STUDI SELEKTIVITAS MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN TERCETAK ION/KARBON TERHADAP ION Fe(III) DAN Cr(III) DALAM SISTEM CAMPURAN ION LOGAM

Indri Puspa Ningrum[1*], Anis Shofiyani[1], Titin Anita Zaharah[1]
[1]Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,
Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi, Pontianak, 78124
*Email: indripuspa86@gmail.com

ABSTRAK

Sintesis membran komposit Kitosan Tercetak Ion Pada Permukaan Karbon (KTI-C) dilakukan untuk adsorspsi selektif ion logam Fe(III) dan Cr(III). Membran KTI-C dibuat dengan melakukan pencetakan ion logam ke dalam hidrogel kitosan karbon dilanjutkan dengan ikat silang menggunakan epiklorohidrin. Ion logam dielusi dengan larutan Na_2EDTA untuk menyediakan templat spesifik untuk karakteristik ion logam Fe(III) dan Cr(III). Regenerasi membran dilakukan menggunakan larutan NaOH. Karakterisasi membran KTI-C dilakukan menggunakan metode spektrofotometri FTIR (Fourier Transfrom Infra Red) dan SEM EDX (Scanning (Electron Microscopy Electron with Energy Dispersive). Hasil penelitian menunjukkan dalam sistem larutan yang mengandung dua jenis ion logam membran KTI-Cr(III)-C (Kitosan Tercetak Ion Cr Karbon) relatif selektif terhadap ion logam Cr(III) dibandingkan ion logam Fe(III) dengan nilai koefisien selektivitas masing-masing sebesar 1,897 dan 0,527. Membran KTI-Fe(III)-C (Kitosan Tercetak Ion Fe Karbon) relatif kurang selektif terhadap ion logam Fe(III) dengan nilai koefisien selektivitas terhadap ion logam Fe(III) sebesar 0,417 dan terhadap ion Cr(III) sebesar 2,397. Pada sistem larutan yang mengandung tiga jenis ion logam membran KTI-Fe(III)-C relatif selektif terhadap ion logam Fe(III) dengan nilai Q (jumlah ion teradsorpsi) dan nilai D (rasio distribusi) 4,716 mmol/g dan 3,809 L/g, dan membran KTI-Cr(III)-C relatif selektif terhadap ion logam Cr(III) dengan nilai Q dan nilai D 6,736 mmol/g dan 4,233 L/g.

***Kata Kunci** : kitosan, komposit, membran KTI-C, selektivitas, Fe(III), Cr(III)*

PENDAHULUAN

Keberadaan logam berat dalam perairan merupakan masalah lingkungan yang hingga kini belum dapat diatasi dengan baik. Salah satu teknologi penanganan limbah logam berat yang telah banyak digunakan dan berkembang pesat adalah teknologi membran. Membran memiliki berbagai keunggulan diantaranya tidak memerlukan zat kimia tambahan, konsumsi energi rendah, serta prosesnya dapat dilakukan secara kontinyu (Kusumawati dan Tania, 2012;).

Polimer alam yang banyak dimanfaatkan dalam pembuatan membran adalah kitosan. Sebagai membarn pemisah ion kitosan memiliki keunggulan karena mempunyai gugus $–NH_2$ dan –OH yang dapat berfungsi sebagai pengkhelat ion logam, terutama ion logam golongan transisi, sehingga kitosan memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi dan membentuk kompleks dengan ion logam berat (Laksono, 2008).

Pemanfaatan kitosan secara langsung memiliki kelemahan yaitu larut pada pH rendah. Masalah ini dapat dihindari dengan melakukan modifikasi pada kitosan dengan cara ikat silang. Proses ikat silang pada kitosan dapat dilakukan menggunakan epiklorohidrin (Chen *et al.,* 2011).

Prosedur ikat silang yang dilakukan dapat menurunkan kapasitas adsoprsi kitosan karena sebagian besar situs aktif kitosan berikatan dengan agen pengikat silang. Oleh karena itu, perlu dilakukan perlindungan terhadap situs aktif kitosan. Situs aktif pada kitosan ini dapat dilindungi menggunakan teknik cetak ion. Keunggulan metode cetak ion pada kitosan adalah terjadinya peningkatan selektivitas dan kapasitas dari adsorben sebagai hasil penataan ulang situs-situs aktif kitosan yang disesuaikan dengan templat ion yang digunakan.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kitosan dan kitosan termodifikasi memperlihatkan efektivitas yang baik

terhadap logam berat. Kitosan dalam bentuk membran dapat menurunkan kadar logam Ni sebesar 99,13% dan kadar logam Cr sebesar 99,87% (Meriatna, 2008). Modifikasi kitosan dalam bentuk tercetak ion dapat meningkatkan daya adsorpsi terhadap logam berat, Qaddafi *et al.,* (2014) melaporkan jika kitosan tercetak ion Ni mampu menyerap ion logam Ni dengan kapasitas adsorpsi 27,39 $mg.g^{-1}$, proses adsorpsi kitosan-biomassa *Chlorella* sp dalam larutan Cr(III) lebih efektif dengan nilai α_m *(kapasitas adsorpsi) 68,95 mg/g* dibandingkan dengan kitosan dengan nilai α_m *49,75 mg/g* (Zaharah *et al.,* 2015) sementara itu Shofiyani *et al.,* (2015) melaporkan jika kapasitas adsorpsi Cd(II) pada komposit kitosan tercetak ion *Chlorella* lebih tinggi dibandingkan kitosan tercetak ion. Menurut Wibowo et al, (2004) dan Sudibandriyo (2003) penggunaan karbon sebagai material komposit memiliki keunggulan karena karbon memiliki luas permukaan, daya adsorpsi dan stabilitas yang baik yang dapat dimodifikasi tanpa merubah struktur dan porinya

Pada penelitian ini dilakukan sintesis membran komposit Kitosan Tercetak Ion Pada Permukaan Karbon (KTI-C) menggunakan ion Fe(III) dan Cr(III) sebagai templat ion logam. Kombinasi penggunaan material karbon serta sifat yang dimiliki kitosan tercetak ion diharapkan mampu meningkatkan efektivitas dan selektivitas proses adsorpsi yang terjadi. Karakterisasi membran KTI-C dianalisis menggunakan SEM EDX (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Analysis)* dan spektrofotometri FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Selektivitas dari membran diuji pada ion logam target Fe(III) dan Cr(III) dalam campuran 2 larutan logam dan campuran 3 logam dengan adanya Zn(II) dan Cu(II) sebagai ion pesaing.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu, seperangkat alat gelas, botol semprot, plat kaca, ayakan 120 *mesh*, oven, desikator, neraca digital, pompa vakum, *rotary shaker*, kolom fasa padat, spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared*) Nicolet Avatar 360 IR, SSA (Spektrofotometri Serapan Atom) Varian AA240FS, alat SEM EDX (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Analysis)* JEOL JSM 6510LA.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu aquades (H_2O), CH_3COOH (Merck), HCl (Merck), kitosan dengan derajat deasetilasi 85% (Sigma Aldrich), karbon, NaOH (Merck), epiklorohidrin, $Na_2EDTA{\cdot}2H_2O$ (Merck), $FeCl_3{\cdot}2H_2O$ (Merck), $CrCl_3{\cdot}2H_2O$ (Merck), $ZnCl_2$ (Merck), $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (Merck).

Prosedur Penelitian

Preparasi Karbon (Darjito *et al.,* 2006)

Karbon dicuci menggunakan air kemudian dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110°C dan disimpan di dalam desikator selama 15 menit. Karbon kemudian ditumbuk menggunakan mortar hingga halus, dan diayak dengan ayakan 120 *mesh*.

Pembuatan Membran Komposit Tercetak Ion Pada Permukaan Karbon (KTI-C) (Shofiyani *et al.,* 2015)

Kitosan sebanyak 0,5 g (berat kering) dilarutkan dalam 20 mL larutan asam asetat encer 2,5 % (v/v), diaduk menggunakan stirer selama 6 jam. ke dalam hidrogel kitosan ditambahkan 0,125 g karbon secara perlahan. Sebanyak 5 mL larutan logam Fe(III) dengan konsentrasi 5000 mg/L ditambahkan ke dalam campuran kitosan karbon, kemudian diaduk selama 60 menit untuk mendapat kondisi setimbang dari adsorpsi ion Fe(III). Campuran larutan kitosan karbon yang sudah ditambahkan ion logam disentrifius selama 1 jam. Campuran yang dihasilkan kemudian dituangkan pada plat kaca untuk membentuk membran, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40ºC. Membran yang dihasilkan kemudian direndam ke dalam larutan NaOH 0,1 M sehingga dapat dilepaskan dari plat kaca, selanjutnya dicuci menggunakan akuades hingga air cucian netral, kemudian membran dikeringkan kembali.

Proses ikat silang dilakukan dengan merendam membran ke dalam larutan epiklorohidrin (pH 10) pada suhu ruang selama 6 jam. Setelah dikeluarkan, membran dicuci berulang menggunakan aquades hingga air cucian netral. Elusi ion logam dari permukaan membran dilakukan dengan menempatkan membran pada

kolom, selanjutnya dialirkan 50 mL larutan Na_2EDTA 0,2 M. Eluat yang dihasilkan ditampung. Kadar ion logam yang berhasil dilepaskan diukur dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Regenerasi membran dilakukan dengan mencelupkan membran ke dalam larutan NaOH 0,1 M 2-3 kali, dicuci menggunakan akuades beberapa kali hingga netral. Membran kemudian dikeringkan di dalam suhu kamar untuk digunakan dalam proses adsorpsi ion logam.

Pembuatan membran KTI-Cr(III)-C dilakukan dengan cara yang sama menggunakan larutan logam yang berbeda yaitu $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ sebagai sama. Karakterisasi membran KTI-Cr(III)-C dan KTI-Fe(III)-C dilakukan menggunakan spektrofotometer infra merah (FTIR)

Uji Selektivitas Membran KTI-C Terhadap Adsorpsi Ion Logam

Larutan Fe(III), Zn(II), dan Cu(II) dengan konsentrasi 1,0 mmol/L dicampurkan masing-masing 10 mL ke dalam gelas beaker 100 mL. Larutan yang mengandung campuran ion logam kemudian dialirkan melalui membran KTI-C. Eluat ditampung dan ditentukan konsentrasi ion masing-masing ion logam yang tersisa. Jumlah ion yang teradsorpsi, rasio distribusi, dan koefisien selektivitas adsorpsi berdasarkan persamaan berikut:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

$$D = \frac{Q}{C_e}$$

$$\alpha_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{DM_2}$$

Q menyatakan jumlah ion teradsorpsi *(mmol/g)*, C_0 adalah konsentrasi awal ion logam *(mmol/L)*, C_e adalah konsentrasi akhir ion logam *(mmol/L), V* adalah volume larutan *(L*), *W* adalah berat adsorben *(g)*, *D* adalah rasio distribusi *(L/g)*, *α* adalah koefisen selektivitas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

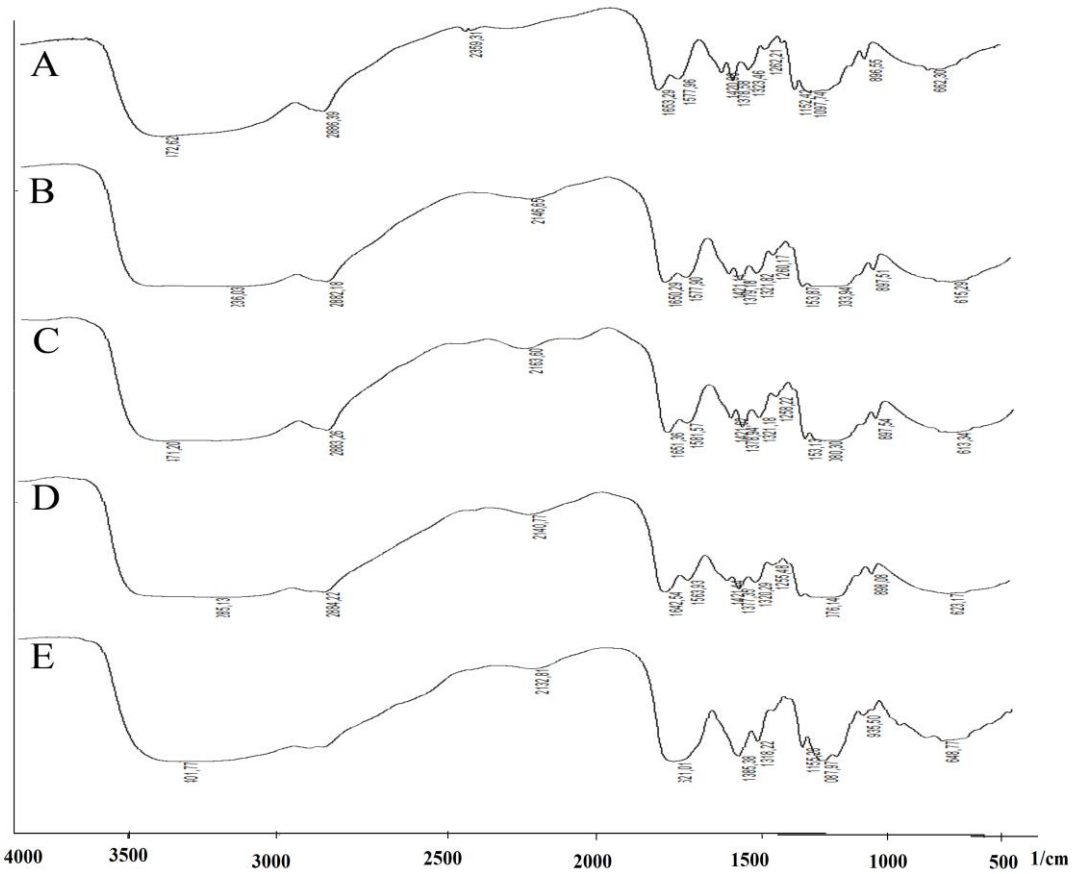
Karakteristik Membran Komposit KTI-C Hasil Penelitian

Kitosan sebagai bahan utama yang digunakan pada penelitian ini berbentuk serbuk dengan derajat deasetilasi sebesar 85%. Derajat deasetilasi merupakan parameter tingkat kermunian dari kitosan. Semakin tinggi nilai derajat deasetilasi semakin banyak gugus amino bebas yang terkandung pada kitosan.

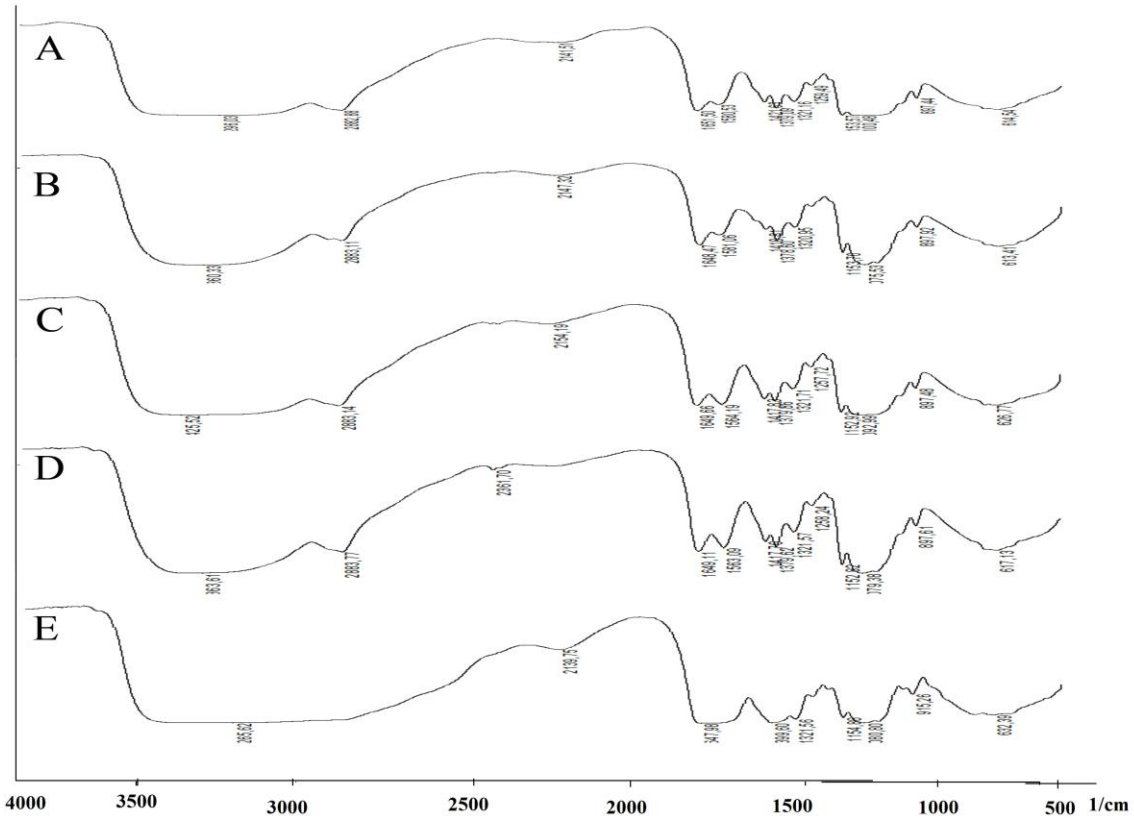
Pada tahapan sintesis membran KTI-C. Kitosan berinteraksi dengan ion logam sebagai pencetak untuk menyiapkan templat cetakan yang dapat dikenali oleh ion logam target pada proses pemisahan selanjutnya. Hidrogel kompleks kitosan logam kemudian diinteraksikan dengan karbon diikuti dengan poses ikat silang menggunakan epiklorohidrin. Proses ikat silang akan meningkatakan kestabilan membran KTI-C sehingga meningkatkan ketahanan kitosan terhadap asam dan alkali (Ngah et *al.,* 2005).

Elusi ion pencetak dilakukan dengan larutan Na_2EDTA bertujuan memberikan konfigurasi spasial spesifik (rongga spesifik) pada permukan membran KTI-C dengan orientasi yang sesuai untuk ion ion target. Membran KTI-C yang terbentuk kemudian diregenarasi, dengan cara merendam membran dalam larutan NaOH 0,1 M selama beberapa menit dan dicuci menggunakan akuades hingga netral. Regenerasi ini bertujuan untuk memulihkan membran KTI-C setelah proses pencetakan, karena Na_2EDTA yang digunakan pada saat elusi berada pada kondisi asam, serta untuk mengembalikan situs aktif membran KTI-Fe(III)-C dan KTI-Cr(III)-C menjadi bentuk bebas, sehingga terjadi peningkatan efektivitas proses pengikatan ion logam (Shofiyani *et al.,* 2015).

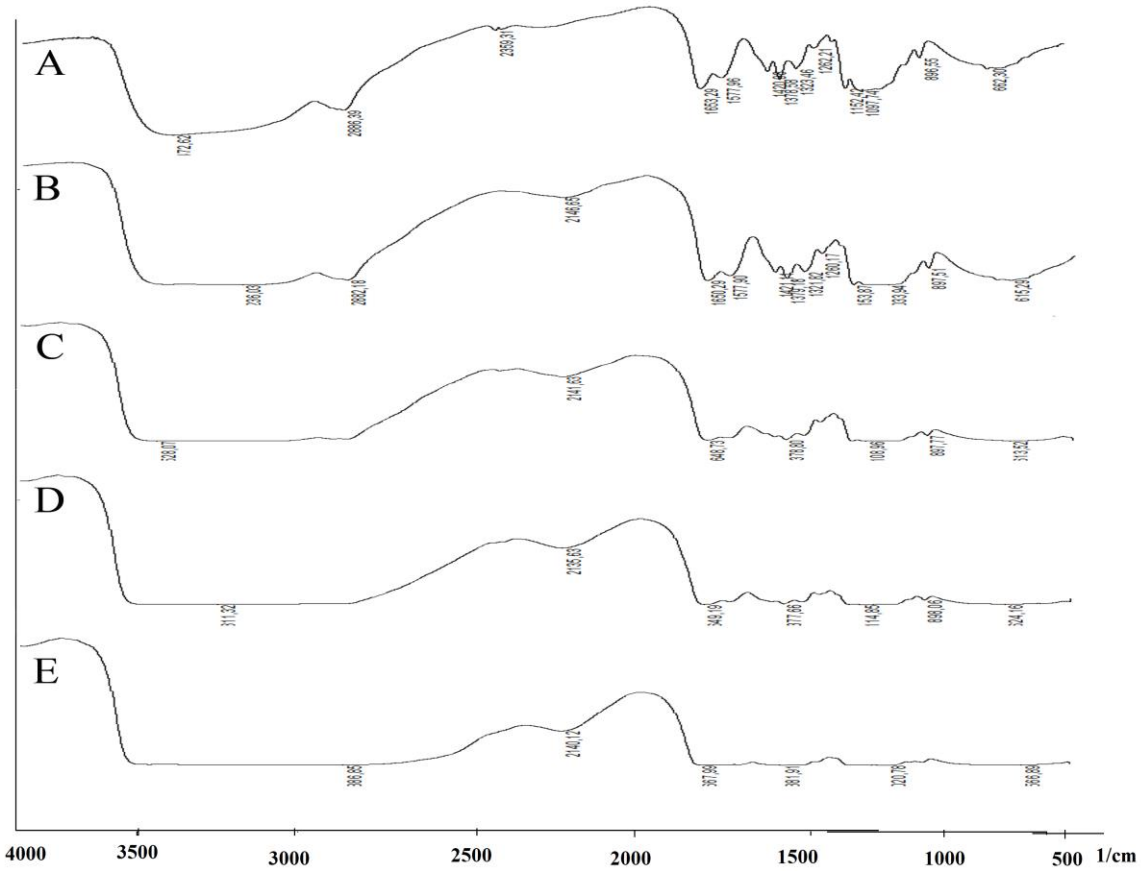
Karakterisasi menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) bertujuan untuk mengetahui perubahan gugus fungsional yang terjadi selama pembuatan KTI dan KTI-C. Spektrum FTIR membran kitosan, Kitosan Karbon (Kitosan-C), KTI-Fe(III), KTI-Fe(III)-C, KTI-Cr(III), dan KTI-Cr(III)-C hasil karakterisasi menunjukan spektrum gugus fungsi yang berbeda. Perubahan spektrum pita serapan memban ditunjukan pada Gambar 1, 2, 3, dan 4.



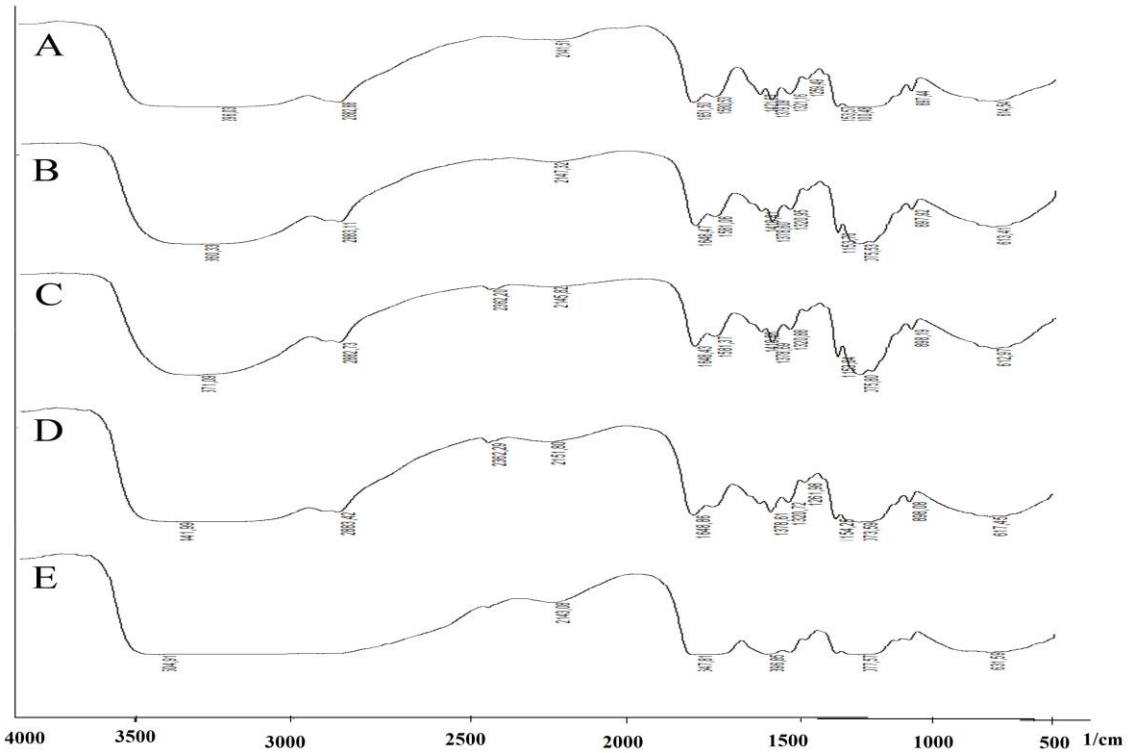
Gambar 1. Spektrum FTIR kitosan (A), kitosan terikat silang (B), kompleks kitosan-Fe(III) (C), kompleks kitosan-Fe(III) terikat silang(D), dan KTI-Fe(III) (E)



Gambar 2. Spektrum FTIR kitosan karbon (A), kitosan Karbon terikat silang (B) Kompleks kitosan-Fe(III)-C (C), kompleks kitosan-Fe(III)-C terikat silang (D), dan KTI-Fe(III)-C (E)



Gambar 3. Spektrum FTIR kitosan (A), kitosan terikat silang (B), kompleks kitosan-Cr(III) (C), kompleks kitosan-Cr(III) terikat silang(D), dan KTI-Cr(III) (E)

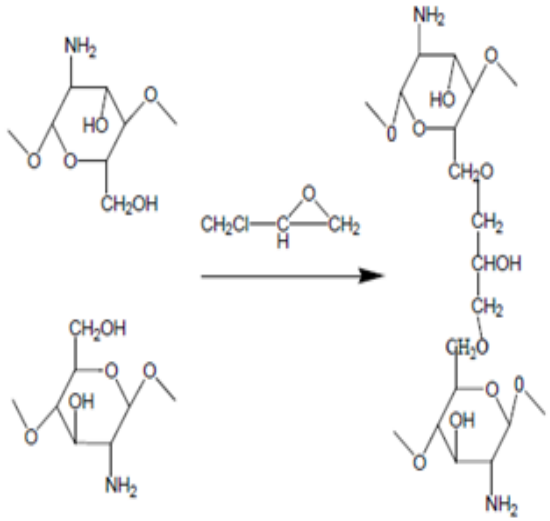


Gambar 4. Spektrum FTIR kitosan karbon (A), kitosan karbon terikat silang (B), kompleks kitosan-Cr(III)-C (C), kompleks kitosan-Cr(III)-C terikat silang (D), dan KTI-Cr(III) (E)

Hasil analisis FTIR menunjukkan overlapping vibrasi gugus -NH dan -OH *stretching* membran kitosan terdapat pada serapan bilangan gelombang 3472,62 cm^{-1}, pada membran kitosan/C terdapat pada serapan bilangan gelombang 3296,03 cm^{-1}. Spektrum vibrasi gugus –OH dan NH_2 sebagai serapan karakteristik cenderung melebar karena adanya ikatan tumpang tindih pada gugus –OH dan -NH_2 (Simonscue, 2012; Zaharah *et al.,* 2015). Perubahan pita serapan pada gugus -OH dan -NH terjadi pada kompleks kitosan-Fe(III)-C menjadi 3425,52 cm^{-1} dan kompleks kitosan-Cr(III)-C 3371,09 cm^{-1}. Penambahan ion logam menyebabkan massa tereduksi gugus fungsi –OH dan –NH sebagai situs aktif pengikatan ion logam meningkat ditandai dengan pergeseran pita serapan bilangan gelombang. Hal ini dipengaruhi adanya ikatan yang terbentuk antara kedua gugus tersebut dengan ion logam Cr(III) dan Fe(III) yang membentuk suatu kompleks (Shofiyani et al., 2015). Hal ini diperjelas oleh puncak vibrasi –OH bending dan –NH bending kompleks kitosan-Fe-(III)-C di 1152,92 cm^{-1} dan 1564,19 cm^{-1} sedangkan pada kompleks kitosan-Cr(III)-C di daerah 1153 cm^{-1} dan 1581 cm^{-1}.

Puncak spektrum vibrasi C-H *stretching* kompleks kitosan-Fe(III)-C berada pita serapan bilangan gelombang 2883,14 cm^{-1} dan kompleks kitosan-Cr(III)-C sebesar 2882,73 cm^{-1}, setelah dilakukan proses ikat silang terjadi pembentukan gugus C-OH seperti ditunjukkan melalui reaksi pada Gambar 5. Konfirmasi pembentukan membran KTI-Fe(III)-C ditunjukkan dengan pita serapan gugus –NH *bending* di 1560 cm^{-1} dan KTI-Cr-(III)-C di 1575 cm^{-1}, diperjelas dengan vibrasi –OH bending KTI-Fe(III)-C di 1154,88 cm^{-1} dan KTI-Cr(III)-C di 1077,57 cm^{-1}. Pergeseran pita serapan bilangan gelombang ini karena massa tereduksi kitosan berkurang akibat proses desorpsi ion logam pencetak pada membran KTI-Fe(III)-C dan KTI-Cr(III)-C. Pita serapan pada vibrasi gugus -NH dan -OH *stretching* membran KTI-Fe(III) brada di 3401,77 cm^{-1} dan KTI-Cr(III) di 3500 cm^{-1} namun setelah dikonversi menjadi KTI-Fe(III)-C dan KTI-Cr(III)-C terjadi penurunan bilangan gelombang menjadi 3265,62 cm^{-1} dan 3504,91 cm^{-1}. Diduga penambahan karbon sebagai material komposit mengakibatkan massa kitosan menjadi berkurang, sehingga gugus aktif kitosan menjadi lebih sedikit berikatan dengan ion logam Fe(III) dan Cr(III). Fenomena penurunan pita serapan bilangan gelombang merupakan ketentuan dari berlakunya Hukum Hooke yang dimana terjadi korelasi massa suatu senyawa dengan tampilan spektrum FTIR pada suatu senyawa (Qaddafi *et al.,* 2014).

Pada kondisi asam, gugus aktif kitosan yaitu gugus NH_2 mengalami protonasi menjadi NH_3^+ sehinggai akan membentuk kompleks dengan ion logam yang ditambahkan. Gugus hidroksil memiliki pasangan elektron bebas yang berasal dari atom oksigen, elektron bebas ini akan berikatan dengan ion logam dan membentuk kompleks melalui ikatan kovalen (Rahmi, 2007; Pertiwi, 2013). Proses ikat silang menghubungkan gugus kitosan satu dengan lainnya melalui ikatan yang terbentuk antara gugus hidroksil (-OH) pada kitosan dengan gugus alkil pada epiklorohidrin (Shweta dan Sonia, 2013). Na_2EDTA sebagai pengkhelat akan mendesorpsi ion logam terikat silang pada kitosan, dengan gugus –COOH dan –NH_2 akan membentuk cincin yang terstruktur dan mengelilingi ion logam. Persentase hasil proses desorpsi ion logam pencetak pada keempat jenis membran ditunjukkan pada Tabel 1.



Gambar 5. Reaksi kitosan terikat silang (Chen *et al.,* 2011)

Selektivitas Membran KTI dan KTI-C Terhadap Ion Target

Selektivitas adsorben terhadap ion logam dipengaruhi oleh berbagai faktor, salah satunya adalah persaingan ion logam (Shofiyani *et al.,* 2015). Pada penelitian ini selektivitas membran kitosan KTI dan KTI-C dipelaari dalam sistem larutan yang mengandung campuran 2 ion logam dan 3 logam. Selektivitas membran KTI dan KTI-C diamati dengan melakukan pemisahan kompetitif pada larutan yang mengandung 2 campuran ion logam Fe(III) dan Cr(III), serta 3 campuran ion logam yaitu Fe(III), Cu(II), Zn(II), dan Cr(III), Cu(II), Zn(II). Ion logam Cu(II) dan Zn(II) digunakan sebagai pesaing untuk adsorpsi ion logam Cr(III) dan Fe(III). Data perbandingan nilai selektivitas tiap membran terhadap ion logam yang berbeda ditunjukan pada Tabel 2,3 dan 4.

Tabel 1. Persentase Total Ion Fe(III) dan Cr(III) Hasil Elusi Na_2EDTA

Membran	Konsentrasi ion Fe(III) (mg/L)		% Total Elusi
	Awal	Terelusi	
KTI-Fe(III)	4123,8830	1881	45,61%
KTI-Fe(III)-C	4123,8830	2591,7	62,85%
KTI-Cr(III)	4221,601	3525	83,50%
KTI-Cr(III)-C	4221,601	2886,8	68,38%

Tabel 2. Selektivitas Membran Terhadap Fe(III) dan Cr(III) dalam Campuran Ion Logam Fe(III), Cr(III)

Membran	*Q(mmol/g)*		*D(L/g)*		*α*	
	Fe(III)	Cr(III)	Fe(III)	Cr(III)	$\alpha_{Fe/Cr}$	$\alpha_{Cr/Fe}$
Kitosan	4,358	12,179	2,621	5,737	0,457	2,044
Kitosan-C	3,167	8,381	2,107	4,106	0,513	1,949
KTI-Fe(III)	2,126	6,121	1,257	3,054	0,412	2,430
KTI-Fe(III)-C	2,787	8,115	1,582	3,792	0,417	2,397
KTI-Cr(III)	3,478	9,683	2,031	4,240	0,479	2,088
KTI-Cr(III)-C	2,138	5,614	1,432	2,717	0,527	1,897

Tabel 3. Selektivitas Membran Terhadap Cr(III) dalam Campuran Ion Logam Cr(III), Cu(II), Zn(II)

Membran	*Q(mmol/g)*			*D(L/g)*		
	Cr(III)	Cu(II)	Zn(II)	Cr(III)	Cu(II)	Zn(II)
Kitosan	20,637	5,530	4,682	14,4962	6,514	10,888
Kitosan-C	10,678	2,799	2,388	6,665	2,987	4,844
KTI-Cr(III)	10,328	2,7	2,390	6,229	2,821	5,288
KTI-Cr(III)-C	6,736	1,811	1,523	1,523	2,307	3,213

Tabel 4. Selektivitas Membran Terhadap Fe(III) dalam Campuran Ion Logam Fe(III), Cu(II), Zn(II)

Membran	*Q(mmol/g*			*D(L/g)*		
	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
Kitosan	8,299	7,093	6,732	16,663	8,414	16,221
Kitosan-C	8,299	4,965	4,312	9,789	5,713	10,051
KTI-Fe(III)	3,476	2,280	1,983	3,033	2,5	4,507
KTI-Fe(III)-C	4,716	3,15	2,774	3,809	3,355	6,248

Keterangan : Q = jumlah ion teradsorpsi
α = koefisien selektivitas
D = rasio distribusi

Tabel 2 menunjukkan jika membran KTI-Cr(III), KTI-Cr(III)-C selektif untuk ion logam Cr(III) sedangkan membran KTI-Fe(III), KTI-Fe(III)-C selektive untuk ion logam Fe(III). Namun terjadi pengecualian pada membran KTI-Fe dan KTI-Fe(III)-C, kedua membran tersebut diharapkan selektif untuk ion logam Fe(III), tetapi hasil pengamatan menunjukkan kedua jenis membran tersebut memiliki nilai koefisien selektifitas yang lebih tinggi terhadap ion logam Cr(III). Ion logam Fe(III) dan Cr(III) tergolong ke dalam asam keras berdasarkan teori HSAB, namun kedua ion logam tersebut memiliki perbedaan ukuran jari-jari ionik, ion logam Fe(III) memiliki ukuran jari-jari sebesar 0,66 Å dan ion logam Cr(III) sebesar 0,62 Å (Person, 2010). Ukuran jari-jari berpengaruh terhadap tingkat keasaman kedua ion logam, ion logam Cr(III) memiliki ukuran jar-jari ionik yang lebih kecil jika dibandingkan dengan ion logam Fe(III) sehinggga ion logam Cr(III) memiliki tingkat keasaman yang lebih tinggi dibandingkan ion logam Fe(III). Oleh karena itu, membran KTI-Fe (III) dan KTI-Fe(III)-C lebih cenderung mengadsorpsi ion logam Cr(III) dibandingkan ion logam Fe(III).

Tabel 3 menujukkan kemampuan membran KTI-Cr dalam mengadsoprsi ion logam relatif lebih tinggi dibandingkan dengan membran KTI-Cr/C, karena pada KTI-Cr terjadi interaksi kimia antara gugus aktif kitosan $–NH_2$ dan OH dengan ion logam yang diadsorpsi, karena kedua gugus tersebut dapat mengikat ion logam dan membentuk senyawa kompleks (Laksono, 2008). Karbon sebagai material komposit pada KTI-Cr(III)-C relatif tidak selektif terhadap ion logam dimungkinkan interaksi antara ion logam dengan karbon yang mengakibatkan retensi pada membran KTI-Cr(III)-C lebih rendah.

Membran KTI-Cr(III) dan KTI-Cr(III)C relatif selektif mengadsoprsi ion logam Cr(III) dibandingkan ion logam Cu(II) dan Zn(II). Namun, jika dibandingkan nilai *Q* dan *D* pada membran KTI-Cr relatif lebih tinggi dibandingkan pada membran KTI-Cr(III)-C. Hal ini mengindikasikan konfigurasi spasial mempunyai peran penting dalam pengikatan ion logam pada membran KTI-Cr(III). Hasil ini dipengaruhi oleh keberhasilan proses elusi pada membran KTI-Cr(III) yang lebih tinggi jika dibandingkan membran KTI-Cr(III)-C ditunjukkan pada Tabel 1.

Kemampuan retensi pada membran KTI-Fe(III)-C relatif lebih tinggi jika dibandingkan dengan dengan membran KTI-Fe(III) ditunjukkan dengan peningkatan nilai *Q* dan *D* tiap ion logam. Membran KTI-Fe(III) dan KTI-Fe(III)-C relatif selektif mengadsoprsi ion logam Fe(III) dibandingkan ion logam Cu(II) dan Zn(II). Membran KTI-Fe(III)-C memiliki nilai nilai *Q* dan *D* Fe(III) yang lebih tinggi bandingkan membran KTI-Fe(III). Hal ini menunjukkan keberhasilan proses elusi pada membran KTI-Fe(III)-C lebih tinggi jika dibandingkan membran KTI-Fe(III) ditunjukkan seperti pada Tabel 4. Hasil pengamatan menunjukkan membran KTI-Cr (III) dan KTI-Cr(III)-C relatif selektif terhadap ion logam target Cr(III), sedangkan membran KTI-Fe(III) dan KTI-Fe(III)-C relatif selektif untuk ion logam target Fe(III). Hal ini mengindikasikan konfigurasi spasial yang terbentuk memiliki karakteristik yang sesuai dengan templat ion logam yang digunakan pada saat proses pencetakan.

Menurut Shofiyani *et al,* (2015) selektivitas membran tercetak ion sangat dipengaruhi oleh ukuran ion. Jika ditinjau berdasarkan teori HSAB *(Hard Soft Acid Base)* ion logam Cr(III) dan ion logam Fe(III) termasuk ke dalam golongan asam keras, sehingga ion logam Cr(III) dan ion logam Fe(III) lebih mudah berinteraksi dengan gugus aktif kitosan yaitu gugus amina ($-NH_2$) dan hidroksil (-OH) yang merupakan basa keras (Person, 2010). Menurut teori HSAB asam keras akan berikatan dengan basa keras, sedangkan asam lunak akan berikatan dengan basa lunak. Oleh karena itu, membran kitosan, kitosan-C, KTI-Cr(III), KTI-Cr(III)-C cenderung mengadsorpsi ion logam Cr(III) dan membran kitosan, kitosan-C, KTI-Fe(III), KTI-Fe(III)-C cenderung mengadsropsi ion logam Fe(III) jika dibandingkan ion logam Cu(II) dan Zn(II) yang merupakan golongan asam *borderline*.

Keberadaan ion logam Cu(II) dan Zn(II) sebagai ion pesaing sangat berpengaruh terhadap selektivitas membran kitosan, kitosan-C, KTI-Cr(III), KTI-Cr(III)-C, KTI-Fe(III) dan KTI-Fe(III)-C. Ion logam Cu(II) memiliki jari-jari sebesar 0,73Å dan ion logam Zn(II) memiliki jari-jari sebesar 0,74 Å, ion logam Cu(II) dengan nilai jari-jari

yang lebih kecil memiliki tingkat keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan ion logam Zn(II), sehingga membran kitosan, kitosan/C serta membran KTI dan KTI-C juga cenderung mengadsorpsi ion logam Cu(II) dibandingkan dengan ion logam Zn(II) ditunjukan oleh nilai *Q* (jumlah ion teradosorpsi) pada ion logam Cu(II) yang sedikit lebih besar dibandingkan dengan ion logam Zn(II) (Jnr *et al.,* 2003).

Nilai rasio distribusi (*D*) menyatakan perbandingan konsentrasi total suatu ion logam yang dapat dipisahkan melalui membran dalam campuran larutan yang terdiri dari beberapa jenis ion logam. Jika diamati hasil yang diperoleh distribusi ion logam Cr(III) dan Fe(III) pada membran memiliki nilai rasio yang tertinggi, disusul oleh ion logam Zn(II), dan ion Cu(II).

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan:

1. Sintesis membran komposit KTI-Fe(III)-C dan KTI-Cr(III)-C melibatkan gugus -NH_2 dan -OH yang membentuk ikatan dengan ion logam Fe(III) dan Cr(III), ditunjukkan oleh pergeseran pita serapan bilangan gelombang. Pergeseran tersebut terjadi karena proses penataan ulang situs aktif kitosan melalui teknik pencetakan ion.
2. Pada sistem larutan yang mengandung dua jenis ion logam, selektivitas membran KTI-Cr(III)- C relatif terhadap ion logam Cr(III). Membran KTI-Fe(III)-C relatif kurang selektif terhadap ion logam Fe(III).
3. Pada sistem larutan yang mengandung tiga jenis ion logam selektivitas membran KTI-Fe(III)-C, dan membran KTI-Cr(III)-C relatif selektif terhadap ion logam Cr(III) .

DAFTAR PUSTAKA

Chen, C.Y., Yang, C.Y., and Chen, A.H., 2011, Biosorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Pb(II), Ions by Crosslinked Metal Imprinted Chitosan, with Epiclorohydrin, *J. Of Enviromental Management*, 92 :796-802.

Jnr, H.M., Abia, A.A.,and SPIFF, A.I., 2003. Removal of Cu(II) and Zn(II) Ions from Wastewater by cassavam(Manihot esculenta Cranz), *Affrican J.Of Biotechnology*, 2(10) :360-364

Kusumawati, N., dan Tania, S., 2012, Pembuatan dan Uji Kemampuan Membran Kitosan Sebagai Membran Ultrafiltrasi Untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B, *Molekul*, 7(1) :43-52.

Laksono, E.W., 2009, Kajian Terhadap Aplikasi Kitosan Sebagai Adsorben Ion Logam Dalam Limbah *Cair, J. Kimia*.

Meriatna., 2008, Penggunaan Membran Kitosan Untuk Menurunkan Kadar Logam Krom (Cr) dan Nikel (Ni) dalam Limbah Cair Industri Pelapisan Logam, Universitas Sumatera Utara, Magister Teknik Kimia, (Tesis).

Ngah, W.S Wan., Ghani, S. Ab., Kamari, A., 2005, Adsorption Behavior Of Fe(II) and Fe(III) Ions in Aqueos Solution on Chitosan And Cross-linked Chitosan Beads, *Bioresource Technology*, 96 :443-450.

Pertiwi, C., 2013, Pengaruh Iradiasi Sinar-Γ Terhadap Pembentukan Ikatan Silang Kulit Pisang-Epiklorohidrin, Uniersitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah, Fakultas Sains dan Teknologi, (Skripsi).

Person, I., 2010, Hydrated Metal Ions In Aqueous Solution: How Reguler Are Their Structures, *Pure Appl,Chem,* 82(10) :1901-1917.

Qaddafi, M.; Wahab.; W; Nafie, N.L. dan Taba, P., 2014, Imprinted Nickel-Cobalt Chitosan As A Specific Adsorbent of Nickel (Ni^{2+}) And Cobalt (Co^{2+}), International, *J.Of Scientific & Technology Research*, 3(9) :37-42.

Shofiyani, A., Narsito., Santoso, S.J., Noegrohati.; Zaharah, T.A., and Sayekti, E., 2015, Cadmium Adsorption On Chitosan/Chorella Biomass Sorbent Prepared By Ionic-Imprinting Technique, *J.Chem,* 15(2) :163-17.

Simonscue, C.M., 2012, Application of FTIR Spectroscopy in Enviromental Studies,

Shweta, A., and Sonia, P., 2013, Pharmaceutical Relevance Of Crosslinked Chitosan in Microparticulate Drug Delivery, International Research *J. Of Pharmacy,* 2(2) :45-51.163-17.

Sudibandriyo, M., 2003, A Generalized Ono-Kondo Lattice Model For High Pressure on Carbon Adsorben, Oklahoma State University.

Wibowo, N., Setiawan, J., dan Ismadji, S., 2004, Modifikasi Gugus Aktif Suatu Karbon dan Karakterisasinya, *J.Teknik Kimia Indonesia*, 3(1) :39-46.

Zaharah, T.A., Shofiyani, A dan Sayekti, E., 2015, Karakterisasi Biomassa Chlorella sp Terimobilisasi Pada Kitosan untuk Adsorpsi Kromium(III) dalam Larutan, *alchemy J. Penelitian Kimia,* 11(1) :15-28.

.