 menunjukkan hasil analisis SEM pada membran PSS sebelum dibuat menjadi membran kompleks polielektrolit dan setelah menjadi kompleks polielektrolit PSS-kitosan dengan komposisi optimum yaitu 60:40. Penambahan kitosan dalam pembuatan kompleks polielektrolit menyebabkan perubahan morfologi membran dimana permukaan membran PSS sebelum dibuat membran polielektrolit teramati memiliki permukaan yang relatif halus pada perbesaran 2500 kali, bahkan hingga perbesaran yang lebih besar yaitu 5000 kalinya, sedangkan membran kompleks polielektrolit PSS-kitosan menunjukkan morfologi yang cenderung tidak rata dan berongga membentuk struktur pori dan homogen, citra ini mirip dengan pembentukan membran PSS-kitosan yang terbentuk pada membran *multi layer* PSS-kitosan [15]. PSS yang mengandung gugus

sulfonat berinteraksi dengan gugus $-NH_2$ dari kitosan sehingga akan menimbulkan jejaring interpenetrasi membentuk struktur berpori, yang kemudian akan mempengaruhi kemampuan *swelling* dan adsorpsi dari material

Uji kestabilan dalam asam dan basa

Berdasarkan pengamatan teramati bahwa membran PSS-kitosan relatif stabil pada pH 3-12, namun seluruh jenis membran larut pada pH sangat asam yaitu pada pH 2. Meskipun relatif stabil pada pH 3-12, pada hari ke-2 diamati bahwa terjadi endapan pada larutan dengan membran 50:50 dan 40:60, dan membran mengalami kerusakan, sebaliknya membran 60:40 masih dalam kondisi baik. Dari hasil pengujian tersebut dapat diketahui bahwa meskipun membran 40:60 dan 50:50 memiliki kemampuan menyerap air yang besar, namun membran relatif tidak stabil dibandingkan membran 60:40, selain itu membran 60:40 memiliki kemampuan adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) yang paling baik, sehingga membran 60:40 akan digunakan sebagai membran terbaik dalam kajian adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) dalam penelitian ini.

Uji penyerapan air (*Swelling*)

Membran 40:60 dengan perbandingan jumlah kitosan terbesar, teramati paling mengembang dibandingkan dengan membran dengan variasi lain. Hal tersebut dikarenakan kitosan diketahui jauh hidrofilik dibandingkan dengan polistirena sulfonat (PSS). Membran PSS dapat menyerap air namun tidak sebesar kemampuan membran PSS-kitosan dalam menyerap air. Hal ini membuktikan bahwa kehadiran kitosan dalam membran PSS-kitosan dapat meningkatkan kemampuan membran dalam menyerap air.

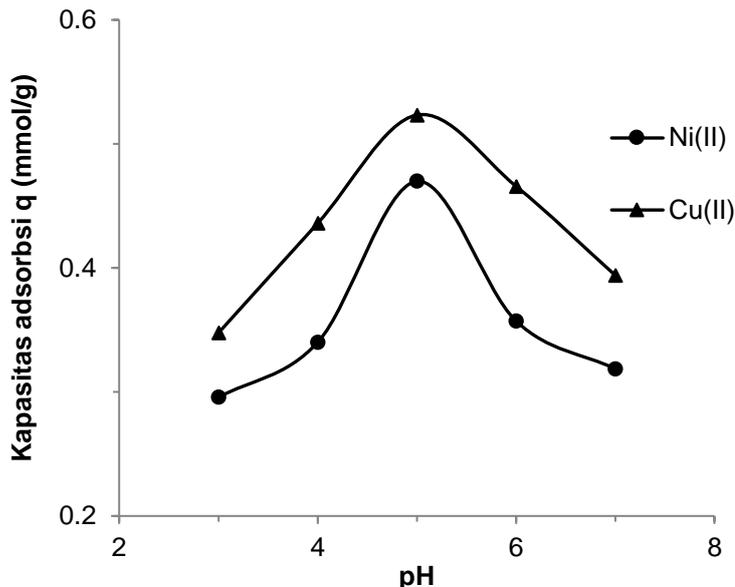
Penentuan komposisi optimum membran PSS:kitosan untuk adsorpsi logam Ni(II) dan Cu(II)

Secara umum penambahan PSS ke dalam komposisi membran dapat menaikkan kapasitas adsorpsi membran terhadap logam Ni(II) maupun Cu(II). Komposisi optimum PSS-kitosan berada pada perbandingan 60:40 untuk kedua logam, yaitu sebesar $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$ untuk logam Cu(II) dan $0,37 \text{ mmol g}^{-1}$ untuk logam Ni(II). Fenomena tersebut dapat dijelaskan bahwa, PSS dalam membran yang membawa gugus sulfonat ($-SO_3^-$) sebagai gugus fungsional polianionik memiliki kecenderungan untuk berinteraksi dengan muatan positif dari logam Cu(II) dan Ni(II) dengan ikatan elektrostatik yang reversibel, sedangkan kitosan yang merupakan polikationik cenderung kurang efektif dalam berinteraksi dengan muatan positif logam Cu(II) maupun Ni(II) karena gugus fungsional yang dimiliki kitosan yaitu NH_2 akan cenderung tolak menolak dengan muatan positif pada logam Cu(II) dan Ni(II). Berdasarkan data tersebut diperoleh bahwa membran PSS-kitosan dengan perbandingan 60:40 memiliki kemampuan adsorpsi yang paling tinggi dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$ untuk logam Cu(II) dan $0,37 \text{ mmol g}^{-1}$.

Penentuan pH optimum

Adsorpsi optimum logam Cu(II) dan Ni(II) adalah berada pH 5. Hal tersebut dapat dijelaskan bahwa pada kondisi pH sangat asam atau pH <5 keberadaan ion H^+ dalam larutan melimpah, sehingga menghalangi interaksi Cu(II) maupun Ni(II) dengan sisi aktif pada permukaan membran, kation Cu(II) maupun Ni(II) akan berkompetisi dengan ion H^+ dalam memperebutkan sisi aktif sulfonat dalam larutan atau sebagian sulfonat terprotonasi sehingga kemampuan adsorpsi membran berkurang yang ditandai dengan nilai kapasitas adsorpsi (q) relatif kecil. Namun, teramati bahwa dengan kenaikan pH sampai pH 5 nilai kapasitas adsorpsi meningkat perlahan sebelum kemudian turun

kembali. Naiknya kapasitas adsorpsi disebabkan oleh netralisasi muatan pada permukaan adsorben [16].

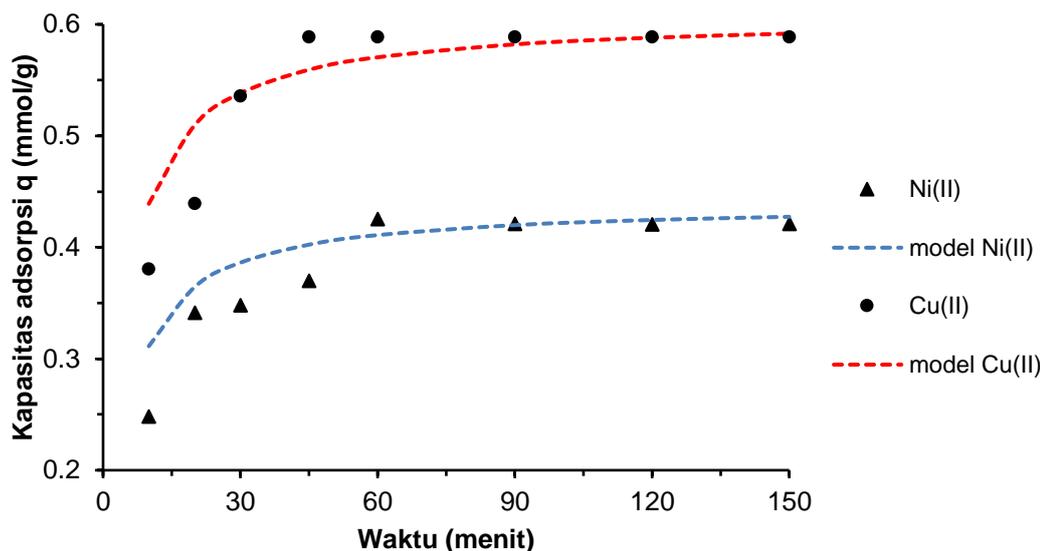


Gambar 3. Grafik variasi pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi logam Ni(II) dan Cu(II)

Meskipun teramati meningkat, namun kapasitas adsorpsi pada pH dibawah 5 cenderung kecil. Hal tersebut dikarenakan terjadinya peningkatan jumlah $-NH_2$ yang dapat berinteraksi dengan $(-SO_3^-)$ sehingga jumlah sisi aktif yang tersedia untuk berinteraksi dengan logam Cu(II) maupun Ni(II) menjadi berkurang. Peningkatan jumlah $-NH_2$ juga menyebabkan permukaan membran cenderung positif sehingga terjadi tolak menolak dengan muatan positif dari logam Cu(II) dan Ni(II), sedangkan pada $pH > 5$ yaitu pada pH logam Cu(II) membentuk $Cu(OH)_2$ yang berupa endapan sehingga mengurangi spesi Cu(II) yang berada dalam larutan dan menyebabkan proses adsorpsi tidak maksimal. Hal yang sama juga terjadi pada logam Ni(II), dimana pada $pH > 5$ akan terjadi pengendapan menjadi $Ni(OH)_2$.

Kinetika adsorpsi

Waktu tercapainya kapasitas adsorpsi maksimum untuk logam Cu(II) dan Ni(II) berturut-turut adalah 45 menit dan 60 menit. Nilai koefisien determinasi (R^2) yang paling mendekati satu adalah model kinetika McKay dan Ho untuk logam Cu(II) maupun Ni(II). Model kinetika adsorpsi orde dua semu menunjukkan kinetika adsorpsi dipengaruhi oleh lebih dari satu situs aktif, hal ini sesuai dengan teoritis bahwa membran PSS-kitosan memiliki lebih dari satu situs aktif yaitu gugus $(-SO_3^-)$ dan gugus $-NH_2$. Selain itu, model kinetika orde kedua semu juga menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi dua tahap, tahap awal berlangsung cepat dan tahap kedua berlangsung lambat. Adsorpsi cepat awal untuk adsorben ini dimungkinkan merupakan hasil dari situs aktif yang masih kaya pada permukaan adsorben, sehingga meningkat seiring dengan meningkatnya waktu dan berubah menjadi jenuh [17,18]. Hal ini sesuai dengan fenomena yang ditunjukkan oleh kemampuan adsorpsi membran terhadap logam Cu(II) dan Ni(II) dengan fungsi waktu.



Gambar 4. Grafik pengaruh variasi waktu terhadap kapasitas adsorpsi logam Ni(II) dan Cu(II)

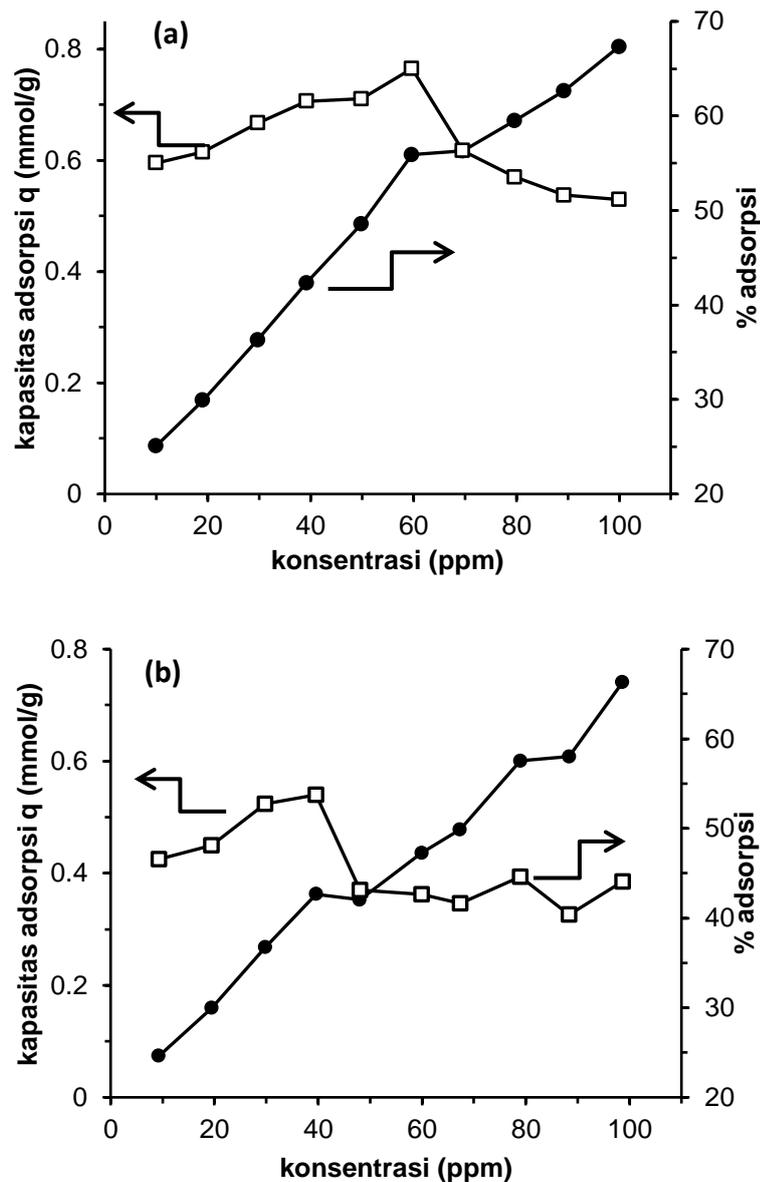
Nilai konstanta laju reaksi (k) pada model kinetika McKay dan Ho (Tabel 1) untuk masing-masing logam berbeda, dimana untuk logam Cu(II) memiliki nilai k sebesar $0,480 \text{ g mmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$, sedangkan untuk logam Ni(II) memiliki nilai k sebesar $0,423 \text{ g mmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$. Hal tersebut sesuai dengan eksperimen yang terjadi dimana Cu(II) memiliki kemampuan mencapai kesetimbangan lebih cepat dibandingkan Ni(II).

Tabel 1. Parameter kinetika adsorpsi ion logam Cu(II) dan Ni(II) pada membran PSS-Kitosan

Ion logam	Model Lagergren			Model McKay dan Ho		
	k	q_{maks}	R^2	k	q_{maks}	R^2
Cu(II)	0,065	0,130	0,597	0,480	0,607	0,998
Ni(II)	0,053	0,232	0,478	0,423	0,439	0,996

Isoterm adsorpsi

Pengujian pengaruh konsentrasi adsorbat terhadap kapasitas adsorpsi dilakukan sebagai salah satu metode optimasi proses adsorpsi yaitu untuk mengetahui konsentrasi adsorbat optimum. Variasi konsentrasi awal ion logam Cu(II) dan Ni(II) yang diuji adalah 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, dan 100 mg L^{-1} . Proses adsorpsi dilakukan pada pH 5 dengan waktu kontak optimum 45 menit untuk logam Cu(II), dan 60 menit untuk logam Ni(II). Pengaruh konsentrasi awal adsorbat terhadap kapasitas adsorpsi ion logam Cu(II) dan Ni(II) ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh variasi konsentrasi awal terhadap kapasitas adsorpsi (q) dan % adsorpsi pada (a) logam Cu(II), (b) logam Ni(II)

Berdasarkan data yang ditampilkan pada Gambar 5 dapat diketahui bahwa konsentrasi awal adsorbat mempengaruhi kapasitas adsorpsi ion logam Cu(II) maupun Ni(II) pada membran. Nilai kapasitas adsorpsi kedua logam meningkat seiring kenaikan konsentrasi awal logam atau kapasitas adsorpsi lebih tinggi pada konsentrasi awal logam berat yang lebih besar. Hal ini dapat dijelaskan oleh adanya *driving force* lebih tinggi untuk perpindahan massa dengan peningkatan konsentrasi awal [19] Kapasitas adsorpsi terbesar pada membran terjadi pada variasi konsentrasi awal Cu(II) dan Ni(II) 100 mg L⁻¹ dengan nilai kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 0,805 mmol g⁻¹ untuk logam Cu(II) dan 0,741 mmol g⁻¹ untuk logam Ni(II). Semakin banyak jumlah ion logam pada larutan meningkatkan peluang interaksi antara ion logam dengan situs aktif pada adsorben, dengan meningkatnya interaksi adsorbat dengan situs aktif pada adsorben maka kemampuan membran dalam menyerap logam akan meningkat.

Pola kenaikan tersebut biasanya mengindikasikan proses adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) ini mengikuti pola model isoterm Freundlich, dimana tidak terlihat batas adsorpsi dan kejenuhan adsorben terhadap adsorbat, berbeda dengan model isoterm Langmuir yang biasanya terdapat kenaikan yang landai atau mencapai jenuh pada nilai kapasitas adsorpsinya [20]. Data penentuan nilai parameter isoterm adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Parameter model isoterm Langmuir dan Freundlich untuk logam Cu(II) dan Ni(II)

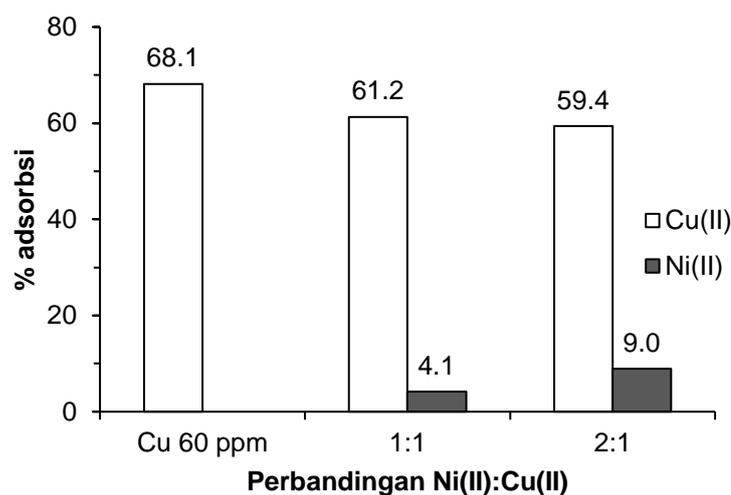
Adsorpsi logam	Model isoterm Langmuir			Model isoterm Freundlich		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	(K_f)	n	R^2
Cu(II)	0,741	0,031	0,3757	0,761	0,981	0,938
Ni(II)	0,805	0,024	0,4927	0,753	0,905	0,955

Isoterm adsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) mengikuti mekanisme isoterm Freundlich dengan berasumsi bahwa gugus aktif pada adsorben dalam menyerap logam adalah heterogen. Hal tersebut terlihat dari nilai R^2 linieritas yang semakin mendekati satu. Dari tabel 2 juga dapat teramati nilai K_f dan nilai n untuk logam Cu(II) lebih besar dibandingkan logam Ni(II). Semakin tinggi nilai n , semakin tinggi afinitas dan heterogenitas situs adsorben, sementara itu nilai K_f rendah menunjukkan adsorpsi yang tidak baik [21].

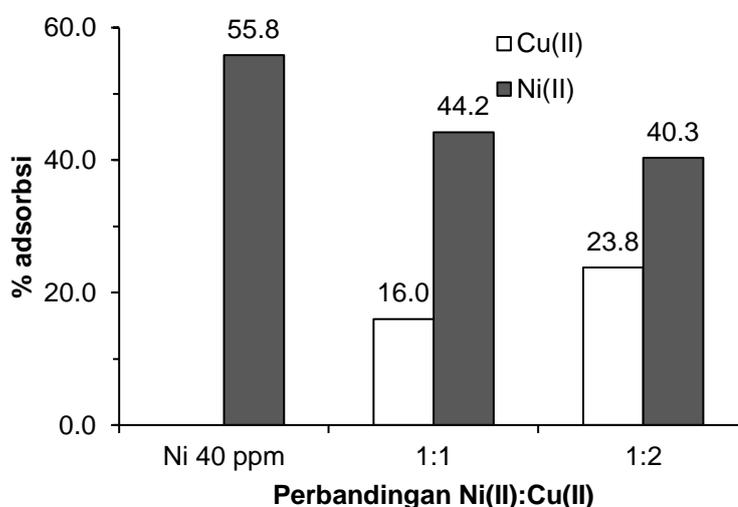
Selektivitas adsorpsi Ni(II)-Cu(II)

Kapasitas adsorpsi maksimum untuk ion logam akan lebih kecil apabila berada pada larutan *multi* logam, dimana hal tersebut jelas mengindikasikan bahwa telah terjadinya efek kompetitif logam satu sama lain [22]. Kemampuan membran PSS-kitosan dalam mengadsorpsi logam juga tergantung pada kestabilan kompleks yang terjadi antara gugus aktif terhadap Ni(II) dan gugus aktif terhadap Cu(II). Stabilitas kompleks berdasarkan deret Irving Williams tersusun dengan urutan sebagai berikut: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ [23]. Urutan tersebut sesuai dengan eksperimen yang diperoleh bahwa logam Cu(II) memiliki kompleks yang lebih stabil dibandingkan logam Ni(II), sehingga afinitas gugus aktif membran PSS-kitosan akan cenderung mengadsorpsi logam Cu(II).

Perbedaan dalam stabilitas kompleks logam transisi mungkin disebabkan oleh beberapa alasan, salah satunya adalah ukuran ion logam terhidrasi dan konstanta hidrolisis [24]. Afinitas membran PSS-kitosan terhadap logam Cu(II) yang besar juga teramati pada proses adsorpsi selektif Cu(II) dan Ni(II) pada kondisi optimum Ni(II) dan kondisi optimum Cu(II) yang dapat diamati pada Gambar 6, terlihat bahwa keberadaan logam Cu(II) pada adsorpsi logam Ni(II) cukup mengganggu atau bersifat kompetitor, yang ditandai dengan persentase adsorpsi yang menurun dari 55,8 % menjadi 44,2 % meskipun dengan perbandingan Ni(II):Cu(II)=1:1, dan teramati lebih mengganggu pada perbandingan Ni(II):Cu(II)=1:2 menjadi 40,3 %, hal tersebut juga ditandai dengan munculnya logam Cu(II) yang ikut teradsorpsi dengan persentase yang lebih besar.



(a)



(b)

Gambar 6. Pengaruh logam Cu(II) dan Ni(II) (a) pada adsorpsi logam pada kondisi optimum logam Cu(II), (b) dan pada kondisi optimum logam Ni(II).

Pada kondisi optimum Cu(II) terlihat bahwa ion logam Ni(II) tidak memberikan pengaruh yang besar terhadap kemampuan adsorpsi logam Cu(II) hingga perbandingan Ni(II):Cu(II)=1:1, dan mulai memberikan pengaruhnya pada perbandingan 2:1. Dalam teori HSAB, ion logam Cu(II) dan Ni(II) digolongkan dalam satu golongan yang sama yakni asam menengah (*borderline*), sementara gugus aktif yang terdapat pada membran PSS-kitosan adalah $(-SO_3^-)$ dan $-NH_2$ yang berdasarkan konsep HSAB merupakan golongan basa keras. Bila dilihat dari sifatnya, Cu(II) dan Ni(II) memiliki peluang yang sama untuk dapat berikatan dengan gugus aktif yang dimiliki membran PSS-kitosan. Dari tinjauan ini, adanya Ni(II) akan cukup mengganggu proses adsorpsi ion Cu(II).

Studi desorpsi sekuensial

Prediksi mekanisme adsorpsi yang terjadi pada membran PSS-kitosan terhadap logam Cu(II) dan Ni(II) di lakukan dengan cara melakukan studi desorpsi sekuensial pada membran yang telah mengadsorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Bedasarkan tabel tersebut terlihat bahwa persentase desorpsi terbesar terdapat pada larutan pendesorpt Na_2EDTA , diikuti oleh HNO_3 , KNO_3 , dan terakhir akuabides.

Tabel 3. Persentase desorpsi logam Cu(II) dan Ni(II) berdasarkan larutan pendesorpt yang digunakan

Desorpsi logam	Pelarut	C_o (mg/L)	C_{desorp} (mg/L)	% desorpsi
Cu 60 ppm	Akubides	21,31	2,34	10,9
	KNO_3 0,1 M	15,95	1,36	8,5
	HNO_3 5×10^{-3} M	24,26	3,61	14,8
	Na_2EDTA 1×10^{-3} M	19,93	19,10	61,3
Ni 40 ppm	Akubides	35,62	0,98	2,7
	KNO_3 0,1 M	32,77	0,12	0,4
	HNO_3 5×10^{-3} M	21,04	1,98	9,4
	Na_2EDTA 1×10^{-3} M	31,39	7,83	24,9

Penjabaran di atas dijadikan sebagai dasar prediksi mekanisme adsorpsi yang terjadi pada membran PSS-kitosan terhadap logam Cu(II) dan Ni(II) bahwa interaksi yang terjadi antara ion logam Cu(II) dan Ni(II) dengan membran PSS-kitosan didominasi oleh mekanisme pembentukan kompleks, mekanisme pembentukan ikatan hidrogen, serta interaksi elektrostatik antara Cu(II) dan Ni(II) dan sulfonat ($-\text{SO}_3^-$). Mekanisme pembentukan kompleks yang mendominasi dapat didasarkan dengan interaksi berupa kelat yang terbentuk antara kitosan terhadap ion logam transisi seperti Cu(II) dan Ni(II) yang terjadi pada gugus aktif $-\text{NH}_2$. Kelat pada kitosan kemungkinan besar dapat terjadi antara 4 gugus $-\text{NH}_2$ terhadap ion logam [25]. Begitupula dengan sulfonat yang dapat juga membentuk kompleks kelat, dimana sulfonat berikatan dengan logam tanpa menghilangkan ligan yang sudah ada (*outer sphere complex*), atau menggantikan salah satu ligan H_2O seperti (*inner sphere complex*)[26].

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa Komposisi membran PSS-kitosan 60:40 menghasilkan kemampuan adsorpsi yang lebih baik dibandingkan dengan komposisi 50:50 dan 40:60 pada logam Cu(II) dan Ni(II) yaitu mampu mengadsorpsi berturut-turut $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$, dan $0,37 \text{ mmol g}^{-1}$. Kapasitas adsorpsi logam Cu(II) pada membran PSS-kitosan lebih tinggi dibandingkan logam Ni(II) pada studi keseluruhan studi adsorpsi. Adsorpsi Cu (II) dan Ni(II) dengan membran PSS-kitosan berlangsung optimum pada pH 5, pola kinetika mengikuti pola kinetika orde kedua semu atau model McKay dan Ho dengan tetapan laju reaksi (k) sebesar $0,480 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ untuk logam Cu(II) dan sebesar $0,423 \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ untuk logam Ni(II), serta mengikuti model isoterm Freundlich. Interaksi antara ion logam Cu(II) dan Ni(II) dengan membran PSS-kitosan didominasi oleh interaksi pembentukan kompleks, interaksi pembentukan ikatan hidrogen dan interaksi pemerangkapan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Bekri-Abbes, I., Bayouhd, S., and Baklouti, M., 2008, The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic, . *Desalination* 222, 81–86.

2. Memon, S.Q., Bhangar, M.I., Hasany, S.M., and Khuhawar, M.Y. , 2006, Sorption behavior of impregnated Styrofoam for the removal of Cd(II) ions, . *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 279, 142–148. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775706000082> [Accessed February 6, 2018].
3. Bortoleto, G.G., Macarowscha, G.T., and Cadore, S. , 2004, Determination of cadmium by flame-atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with cupferron, . *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 313–317.
4. Mahmoud, M.E., Abdou, A.E.H., and Ahmed, S.B. , 2016, Conversion of Waste Styrofoam into Engineered Adsorbents for Efficient Removal of Cadmium, Lead and Mercury from Water, . *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 819–827.
5. Ghaee, A., Shariaty-Niassar, M., Barzin, J., and Zarghan, A. , 2012, Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study, . *Appl. Surf. Sci.* 258, 7732–7743. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.131>.
6. Abu-Saied, M.A., Wycisk, R., Abbassy, M.M., El-Naim, G.A., El-Demerdash, F., Youssef, M.E., Bassuony, H., and Pintauro, P.N. , 2017, Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solutions—Fabrication and sorption studies, . *Carbohydr. Polym.* 165, 149–158. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.039>.
7. Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., and Gurny, R. , 2004, Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications, . *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57, 35–52.
8. Morris, G.A., Castile, J., Smith, A., Adams, G.G., and Harding, S.E. , 2009, Macromolecular conformation of chitosan in dilute solution: A new global hydrodynamic approach, . *Carbohydr. Polym.* 76, 616–621. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.11.025>.
9. Hamman, J.H. , 2010, Chitosan based polyelectrolyte complexes as potential carrier materials in drug delivery systems, . *Mar. Drugs* 8, 1305–1322.
10. Febryani, M. , 2008, Sintesis Membran Polistiren dan Polyblend-nya dengan Kitosan untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar (Fuel Cell), . *Skripsi Institut T, Bandung*.
11. Aravind, U.K., Mathew, J., and Aravindakumar, C.T. , 2007, Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane, . *J. Memb. Sci.* 299, 146–155.
12. Chen, L.H., Chan, C.C., Menon, R., Balamurali, P., Wong, W.C., Ang, X.M., Hu, P.B., Shaillender, M., Neu, B., Zu, P., *et al.* , 2013, Sensors and Actuators B: Chemical Fabry – Perot fiber-optic immunosensor based on suspended layer-by-layer (chitosan / polystyrene sulfonate) membrane, . 188, 185–192.
13. Gierszewska-Druzyńska, M., Ostrowska-Czubenko, J., and Kwiatkowska, A. , 2013, Effect of ionic crosslinking on density of hydrogel chitosan membranes, .

- Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* 18, 49–58.
14. Ngah, W.S.W., and Fatinathan, S. , 2010, Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies, . *J. Environ. Sci.* 22, 338–346. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60113-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60113-3).
 15. Chen, L.H., Ang, X.M., Chan, C.C., Shaillender, M., Neu, B., Wong, W.C., Zu, P., and Leong, K.C. , 2012, Layer-by-layer (chitosan/polystyrene sulfonate) membrane-based fabry-perot interferometric fiber optic biosensor, . *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 18, 1457–1464.
 16. Al-Sabagh, A.M., Moustafa, Y.M., Hamdy, A., Killa, H.M., Ghanem, R.T.M., and Morsi, R.E. , 2017, Preparation and characterization of sulfonated polystyrene/magnetite nanocomposites for organic dye adsorption, . *Egypt. J. Pet.* Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1110062117300600>.
 17. Akpomie, K.G., Dawodu, F.A., and Adebowale, K.O. , 2015, Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential, . *Alexandria Eng. J.* 54, No. 3, 757–767.
 18. Rathod, V., Pansare, H., Bhalerao, S.A., and Maind, S.D. , 2015, Adsorption and Desorption Studies of Cadmium (II) ions from aqueous solutions onto Tur pod (Cajanus cajan), . *Int. J. Adv. Chem. Res* 4, No. 5, 30–38.
 19. Aydin, H., Bulut, Y., and C., Y. , 2008, Removal of Copper (II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Low-cost Adsorbent, . *J. Environ. Manag.* 87, 37.
 20. Arshadi, M., Amiri, M.J., and Mousavi, S. , 2014, Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash, (Elsevier) Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.001>.
 21. Nasef, M.M., Hamdani, S., Ujang, Z., and Dahlan, K.Z.M. , 2010, Removal of Metal Ions from Aquous Solutions Using Crosslinked Polyethylene-g-polystyrene Sulfonic Acid Adsorbent Prepared by Radiation Grafting, . *J. Chil. Chem. Soc* 55, 421–427.
 22. Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., and Ouddane, B. , 2016, Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones, . *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 15801–15806.
 23. Chem, T.J. , 2000, Adsorption of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon and Comparison of Percent Adsorption Results of Activated Carbon with those of Some Other Adsorbents, . *Turkish J. Chem.* 24, 291–297.
 24. Moreno, J.C., Gómez, R., and Giraldo, L. , 2010, Removal of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater using cow bone charcoal, . *Materials (Basel).* 3, 452–466.
 25. Guibal, E. , 2003, Interaction of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbent: a Review, . *J. Seppur* 38, 43–47.

26. Winter, M.J. , 2015, d-Block Chemistry, 2nd ed. (United Kingdom: Oxford University Press).