



Adsorpsi Ion Ni(II) Menggunakan *Crosslink* Kitosan Tripolifosfat

Adsorption of Ni (II) Ions Using Crosslink of Chitosan Tripolyphosphate

Mardiyah Kurniasih*, Kapti Riyani, Tien Setyaningtyas, Ira Sufyana

Jurusan Kimia, Universitas Jendral Soedirman, Jl. Dr. Soeparno Kampus UNSOED Karangwangkal,
Purwokerto, Jawa Tengah 53123

*E-mail: m_kurniasih@yahoo.com

Terima draft: 2 September 2018; Terima draft revisi: 26 Oktober 2018; Disetujui: 19 November 2018

Abstrak

Kitosan adalah polisakarida alami. Kitosan memiliki gugus amino dan hidroksi sehingga memungkinkan untuk memodifikasi kitosan secara kimia. Modifikasi kitosan dengan agen *crosslinker* dapat meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Tripolifosfat merupakan agen *crosslinker* yang non toksik. Kitosan bersifat polikationik dan tripolifosfat bersifat polianionik sehingga dapat berinteraksi membentuk *crosslink* kitosan tripolifosfat. Tujuan dari penelitian ini yaitu mensintesis *crosslink* kitosan tripolifosfat dan studi adsorpsi ion Ni(II). Kitosan diperoleh dari deasetilasi kitin. *Crosslink* kitosan tripolifosfat disintesis dengan mereaksikan larutan kitosan dan larutan sodium tripolifosfat pH 3. Studi adsorpsi ion Ni(II) menggunakan *crosslink* kitosan tripolifosfat dilakukan pada variasi pH, waktu kontak dan perbandingan adsorben dan adsorbat. Variasi perbandingan adsorben dan adsorbat pada larutan Ni(II) digunakan untuk kajian adsorpsi isothermal. Hasil analisis menggunakan FTIR menunjukkan serapan pada daerah bilangan gelombang 1535,34 cm^{-1} yang menandakan adanya interaksi ion ammonium dan ion fosfat. Pada pH 10, waktu kontak 80 menit, suhu 28 °C dan perbandingan *crosslink* kitosan tripolifosfat : larutan Ni (II) 100 ppm sebesar 1:200 (g/mL), *crosslink* kitosan tripolifosfat dapat menurunkan ion Ni(II) sebanyak 50,536 % dengan kapasitas adsorpsi 8,205 mg/g dan mengikuti pola adsorpsi isothermal Freundlich.

Kata kunci: adsorpsi, *crosslink* kitosan tripolifosfat, ion Ni(II), kapasitas adsorpsi

Abstract

Chitosan is a natural polysaccharide. Chitosan has amino and hydroxy groups, so it is possible to modify chitosan chemically. Modification of chitosan with crosslinker agents can increase its adsorption capacity. Tripolyphosphate is a non-toxic crosslinker agent. Chitosan is polycationic, and tripolyphosphate is polyanionic so it can interact to form crosslink chitosan tripolyphosphate. The purpose of this study is to synthesize crosslink chitosan tripolyphosphate and adsorption studies of Ni (II) ions. Chitosan obtained from chitin deacetylation. Crosslink chitosan tripolyphosphate was synthesized by reacting chitosan solution and sodium tripolyphosphate solution at pH 3. The study adsorption of Ni (II) ion using chitosan tripolyphosphate crosslink was carried out on pH, contact time and comparison of adsorbent and adsorbate variations. Variations in adsorbent and adsorbate ratio in Ni (II) solution used for adsorption isothermal studies. The results of the analysis using FTIR showed absorption in the wave number area of 1535.34 cm^{-1} which indicates the interaction of ammonium and phosphate ions. At pH 10, contact time was 80 minutes, the temperature was 28 oC and crosslink ratio of chitosan tripolyphosphate: Ni (II) 100 ppm solution was 1: 200 (g / mL), chitosan tripolyphosphate crosslink can reduce Ni (II) ions by 50.536% with adsorption capacity of 8.205 mg / g, and follow Freundlich adsorption isothermal pattern.

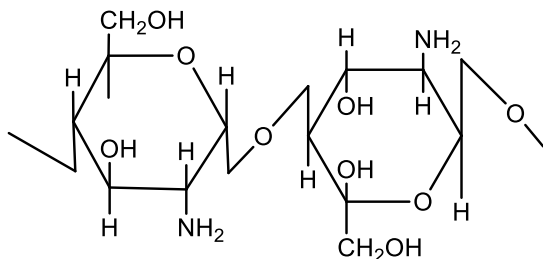
Keywords: adsorpsi, *crosslink* chitosan tripolyphosphate, Ni(II) ions, adsorption capacity

1. Pendahuluan

Kitin merupakan polimer yang memiliki kelimpahan sangat banyak setelah selulosa. Kitosan disebut juga poli (2-amino-2-dioksi- β -D-Glukosa) merupakan derivat dari kitin yang terdiri atas satuan-satuan glukosamine yang terpolimerisasi oleh rantai β -1,4-glikosidik menggunakan basa kuat (Bhatnagar, Sillanpaa, 2009). Kitosan merupakan bioadsorben yang efisien yang dapat dimanfaatkan dalam pengelolaan lingkungan

(Patrulea dkk., 2013). Ditinjau dari strukturnya, kitosan memiliki gugus amino dan hidroksil. Gugus-gugus tersebut menyebabkan kitosan mempunyai reaktivitas yang tinggi dan memberikan sifat-sifat fungsional yang penting terhadap kitosan yang dapat dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi (Bobu dkk., 2011). Struktur kitosan tersaji pada Gambar 1. Kitosan memiliki kelebihan diantaranya; ketersediaan melimpah di alam, sifat biodegradabilitas,

biokompatibilitas, serta modifikasi kimia yang cukup mudah.



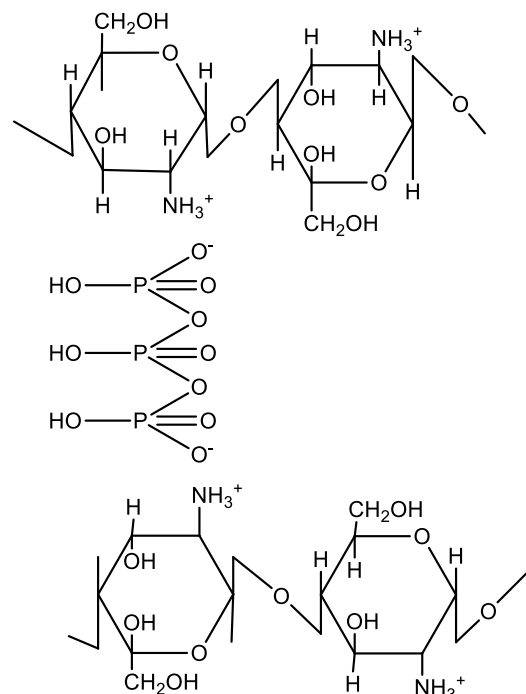
Gambar 1. Struktur kitosan

Derajat deasetilasi merupakan parameter utama yang menentukan sifat-sifat kitosan. Kitosan komersial memiliki derajat deasetilasi yang bervariasi. Menurut Khan dkk. (2002) penentuan nilai derajat deasetilasi kitosan tergantung metode analitik yang digunakan. Beberapa metode kimia (titrasi asam) dan metode instrumen (spektra IR, spektra NMR, spektra UV dan lain-lain) telah digunakan untuk menentukan derajat deasetilasi (Khan dkk., 2002). Penentuan derajat deasetilasi dengan metode kimia operasionalnya relatif sulit dan memakan waktu, sedangkan metode instrumen pada umumnya mahal. Penentuan derajat deasetilasi pada penelitian ini menggunakan spektra IR karena merupakan metode yang mudah didapat, cepat dan dapat menggunakan sampel padat secara langsung.

Modifikasi kitosan dengan beberapa *crosslinker* dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. *Crosslink* kitosan telah banyak dikembangkan untuk menangani masalah limbah cair yang mengandung Ni(II), diantaranya adalah: *beads crosslink* kitosan *epichlorohydrin-clay* yang mampu mengadsorpsi Ni(II) sebesar 32,36 mg/g (Tirtom dkk., 2012), *crosslink* magnetik kitosan-2-Aminopyridine *Glyoxal* mampu mengadsorpsi Ni(II) sebesar 67,35 mg/g (Monier dkk., 2012), *crosslink* kitosan-4-amino-3-hydroxybenzoic acid mampu mengadsorpsi Ni(II) sebesar 96,16 mg/g (Seshaiah dkk., 2012).

Kitosan yang merupakan polikationik dalam medium asam (pKa 6,5). Tripolifosfat merupakan molekul polianionik sehingga dapat berinteraksi dengan kitosan. Penggunaan *crosslink* kitosan tripolifosfat sebagai adsorben dapat mengurangi pencemaran lingkungan karena bersifat *biodegradable* dan non-toksik (Bhumkar, Pokharkar, 2006) sehingga aman digunakan. Struktur *crosslink* kitosan tripolifosfat tersaji pada Gambar 2.

Natrium tripolifosfat merupakan suatu senyawa yang memiliki sifat higroskopis yang berbentuk serbuk atau granul berwarna putih. Tripolifosfat ini memiliki kelarutan yang sangat baik dalam air. Namun, tripolifosfat tidak larut dalam etanol. Tripolifosfat ini dalam nanopartikel berperan sebagai *crosslinker* yang membentuk ikatan silang (*crosslink*) dengan kitosan. Tripolifosfat memiliki sifat sebagai anion multivalen dan hasil nanopartikel yang diperoleh menjadi lebih stabil (Yu-Shin dkk., 2008).



Gambar 2. Struktur *Crosslink* Kitosan Tripolifosfat

Kitosan mengandung gugus amina bebas yang memberikan karakteristik sebagai penukar ion (*ion exchanger*) dan dapat berperan sebagai adsorben terhadap logam berat dalam air limbah. Kitosan telah dimanfaatkan sebagai adsorben polutan logam berat dan zat warna (Kyzas dkk., 2015). Kapasitas adsorpsi yang berasal dari kitosan lebih tinggi dibandingkan karbon aktif, biomassa, limbah padat pertanian, silika, zeolit, dan tanah liat (Crini, Badot, 2008). Hasil penelitian (Yuliusman, Adelina, 2010) menunjukkan kondisi optimum untuk adsorpsi Ni(II) yaitu pada pH 3, perbandingan kitosan dan Ni(II) yaitu 1:100 dan waktu kontak 30 menit.

Sifat polimer kitosan dan variabel formulasi dalam metode gelasi ionik memiliki pengaruh yang besar pada sintesis *crosslink* kitosan tripolifosfat (Al-Nemrawi dkk., 2018). *Crosslink* kitosan tripolifosfat saat ini banyak dikembangkan sebagai adsorben. Menurut

Filipkowska dkk. (2016) kemampuan *crosslink* kitosan tripolifosfat menghilangkan zat warna RB 5 lebih besar dibandingkan *crosslink* kitosan glutaraldehid maupun kitosan tanpa *crosslink*. Pencemaran lingkungan air oleh logam berat dan metalloids adalah salah satu masalah yang berkembang di seluruh dunia (Bhat dkk., 2014). Nikel merupakan salah satu logam berat yg bersifat toksik. Berdasarkan uji pendahuluan pencemar logam berat terbesar pada air lindi di TPA Banyumas adalah Nikel. Diperlukan usaha pengolahan pencemar logam nikel salah satunya dengan *crosslink* kitosan tripolifosfat. Oleh karena itu kondisi optimum untuk adsorpsi Ni(II) oleh *crosslink* kitosan tripolifosfat perlu diteliti. Berdasarkan uraian diatas maka dilakukan sintesis *crosslink* kitosan tripolifosfat dan studi adsorpsinya terhadap ion Ni(II).

2. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari kitin teknis (CV. Chemix Pratama), NaOH (Merck), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Merck), CH_3COOH (Merck), AgNO_3 (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck). Peralatan yang digunakan terdiri dari FTIR (*Fourier Transform Infra-Red Spectrofotometer*) Shimadzu 8201PC, pH meter HI 98107, AAS (*Atomic Adsorption Spectrophotometer*) Perkin elmer 3110.

2.2. Sintesis Kitosan

Prosedur sintesis kitosan mengacu pada penelitian Kurniasih dkk. (2018). Kitin direaksikan dengan NaOH 60% dengan perbandingan 10:1 (mL/g) dan dipanaskan pada suhu 120 °C selama 60 menit. Endapan yang didapat kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Endapan kitosan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C.

2.3. Sintesis *Beads Crosslink* Kitosan Tripolifosfat

Prosedur sintesis *beads crosslink* kitosan tripolifosfat memodifikasi dari penelitian Nkechinyere (2014). Larutan kitosan 5 % dibuat dengan cara melarutkan 0,5 g kitosan dengan asam asetat 1 % dalam labu ukur 10 mL selama 1 hari. Larutan kitosan 5 % diteteskan menggunakan pipet tetes ke larutan sodium tripolifosfat 10 % pH 3. Perbandingan larutan kitosan 5 % dan larutan tripolifosfat 10 % pH 3 yaitu 1:5. *Beads* yang dihasilkan kemudian didiamkan selama 2 jam. *Beads* yang terbentuk disaring dan dicuci

dengan akuades. *Beads crosslink* kitosan tripolifosfat yang diperoleh dikeringkan pada suhu 40 °C. *crosslink* kitosan tripolifosfat hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan FTIR. *Crosslink* kitosan tripolifosfat yang diperoleh dicuci dengan air bebas mineral untuk menghilangkan sisa ion tripolifosfat yang tidak bereaksi. Setelah tidak ada sisa ion tripolifosfat (diketahui dengan uji kualitatif filtrat dengan larutan AgNO_3), endapan hasil sintesis dikeringkan dalam oven dengan temperatur yang tidak terlalu tinggi untuk menghindari rusaknya rantai polimer.

2.4. Adsorpsi Ion Ni(II)

Pembuatan larutan induk Ni(II). Larutan induk Ni(II) 100 ppm dibuat dengan melarutkan 0,495 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam labu ukur 100 mL dengan akuades hingga tanda batas.

Pengaruh pH larutan pada Adsorpsi ion Ni(II). Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 0,1 g *crosslink* kitosan tripolifosfat diinteraksikan dengan 20 mL larutan Ni(II) 100 ppm disertai pengadukan selama 30 menit (Maharani dkk., 2013) dalam variasi pH 2, 3, 5, 7, dan 10. Campuran didekantir dan konsentrasi Ni(II) dalam filtrat ditentukan dengan AAS. Sebagai kontrol, digunakan larutan Ni(II) 100 ppm dengan perlakuan yang sama tanpa penambahan adsorben untuk setiap variasi pH larutan.

Pengaruh Waktu Kontak pada Adsorpsi ion Ni(II). Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 0,1 g *crosslink* kitosan tripolifosfat diinteraksikan dengan 20 mL larutan Ni(II) 100 ppm dalam variasi waktu 40, 60, 80, 100, dan 120 menit dengan pH 10. Campuran didekantir dan konsentrasi Ni(II) dalam filtrat ditentukan dengan AAS. Sebagai kontrol, digunakan satu larutan kontrol yang sama yaitu larutan Ni(II) 100 ppm tanpa penambahan adsorben.

Adsorpsi Isothermal. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. *Crosslink* kitosan tripolifosfat diinteraksikan dengan larutan Ni(II) 100 ppm dalam variasi perbandingan adsorben dan adsorbat sebesar 1:100, 1:150, 1:200, 1:250, dan 1:300 (g:mL) dengan pH 10 dan waktu 80 menit. Campuran didekantir dan konsentrasi Ni(II) dalam filtrat ditentukan dengan AAS. Sebagai kontrol, digunakan satu larutan yang sama yaitu larutan Ni(II) 100 ppm tanpa penambahan adsorben.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Sintesis Kitosan

Deasetilasi kitin bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil yang terkandung pada kitin, sehingga diperoleh kitosan. Melalui proses deasetilasi terjadi pemutusan ikatan gugus asetil sehingga menghasilkan gugus amina ($-\text{NH}_2$). Penggunaan larutan alkali dengan konsentrasi yang tinggi serta suhu tinggi selama proses deasetilasi diperlukan untuk menghasilkan kitosan dengan derajat deasetilasi tinggi (lebih dari 70%) (Aranaz dkk., 2009). Reaksi yang terjadi pada proses deasetilasi dengan NaOH yaitu NaOH akan terurai menjadi ion Na^+ dan OH^- . Ion hidroksil tersebut lalu menyerang karbon karbonil pada kitosan yang bersifat elektropositif. Produk akhir dari reaksi ini berupa kitosan dan garam natrium asetat sebagai hasil samping.

Kitosan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FTIR untuk menghitung nilai DD dari kitosan. Menurut Khan dkk. (2002), nilai DD diperoleh dengan membandingkan A_{1655} dan A_{3450} seperti pada persamaan (1).

$$\text{DD} = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 115 \right] \quad (1)$$

A_{1655} merupakan absorbansi pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1} yang menunjukkan serapan dari gugus amida sebagai ukuran kandungan gugus N-asetil. A_{3450} merupakan absorbansi bilangan gelombang 3450 cm^{-1} yang menunjukkan serapan hidroksil dan digunakan sebagai standar internal. Berdasarkan perhitungan, kitosan hasil sintesis memiliki DD sebesar 84%.

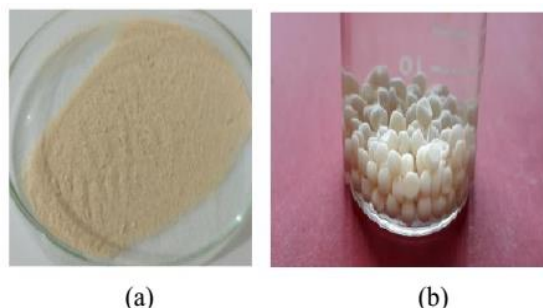
Menurut Majekodunmi dkk. (2017) derajat deasetilasi mempengaruhi kelarutan kitosan. Pada pH tinggi kitosan memiliki kelarutan yang rendah. Pada pH tinggi, kitosan cenderung mengalami pengendapan atau gelasi dan membentuk kompleks poli-ion dengan hidrokoloid anionik yang menghasilkan pembentukan gel. Menurut Abraham dkk. (2018) kelarutan kitosan yang rendah dapat diatasi dengan membuat *crosslink* dengan *crosslinker* seperti glutaraldehid, formaldehida, tripolifosfat, genipin, vanilin dll.

3.2. Crosslink Kitosan Tripolifosfat

Modifikasi kitosan dengan cara *crosslink* menggunakan agen *crosslink* seperti tripolifosfat dapat meningkatkan daya adsorpsinya. *Crosslink* kitosan tripolifosfat dapat terbentuk dari interaksi kitosan

polikationik dengan ion pembawa yang multivalensi seperti tripolifosfat melalui reaksi ionik. Reaksi ionik dipengaruhi oleh pH larutan tripolifosfat yang digunakan (Bhumkar, Pokharkar, 2006). Menurut Sreekumar dkk. (2018) ukuran partikel *crosslink* kitosan tripolifosfat dipengaruhi oleh konsentrasi kitosan dan derajat deasetilasi kitosan.

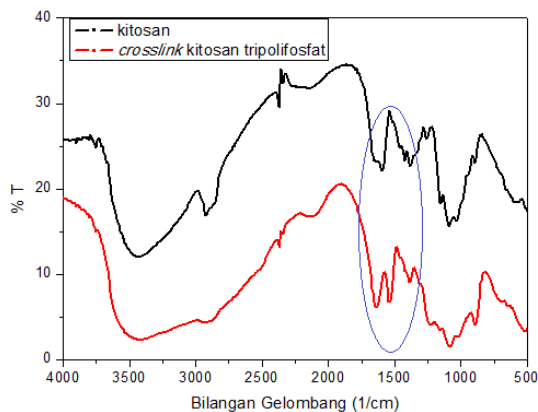
Pada penelitian ini, *crosslink* kitosan tripolifosfat disintesis dengan mereaksikan larutan kitosan dengan larutan tripolifosfat pH 3. Interaksi antara polikationik kitosan dengan ion tripolifosfat akan menghasilkan *crosslink* kitosan tripolifosfat (Kurniasih dkk., 2011). *Crosslink* kitosan tripolifosfat dihasilkan melalui gelasi ionotropik, dengan memanfaatkan transisi sol-gel polimer kitosan dengan adanya agen pengikat silang poli-anionik (Sreekumar dkk., 2018). Ukuran *crosslink* kitosan tripolifosfat meningkat seiring dengan laju pengadukan dan berat molekul kitosan (Al-Nemrawi dkk., 2018). *Crosslink* kitosan tripolifosfat dibuat dalam bentuk *beads* (manik-manik). *Crosslink* kitosan tripolifosfat akan membentuk *beads* ketika larutan kitosan diteteskan ke dalam larutan tripolifosfat pH 3. Mikro atau nano gelasi ionotropik dari kitosan selalu memerlukan injeksi tunggal atau titrasi polianionik ke dalam larutan kitosan pada suhu kamar (Sacco dkk., 2018).



Gambar 3. Serbuk kitosan (a) dan *beads crosslink* kitosan tripolifosfat (b)

Gambar 3 menunjukkan serbuk kitosan dan *beads crosslink* kitosan tripolifosfat hasil sintesis. Kitosan dan *crosslink* kitosan tripolifosfat hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR. Analisis dengan FTIR digunakan untuk mengetahui serapan-serapan karakteristik *crosslink* kitosan tripolifosfat. Spektrum IR dari kitosan dan *crosslink* kitosan yang diperoleh tersaji dalam Gambar 4. Serapan pada daerah bilangan gelombang $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ dan serapan pada daerah $1535,34 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya interaksi antara ion amonium dengan ion fosfat yang berarti telah

terbentuk *crosslink* kitosan tripolifosfat (Bhumkar, Pokharkar, 2006).



Gambar 4. Spektra IR Kitosan dan *Crosslink* Kitosan Trippolifosfat

3.3. Pengaruh pH Larutan Terhadap Adsorpsi ion Ni(II)

Variasi pH dilakukan untuk mengetahui pada pH berapa terjadinya adsorpsi secara maksimal. Variasi pH yang digunakan untuk adsorpsi larutan Ni(II) oleh *crosslink* kitosan tripolifosfat yaitu pH 2, 3, 5, 7, dan 10 pada suhu ruang (28°C). Tabel 1 menunjukkan pengaruh pH dengan kemampuan *crosslink* kitosan tripolifosfat mengadsorpsi ion Ni(II).

Tabel 1. Hubungan pH dengan Adsorpsi ion Ni(II).

pH	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)	Ni(II) teradsorp (%)
2	0,016	1,189
3	0,056	4,372
5	0,067	5,332
7	0,100	9,010
10	9,720	59,929

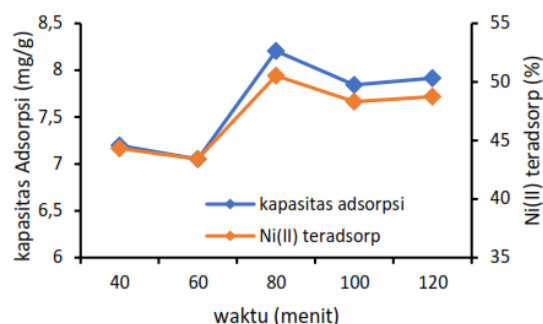
Berdasarkan Tabel 1 adsorpsi optimum ion Ni(II) menggunakan *crosslink* kitosan tripolifosfat terjadi pada pH 10, dimana terjadi penurunan kadar Ni(II) sebesar 59,929 % dan kapasitas adsorpsi 9,72 mg/g. Besarnya penurunan kadar Ni(II) ini lebih besar dibandingkan penurunan Ni(II) dengan asam oksalat. Menurut Bhat dkk. (2014) asam oksalat mampu menurunkan kadar Ni(II) sebesar 41,3%.

Proses adsorpsi ini terjadi karena ada interaksi antara Ni^{2+} dengan permukaan adsorben *crosslink* kitosan tripolifosfat. Pada pH yang lebih tinggi permukaan adsorben lebih banyak yang bereaksi pada OH^- , karena semakin basa maka semakin banyak muatan negatifnya. Ni^{2+} akan lebih terserap pada adsorben. Pada pH yang lebih rendah

permukaan adsorben lebih banyak yang bereaksi pada H^+ , karena semakin asam maka semakin banyak muatan positifnya sehingga menghambat proses adsorpsi Ni^{2+} (Ngah dkk., 2011).

3.4. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi ion Ni(II)

Tahapan selanjutnya dalam studi adsorpsi adalah variasi waktu. Variasi waktu yang digunakan untuk adsorpsi ion Ni(II) menggunakan *crosslink* kitosan tripolifosfat adalah 40, 60, 80, 100, dan 120 menit pada suhu ruang (28°C) pada kondisi pH 10. Gambar 5 menunjukkan pengaruh waktu kontak terhadap kemampuan *crosslink* kitosan tripolifosfat mengadsorpsi ion Ni(II).



Gambar 5. Pengaruh waktu kontak terhadap kemampuan *crosslink* kitosan tripolifosfat mengadsorpsi ion Ni(II).

Berdasarkan Gambar 5 adsorpsi optimum ion Ni(II) menggunakan *crosslink* kitosan Trippolifosfat terjadi pada waktu kontak 80 menit, dimana terjadi penurunan kadar Ni(II) sebesar 50,536 % dan kapasitas adsorpsi 8,205 mg/g. Penurunan kemampuan adsorpsi setelah 80 menit dimungkinkan karena situs aktif permukaan *crosslink* kitosan tripolifosfat telah berada dalam kondisi jenuh oleh ion logam nikel sehingga tidak dapat menyerap logam nikel kembali (Yuliusman dan Adelina, 2010).

3.5. Adsorpsi Isotermal

Adsorpsi isotermal adalah gambaran keadaan kesetimbangan yang menyebabkan tidak adanya perubahan dalam konsentrasi adsorbat pada permukaan adsorben. Adsorpsi isotermal diperoleh dengan memetakan distribusi kesetimbangan adsorbat pada temperatur tetap dalam fase cair dan padat (Tanasale dkk., 2012). Adsorpsi isotermal ini dilakukan pada kondisi pH dan waktu optimum yaitu pada pH 10 dan waktu 80 menit diinteraksikan dengan perbandingan *crosslink* kitosan tripolifosfat dan Ni(II) yaitu

1:150; 1:200; 1:250; 1:300; 1:350 (g/mL) pada suhu 28°C.

Kesetimbangan adsorpsi ion Ni(II) dikaji dengan menggunakan model adsorpsi isothermal Langmuir dan Freundlich. Penentuan jenis adsorpsi dilakukan dengan membandingkan koefisien determinasi (R^2). Persamaan (1) untuk isothermal Langmuir (Muslim dkk., 2017)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1)$$

Sedangkan persamaan (2) untuk isotherm Freundlich (Muslim dkk., 2017)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Keterangan:

C_e = konsentrasi Ni(II) pada kesetimbangan (mg/L)

q_e = jumlah zat teradsorpsi tiap gram adsorben (mg/g)

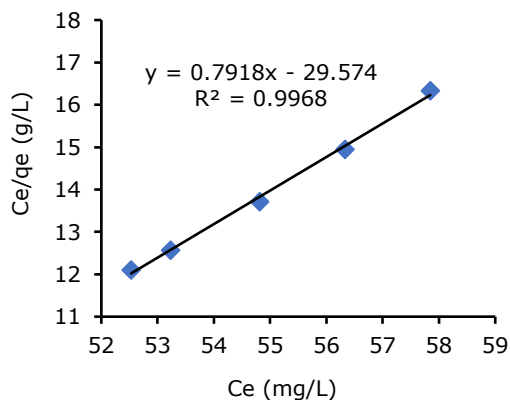
q_m = kapasitas adsorpsi Langmuir (mg/g)

K_L = konstanta adsorpsi Langmuir (mol/g)

K_F = kapasitas adsorpsi Freundlich (mol/g)

n = konstanta

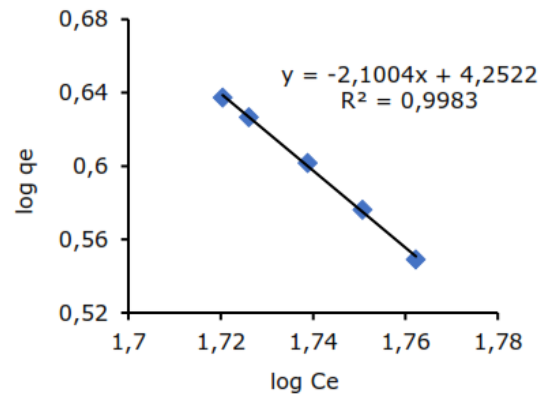
Penentuan isothermal Langmuir dilakukan dengan cara membuat kurva hubungan antara C_e dengan C_e/q_e ditunjukkan pada Gambar 6 sedangkan untuk penentuan isothermal Freundlich dilakukan dengan cara membuat kurva hubungan antara $\log C_e$ dengan $\log q_e$ ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 6. Kurva Adsorpsi Isothermal Langmuir

Perbandingan data perhitungan parameter adsorpsi ion Ni(II) menggunakan *crosslink* kitosan tripolifosfat hasil penelitian menggunakan model isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich ditunjukkan melalui Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2, model adsorpsi isothermal Freundlich memberikan nilai koefisien determinasi (R^2) lebih besar yaitu

0,9983 dibandingkan model adsorpsi isothermal Langmuir.



Gambar 7. Kurva Adsorpsi Isothermal Freundlich

Tabel 2. Parameter Isotherm Langmuir dan Freundlich untuk Adsorpsi ion Ni(II) menggunakan *Crosslink* Kitosan Tripolifosfat

Parameter	Langmuir	Freundlich
a	-29,574	4,2522
b	0,7918	-2,1004
R^2	0,9968	0,9983
E (kJ/mol)	-9060	18,752

Berdasarkan persamaan (1) untuk isothermal Langmuir diperoleh konstanta Langmuir (K_L) sebesar 0,02677. Berdasarkan persamaan (2) untuk isothermal Freundlich diperoleh konstanta Freundlich (K_F) sebesar 1796. Energi Adsorpsi dihitung berdasarkan persamaan (3).

$$E = RT \ln K \quad (3)$$

Hasil perhitungan energi total adsorpsi isotherm freundlich didapat 18,752 kJ/mol. Energi adsorpsi dapat digunakan untuk memperkirakan proses adsorpsi yang berlangsung secara fisika atau kimia. Menurut Adamson (1990) batas adsorpsi kimia yaitu 20 kJ/mol. sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi adsorpsi ion Ni(II) oleh *crosslink* kitosan tripolifosfat mengikuti model adsorpsi isothermal Freundlich. Model persamaan Freundlich menggambarkan terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (multilayer) dan mempunyai permukaan yang bersifat heterogen. Hal ini berarti adsorpsi nikel oleh *crosslink* kitosan tripolifosfat terjadi pada permukaan yang heterogen sehingga tidak terbatas hanya pada pembentukan lapisan tunggal (monolayer) (Handayani dkk., 2009). Model ini mengasumsikan bahwa ketika konsentrasi adsorbat meningkat, konsentrasi

adsorbat pada permukaan adsorben juga meningkat (Vijayakumar dkk., 2011).

4. Kesimpulan

Crosslink kitosan tripolifosfat merupakan *crosslink* kitosan yang dihasilkan melalui gelasi ionotropic. *Beads crosslink* kitosan tripolifosfat diperoleh dengan meneteskan larutan tripolifosfat ke dalam larutan kitosan pada suhu kamar. pH larutan tripolifosfat sangat mempengaruhi karakteristik *crosslink* kitosan tripolifosfat. Pada penelitian ini digunakan larutan tripolifosfat pH 3. *Crosslink* kitosan tripolifosfat mampu mengadsorpsi ion Ni(II) sebanyak 50,536 % dengan kapasitas adsorpsi 8,205 mg/g dan mengikuti pola adsorpsi isothermal Freundlich.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih kepada LPPM UNSOED yang telah membiayai penelitian ini dalam hibah Riset Peningkatan Kompetensi tahun anggaran 2018 dengan nomor kontrak 2363/UN23.14/PN/2018.

Daftar Pustaka

- Abraham S., Rajamanickam D., Srinivasan B. (2018) Preparation, Characterization and Cross-linking of Chitosan by Microwave Assisted Synthesis, *Science International*, 6 (1), 18-30.
- Adamson, A.W. (1990). *Physical Chemistry of Surface*, 4th ed., Jhon Wiley and Son, New York.
- Al-Nemrawi N. K., Alsharif S. S. M., Dave R. H., (2018) Preparation Of Chitosan-Tpp Nanoparticles: The Influence Of Chitosan Polymeric Properties And Formulation Variables, *International Journal of Applied Pharmaceutics*, 10 (5), 60-65.
- Aranaz I., Mengibar M., Harris R., Paños I., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heras Á., (2009) Functional Characterization of Chitin and Chitosan, *Current Chemical Biology*, 3, 203-230.
- Bhat M. A., Mukhtar F., Chisti H., Shah S. A., (2014), Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water by Using Oxalic Acid: An Alternative Method, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 3 (3), 61-64.
- Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. (2009) Application of Chitosan-derivatives for the Detoxification of Water and Wastewater-A short review. *Advances in Colloids and interface Science*, 26-38.
- Bhumkar D.R, Pokharkar, V. (2006) Studies on Effect of pH on CrossLinking of Chitosan with Sodium Tripolyphosphate. *American Association of Pharmaceutical Scientists*, 7(2). Article 50.
- Bobu, E., Nicu R., Lupei M., Ciolacu, F.L., Desbrieres, J., (2011) Synthesis and Characterization of N-Alkyl Chitosan for Papermaking Applications. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(9-10), 619-625.
- Crini, G., Badot, P. (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- Filipkowska U., Kuczajowska-Zadrozna M., Jóźwiak T., Szymczyk P., Nierobisz M., (2016) Impact of Chitosan Cross-Linking on RB 5 Dye Adsorption Efficiency, *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, XXI.
- Handayani, M., Sulistiyono, E. (2009). Uji Persamaan Langmuir dan Freundlich Pada Penyerapan Limbah Chrom (VI) oleh Zeolit. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir PTNBR – BATAN*, 130-136.
- Khan, T.A., Peh K.K., Ch'ng H.S., (2002) Reporting Degree of Deacetylation, Values of Chitosan: The Influence of Analytical Methods, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5 (3): 205-212
- Kurniasih, M., Aprilia N.H., Kartika, I. (2011) Sintesis dan Karakterisasi Crosslink Kitosan dengan Tripolifosfat pH 3. *Molekul*, 6 (1), 19-24.
- Kurniasih M., Purwati, Dewi R.S., (2018) Toxicity tests, antioxidant activity, and antimicrobial activity of chitosan, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 349, 012037.
- Kyzas G. Z. and Bikiaris D. N., (2015), Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review, *Marine Drugs*, 13, 312-337
- Maharani, M., Farda, E., Kartika, D. (2013). Penentuan pH Optimum dan Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Ni (II) oleh Komposit Kitosan-Alumina. *UNESA Journal of*

Chemistry, 2 (1), 19-23.

- Majekodunmi S.O., Olorunsola E.O., Uzoaganobi C.C., (2017) Comparative Physicochemical Characterization of Chitosan from Shells of Two Bivalved Mollusks from Two Different Continents, *American Journal of Polymer Science*, 7 (1), 15-22.
- Monier, M., Ayad, D. M., Latif, A., (2012) Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) Ions by Cross-linked Magnetic Chitosan-2-aminopyridine Glyoxal Schiff's base. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 94, 250-258.
- Muslim, A., Aprilia, S., Suha, T. A., Fitri, Z., (2017) Adsorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Areca Catechu Shell: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Journal of the Korean Chemical Society*, 61 (3), 89-96.
- Nkechinyere, E. I. (2014). Preparation and Characterization of Porous Chitosan Tripolyphosphate Gel Bead. *Thesis*. North Cyprus: Eastern Mediterranean University.
- Patrulea, V., Negrulescu, A., Mincea, M. M., Pitulice, L. D., Bizerea Spiridon, O., Ostafe, V (2013). Optimization of the Removal of Copper(II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. *Biomedical Research*, 8 (1), 1147-1165.
- Sacco P., Furlani F., de Marzo G., Marsich E., Paoletti S. and Donati I., (2018), Concepts for Developing Physical Gels of Chitosan and of Chitosan Derivatives, *Gels*, 4, 67.
- Sreekumar S., Goycoolea F. M., Moerschbacher B. M., Rivera-Rodriguez G. R., (2018), Parameters influencing the size of chitosan-TPP nano- and microparticles, *Scientific Reports*, 8(1), 1-11.
- Seshaiah, K., Harinatha, Y., Suneetha, Y., Naika, B. R., Wang, M.-C. (2012). Preparation of New Sorbent by Functionalization of Cross Linked Chitosan with 4-amino-3-hydroxybenzoic Acid and Its Application for Solid Phase Extraction of Ni(II) and Pb(II) from Environmental Samples and Determination by AAS. *International Journal of Applied Science and Engineering*, 10 (4), 307-317.
- Tanasale, M. F., Killay, A., Laratmase, M. S. (2012). Kitosan dari Limbah Kulit Kepiting Rajungan (*Portunus sanguinolentus* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Biru Metilena. *Jurnal Natur Indonesia*, 14 (2), 165-171.
- Tirtom, V.N., Dinger, A., Becerik, S., Aydemir, T., Çelik, A. (2012) Comparative Adsorption of Ni(II) and Cd(II) Ions on Epichlorohydrin Crosslinked Chitosan-Clay Composite Beads in Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 197, 379-386.
- Vijayakumar, G., Tamilarasan, R., Dharmendirakumar, M., (2011) Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies on the Removal of Basic Dye Rhodamine-B from Aqueous Solution by the Use of Natural Adsorbent Perlite. *Journal of Material and Environmental Science*, 3 (1), 157-170.
- Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Hanafiah, M.A.K.M., (2011) Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83 (4), 1446-1456.
- Yuliusman, Y., Adelina, A., (2010) Pemanfaatan Ktosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO₄. *Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses* 2010, C-27-1-C-27-7.
- Yu-Shin, L., Kiran, S., Kurt, M.L., Jyuhn, H.J., Long, F., Han, Y., Hsing, W.S. (2008). Multi-ion-crosslinked Nanoparticles with pH-responsive Characteristic for Oral Delivery of Protein Drugs. *Journal of Controlled Release*. 132, 141-149.