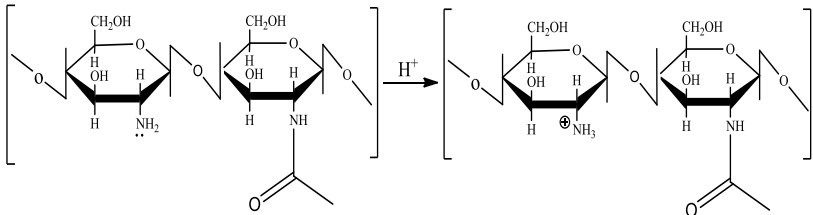


## BAB IV HASIL dan PEMBAHASAN

### 4.1 Adsorben Kitosan-Silika

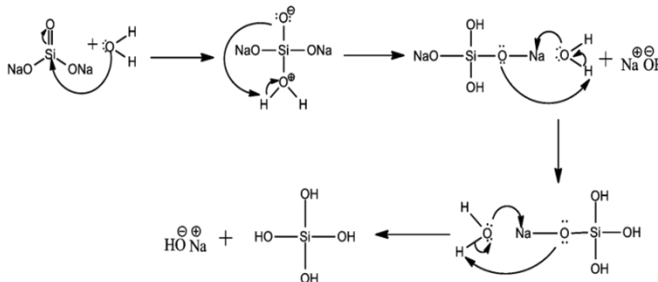
Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida [44]. Adsorben kitosan-silika ini dibuat dengan cara mencampurkan 80 mL larutan kitosan dan 100 mL larutan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  6% (v/v) dengan tujuan untuk menghasilkan gel dengan pH 6 dan massanya sebesar 2,89 g.

Pembuatan adsorben kitosan-silika yang pertama dengan mereaksikan kitosan dengan asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) yang akan mengalami protonasi karena adanya gugus amina yang menyebabkan kelarutannya menjadi lebih meningkat. Dapat dilihat pada **Gambar 4.1** berikut:



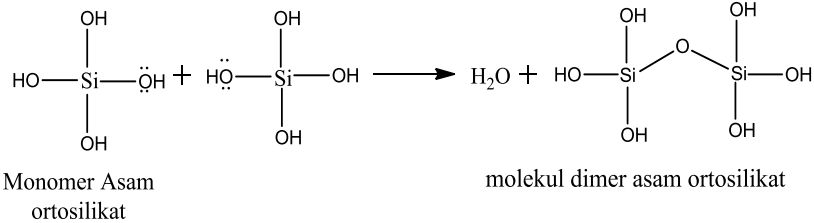
**Gambar 4.1** Reaksi kitosan dalam larutan asam asetat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Langkah kedua dalam pembuatan adsorben kitosan-silika yaitu natrium metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) yang dilarutkan dalam air yang akan menyebabkan terbentuknya asam ortosilika yang dapat mengalami reaksi polikondensasi yang dapat terlihat pada **Gambar 4.2**.



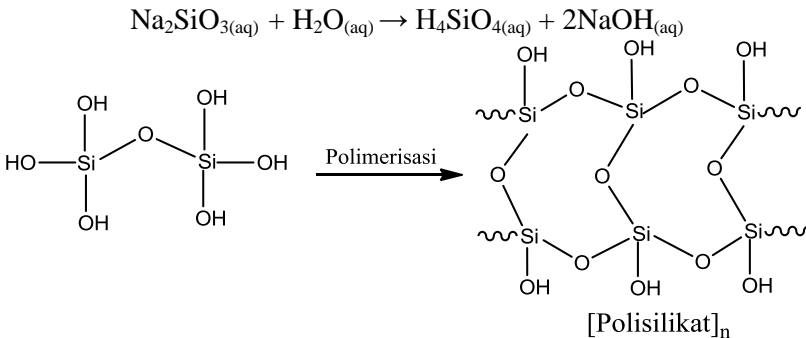
**Gambar 4.2** Mekanisme pembentukan asam ortosilikat

Pada **Gambar 4.2** menunjukkan adanya pengikatan gugus Si terhadap gugus O dari air sehingga akan melepaskan senyawa NaOH dan terbentuk monomer asam ortosilikat. Pada reaksi tersebut melibatkan dua monomer dimana akan berikatan membentuk molekul dimer asam ortosilikat dan melepaskan H<sub>2</sub>O yang dapat terlihat pada **Gambar 4.3**.



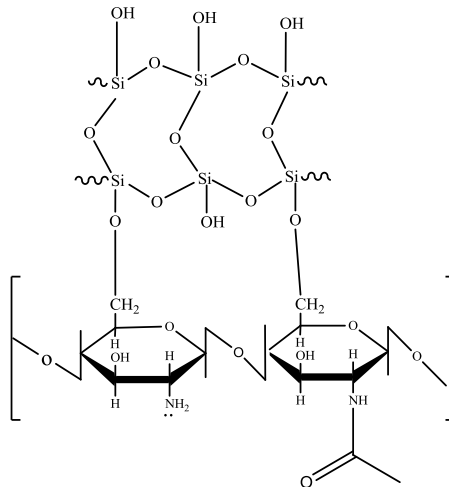
**Gambar 4.3** Reaksi pembentukan molekul monomer dan dimer dari asam ortosilikat

Reaksi yang terjadi setelah terbentuk molekul dimer asam ortosilikat adalah reaksi polimerisasi yang akan membentuk struktur polisilikat. Terbentuknya struktur polisilikat ini menunjukkan bahwa adanya silika yang memiliki gugus silanol dan siloksan yang terikat didalam polisilikat tersebut yang memiliki peran untuk adsorpsi ion Mn<sup>2+</sup>. Reaksi tersebut dapat terlihat pada **Gambar 4.4**.



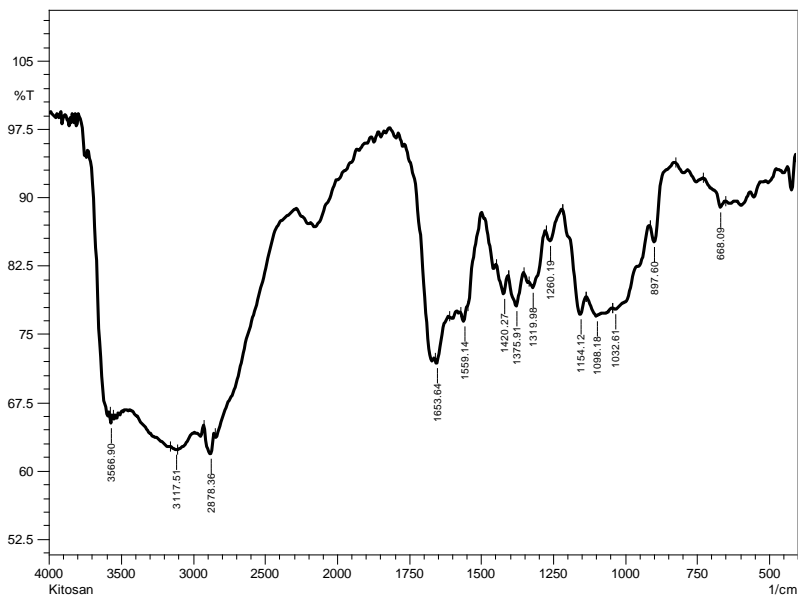
**Gambar 4.4** Reaksi polimerisasi dimer asam ortosilikat

Hasil dari kitosan yang telah ditambahkan dengan asam asetat kemudian di reaksikan dengan hasil dari polimerisasi dari natrium metasilikat dengan air menghasilkan suatu senyawa kitosan-silika. Kitosan-silika akan berperan sebagai adsorben dari adsorpsi ion  $Mn^{2+}$ . Sehingga penyerapan logam tersebut menjadi lebih baik. Struktur terbentuknya kitosan-silika dapat terlihat pada **Gambar 4.5**.



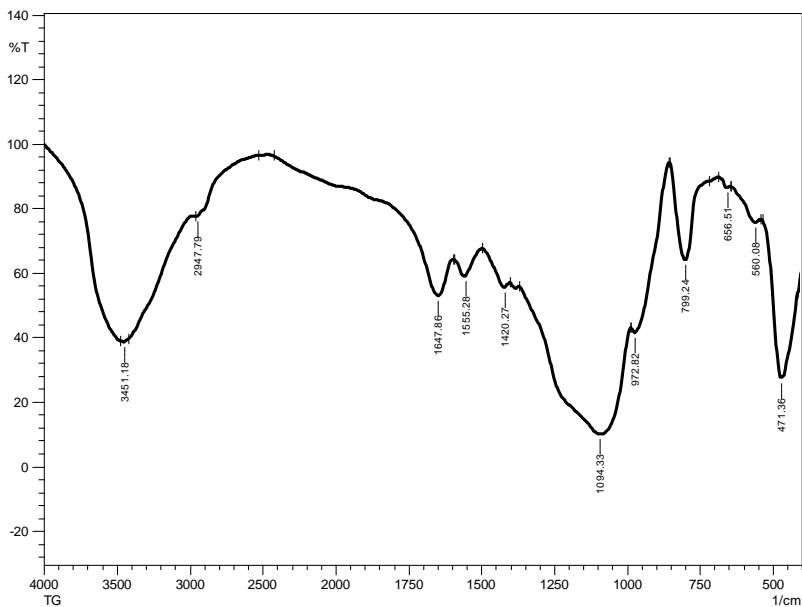
**Gambar 4.5** Struktur kitosan-silika

Pada karakterisasi yang pertama menggunakan FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*), tujuan dari karakterisasi ini adalah untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa kitosan dan juga senyawa kitosan-silika hasil sintesis sehingga dapat ditemukan perbedaan diantara kedua senyawa tersebut. Hasil karakterisasi FTIR dari kedua senyawa tersebut dapat dilihat pada **Gambar 4.6** dan **Gambar 4.7** berikut:



**Gambar 4.6** Spektrum FTIR kitosan

Pada hasil karakterisasi FTIR yang didapatkan dari senyawa kitosan yaitu menunjukkan adanya vibrasi gugus amina primer dan hidroksi yang merupakan gugus aktif penting dalam senyawa kitosan yang berada pada bilangan gelombang  $3556,90 \text{ cm}^{-1}$ , kedua gugus tersebut berfungsi sebagai ligan penyerap ion logam karena gugus amina bermuatan positif yang terdapat disepanjang ikatan pilernya yang menyebabkan molekul dapat mengikat muatan negatif permukaan melalui ikatan ionik atau hidrogen [16]. Kemudian pada spektra tersebut juga menunjukkan adanya vibrasi C – H  $\text{sp}^3$  dan C – O – C dari gugus keton dari ikatan polimer kitosan. Selanjutnya terdeteksi juga gugus C – N senyawa amina pada panjang gelombang  $1260,19 \text{ cm}^{-1}$ . dan juga terdeteksi gugus amida C = O pada bilangan gelombang  $1653,64 \text{ cm}^{-1}$ , dimana hal ini menunjukkan bahwa gugus amin pada kitosan mengikat gugus asil (asetamida). Analisis spektrum karakteristik dengan FTIR ini sesuai dengan **Tabel 4.1**.



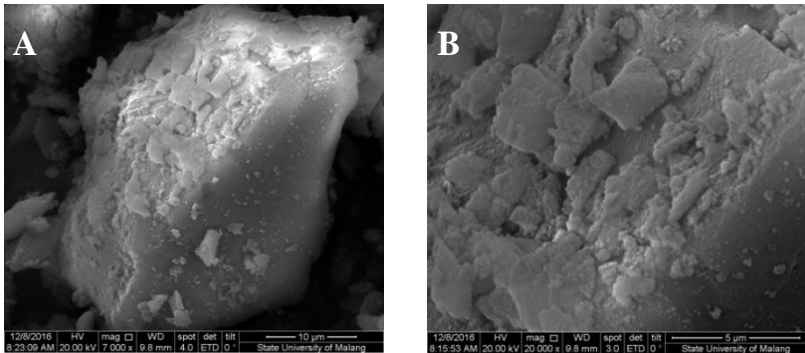
**Gambar 4.7** Spektrum FTIR kitosan-silika

Pada hasil karakteristik FTIR dari senyawa kitosan-silika menunjukkan adanya perbedaan yang cukup signifikan dibandingkan dengan hasil karakterisasi dari senyawa kitosan. Pada senyawa kitosan-silika terdeteksi adanya gugus – OH, – NH primer, C = O amida serta ikatan C – O – C yang mengalami pergeseran ke kanan sehingga menunjukkan adanya pengaruh ikatan antara kitosan dengan senyawa silika. Pada **Gambar 4.4** dan **Gambar 4.5** dapat terlihat jelas perbedaan yang terdapat diantara kedua senyawa tersebut yaitu pada daerah 1600 hingga 900  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus siloksan dari polimer silika. Kemudian pada daerah bilangan gelombang 1094,33  $\text{cm}^{-1}$  yang terdeteksi adanya gugus Si – O – C (alifatik) yang melebar. Pada spektrum FTIR senyawa kitosan-silika tidak terdeteksi vibrasi dari gugus C – N seperti halnya pada spektrum dari senyawa kitosan. Hal ini disebabkan oleh adanya tumpang tindih dengan vibrasi gugus siloksan dari senyawa silika. Selanjutnya, terdeteksi juga gugus silanol dai kitosan-silika pada daerah bilangan gelombang 972,82  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabel 4.1** Analisis spektrum kitosan dan kitosan-silika

Vibrasi Gugus	Rentang Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Kitosan (cm <sup>-1</sup> )	Kitosan-Silika (cm <sup>-1</sup> )
O – H	3200 – 3600	3566,90	3451,18
N – H primer	3500 – 3300	3566,90	3451,18
C – H sp <sup>3</sup>	2800 – 3000	2878,76	2947,79
C = O amida	1680 – 1630	1653,64	1647,28
C – N	1300 – 1000	1260,19	–
Si – O – Si dan Si – O – C alifatik	1110 – 1000	–	1094,33
Si – OH	1000 – 830	–	972,82
C – O – C	1200 – 1705	1599,14	1555,28

Dari hasil karakterisasi menggunakan FTIR tersebut dapat diperkirakan struktur dari senyawa kitosan-silika, yang terlihat pada **Gambar 4.6**, dimana terjadi ikatan antara atom O pada gugus polimer silika dengan atom C pada kitosan, hal tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Berghuis [47].



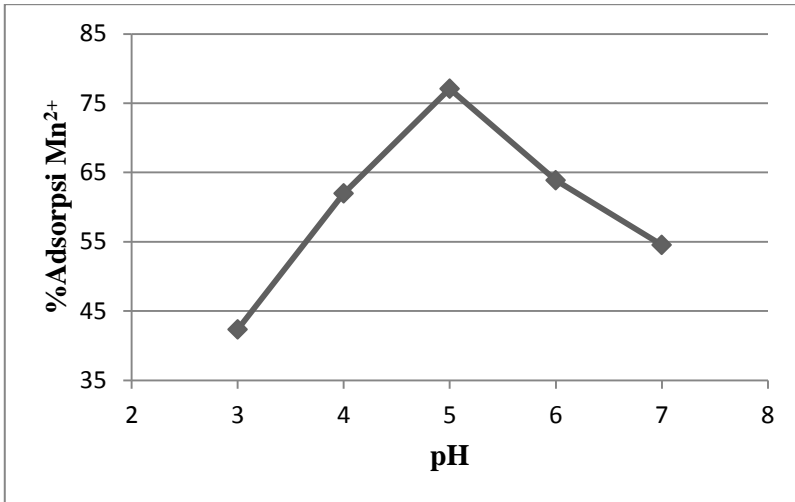
**Gambar 4.8** Hasil SEM kitosan-silika pada perbesaran 7.000x (A) dan 20.000x (B)

Pada senyawa kitosan-silika selain dikarakterisasi menggunakan FTIR, digunakan juga karakterisasi dengan SEM yaitu *Scanning Electron Microscope* untuk mengetahui secara umum morfologi dari adsorben kitosan-silika. Hasil SEM tersebut dapat dilihat pada **Gambar 4.8** yang menunjukkan morfologi permukaan yang kasar dan tidak beraturan. Pada perbesaran 7000x menunjukkan bahwa butiran tidak beraturan tersebar di permukaan, sedangkan pada perbesaran 20.000x menunjukkan adanya partikel-partikel tidak beraturan tersebar. Hal tersebut bersesuaian dengan penelitian lain yaitu pada kitosan-silika tampak adanya partikel padat tidak merata tersebar dengan baik dipermukaan dengan tekstur kasar dan tidak teratur [34].

#### 4.2 Penentuan pH Optimum Adsorpsi Ion $Mn^{2+}$ oleh Kitosan-Silika

Adsorpsi merupakan proses penjerapan molekul (gas atau cair) oleh permukaan (padatan). Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi salah satunya adalah pH larutan. Pada kondisi pH yang berbeda-beda, hasil adsorpsi dari masing-masing larutan tersebut juga berbeda. Awal mula akan terjadi kenaikan harga adsorpsi, namun ketika mencapai titik jenuh akan mulai menurun. Pada derajat keasaman (pH) mempengaruhi kelarutan ion logam serta gugus aktif

yang terdapat dalam senyawa adsorben. Sehingga analisis dilakukan untuk menentukan kondisi optimal dari penyerapan ion  $Mn^{2+}$  terhadap adanya adsorben kitosan-silika.



**Gambar 4.9** Kurva hubungan pH dengan %adsorpsi  $Mn^{2+}$

Berdasarkan pada **Gambar 4.9** diketahui bahwa pH rendah 3 hingga 5 menunjukkan adanya peningkatan adsorpsi ion  $Mn^{2+}$ , kemudian terjadi penurunan adsorpsi pada pH 5 hingga 7. Pada uji statistik (Lampiran D.5.1) taraf nyata 0,05 didapatkan  $F_{hitung}$  (79,63) lebih besar dibandingkan dengan  $F_{tabel}$  (3,48). Hal ini menunjukkan bahwa pH atau derajat keasaman memiliki pengaruh terhadap persentase adsorpsi ion  $Mn^{2+}$  oleh kitosan-silika. Kemudian pada uji BNT menunjukkan adanya perbedaan proses adsorpsi yang nyata terhadap pH 3 hingga 7. Dengan demikian dapat diketahui pH optimum dari ion  $Mn^{2+}$  untuk proses adsorpsi oleh kitosan-silika pada pH 5 dengan persentase adsorpsi sebesar 77,06%.

Pada pH 3 hingga 5 ion  $Mn^{2+}$  diperkirakan memiliki afinitas lebih tinggi untuk dapat berikatan dengan gugus aktif dari adsorben kitosan-silika. Sehingga dapat terjadi peningkatan jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi. Kemudian pada jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi akan semakin menurun karena adanya kenaikan pH larutan,

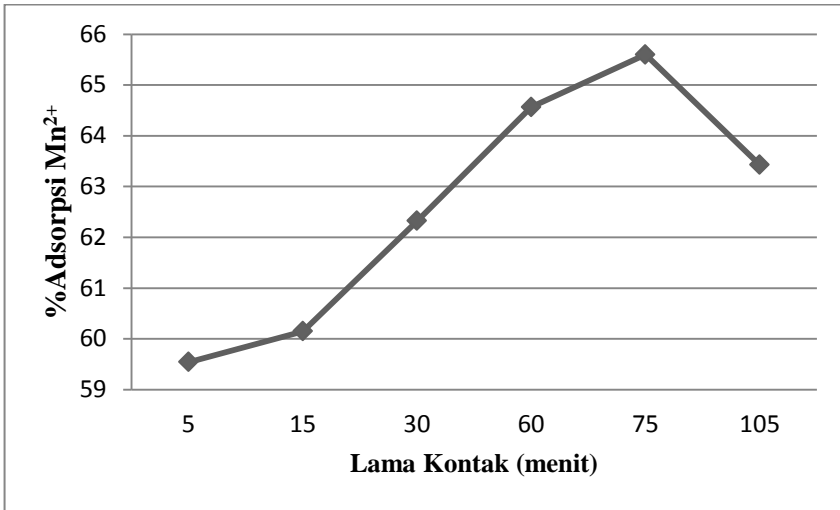


seperti dapat terlihat dalam kurva bahwa pada pH 5 hingga 7 terjadi penurunan %adsorpsi ion  $Mn^{2+}$ . Penurunan persen adsorpsi ion  $Mn^{2+}$  terjadi karena menurunnya kelarutan logam dalam larutan. Sehingga pasangan elektron bebas yang terdapat pada gugus aktif seperti silanol, siloksan, amina, dan hidroksi pada adsorben kitosan-silika kurang mampu mengikat ion  $Mn^{2+}$ .

Kondisi optimum pH larutan ion  $Mn^{2+}$  berada pada pH 5, yang terlihat jelas dalam **Gambar 4.9**. Hal ini disebabkan oleh terjadinya protonasi gugus-gugus aktif yang terdapat dalam adsorben kitosan-silika. Dalam proses tersebut gugus utama yang mengalami protonasi adalah gugus  $-NH_2$  (amin) yang menjadi  $NH_3^+$ . Dalam penentuan kondisi optimum pH, semakin tinggi konsentrasi ion  $H^+$  yang dimiliki maka kecenderungan protonasi gugus aktif semakin besar yang akan menyebabkan adsorpsi terhadap ion  $Mn^{2+}$  menurun. Hal ini dikarena tidak ada lagi pasangan elektron bebas yang dapat berikatan.

### **4.3 Penentuan Lama Kontak Optimum Adsorpsi Ion $Mn^{2+}$ oleh Kitosan-Silika**

Salah satu faktor yang dapat mempengaruhi adsorpsi lainnya adalah penentuan lama kontak. Pada penelitian ini, penentuan lama kontak terhadap adsorpsi ion  $Mn^{2+}$  dilakukan pada pH optimum 5 (berdasarkan percobaan sebelumnya). Pada percobaan yang kedua ini dilakukan bertujuan untuk menentukan waktu yang dibutuhkan antara adsorben dan adsorbat untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Dan pada percobaan ini pula dilakukan beberapa variasi lama kontak diantaranya: 5, 15, 30, 60, 75, dan 105.



**Gambar 4.10** Kurva hubungan lama kontak dengan %adsorpsi  $Mn^{2+}$

Berdasarkan dari hasil uji statistik (Lampiran D.5.2), menunjukkan bahwa pada taraf nyata 0,05 didapatkan  $F_{hitung}$  (29563,99) lebih besar dibandingkan dengan  $F_{tabel}$  (2,97). Hal ini menunjukkan bahwa lama kontak antara adsorbat ion  $Mn^{2+}$  dengan adsorben kitosan-silika memiliki pengaruh nyata terhadap persentase ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi. Pada hasil uji BNT menunjukkan bahwa pada lama kontak 5, 15, 30, 60, 75, dan 105 menunjukkan adanya beda nyata. Hal tersebut juga dapat terlihat dalam kurva pada **Gambar 4.10**. Oleh karena itu, dapat diketahui bahwa lama kontak optimum untuk adsorpsi ion  $Mn^{2+}$  oleh adsorben kitosan-silika adalah 75 menit dengan persentase ion  $Mn^{2+}$  teradsorpsi sebesar 65,59%.

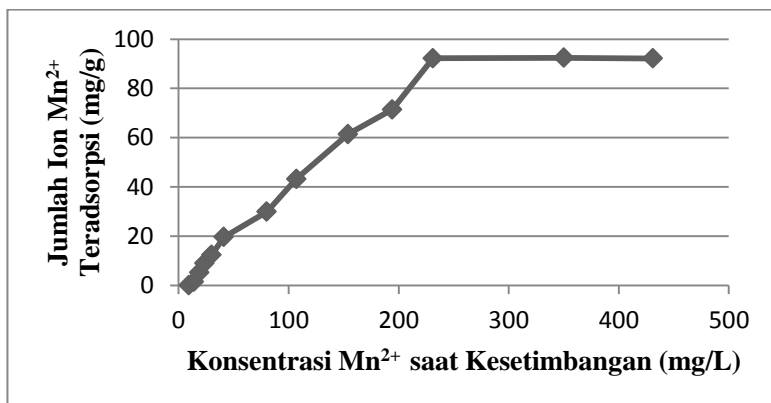
Berdasarkan pada hasil **Gambar 4.10**, dapat terlihat bahwa ketika adsorpsi dimulai dari lama kontak 5 menit hingga 75 menit mengalami peningkatan adsorpsi jumlah ion  $Mn^{2+}$ . Hal ini dapat terjadi karena proses difusi (Molekul-molekul adsorbat yang dipindahkan dari permukaan luar adsorben menyebar menuju pori-pori adsorben). Proses difusi pada ion  $Mn^{2+}$  akan semakin baik seiring dengan semakin lamanya waktu interaksi antara adsorben dengan adsorbat. Kemudian dapat terlihat pada 75 hingga 105 menit

mengalami penurunan persen adsorpsi ion  $Mn^{2+}$ . Hal ini dapat disebabkan oleh terjadinya desorpsi yaitu situs aktif dari adsorben kitosan-silika telah mencapai titik jenuh sehingga proses difusi akan berlanjut terhadap pori-pori adsorben yang tidak menyebabkan ikatan antara ion logam dengan situs aktif yang terdapat pada adsorben.

Menurut teori, semakin lama waktu kontak memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik. Selain itu, semakin kecil ukuran partikel adsorben yang digunakan, maka semakin besar kecepatan adsorpsinya. Sehingga dalam waktu 75 menit sudah tercapai waktu optimum dengan presentase  $Mn^{2+}$  65,59%, hal ini dikarenakan reaksi yang terjadi dapat berlangsung dengan cepat dan sempurna.

#### 4.4 Kapasitas Adsorpsi Kitosan-Silika Terhadap Ion $Mn^{2+}$

Pada penentuan kapasitas adsorpsi adsorben kitosan-silika terhadap ion  $Mn^{2+}$ , ditentukan oleh pH optimum dan lama kontak optimum. Semakin efektif penyerapan yang terjadi maka kapasitas adsorpsi yang dicapai akan semakin tinggi. Pada penentuan ini dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada pH 5 dan lama kontak 75 menit.



**Gambar 4.11** Kurva hubungan konsentrasi  $Mn^{2+}$  saat kesetimbangan dengan jumlah ion  $Mn^{2+}$  teradsorpsi

Berdasarkan dari hasil uji statistik (Lampiran D.5.3) menunjukkan bahwa pada taraf nyata 0,05 didapatkan  $F_{hitung}$  (315,43) lebih besar dibandingkan dengan  $F_{tabel}$  (2,15). Hal ini menunjukkan bahwa konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  dalam larutan berpengaruh nyata terhadap kapasitas adsorpsi dari adsorben kitosan-silika terhadap ion  $Mn^{2+}$  yang dapat teradsorpsi. Selanjutnya, pada uji BNT menunjukkan bahwa konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  saat kesetimbangan sebesar 18,9 mg/L hingga 239,9 mg/L mempunyai pengaruh perlakuan yang berbeda nyata, sedangkan pada perlakuan tidak berbeda nyata terjadi pada konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  saat kesetimbangan dari 9,37 mg/L hingga 13,87 mg/L dan 239,9 mg/L hingga 441,29 mg/L.

Berdasarkan hasil kurva hubungan jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi dengan konsentrasi  $Mn^{2+}$  saat kesetimbangan pada **Gambar 4.11** menunjukkan bahwa adanya peningkatan jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi pada konsentrasi  $Mn^{2+}$  saat kesetimbangan 9,37 mg/L hingga 239,9 mg/L, namun pada konsentrasi 239,9 mg/L hingga 441,29 mg/L relatif konstan. Peningkatan jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi yaitu pada 9,37 mg/L hingga 239,9 mg/L menunjukkan bahwa konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  dalam larutan tersebut semakin tinggi, dimana akan menyebabkan difusi secara terus-menerus ke permukaan adsorben kitosan-silika yang berlangsung semakin baik. Hal tersebut disebabkan oleh konsentrasi partikel ion  $Mn^{2+}$  yang tinggi dalam larutan menyebabkan frekuensi tumbukan antar partikel akan semakin besar [46,47]. Sehingga pada lama kontak optimum 75 menit semakin banyak jumlah adsorbat yang terikat pada permukaan adsorben yang dapat terlihat bahwa semakin banyaknya jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi. Pada kondisi ini akan terus-menerus terjadi hingga adsorben kitosan-silika mengalami titik jenuh.

Berdasarkan pada penelitian yang terdahulu yang dilakukan oleh El Sayed [48], menunjukkan bahwa pada konsentrasi ion logam awal yaitu pada konsentrasi rendah ion  $Mn^{2+}$  diadsorpsi oleh situs tertentu. Sedangkan dengan meningkatnya konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  situs pengikat menjadi lebih cepat jenuh. Hal tersebut disebabkan karena jumlah konsentrasi tetap konstan. Dapat terlihat bahwa konsentrasi saat kesetimbangan dari 9,37 mg/L hingga 239,9 mg/L mengalami kenaikan jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi, dimana pada kondisi

tersebut terjadi adanya pengikatan gugus aktif dari adsorbat ke adsorben kitosan-silika. Namun ketika mencapai konsentrasi 239,9 mg/L hingga 441,29 mg/L terjadi jumlah ion  $Mn^{2+}$  yang teradsorpsi relatif konstan, hal tersebut diduga disebabkan oleh seluruh gugus-gugus aktif dalam permukaan adsorben kitosan-silika telah berikatan dengan ion  $Mn^{2+}$ . Dan pada kondisi tersebut menunjukkan bahwa adsorben kitosan-silika mencapai titik jenuh, sehingga ketika terjadi penambahan konsentrasi ion  $Mn^{2+}$  tidak terjadi peningkatan ikatan antara ion  $Mn^{2+}$  yang bertindak sebagai atom pusat untuk dapat berikatan dengan gugus aktif dari kitosan-silika yang bertindak sebagai ligan.

Dalam penelitian ini, didapatkan kapasitas adsorpsi dari adsorben kitosan-silika terhadap ion  $Mn^{2+}$  sebesar 90,02 mg/g dengan diperolehan pH optimum 5 dan lama kontak optimum 75 menit.