

PENGARUH pH DAN JUMLAH KITOSAN MODIFIKASI PADA EKSTRAKSI FASA PADAT TEMBAGA(I)TIOSULFAT

Alfita Safitri, Ani Mulyasuryani*, Akhmad Sabarudin

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

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

ABSTRAK

Kitosan modifikasi dapat digunakan sebagai fasa padat pada ekstraksi tembaga(I)tiosulfat. Efisiensi ekstraksi bergantung pada pH dan jumlah fasa padat. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh pH dan jumlah kitosan modifikasi terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat. Modifikasi kitosan menggunakan senyawa TMAS (*Trimetilamine Sulfur Trioxide*) yang direaksikan dalam larutan Na_2CO_3 . Pengaruh pH dipelajari pada kisaran pH 4-10 dengan kitosan modifikasi yang digunakan sebanyak 0,1 g. Pengaruh jumlah kitosan modifikasi dipelajari pada 0,1; 0,15; 0,2; dan 0,25 g kitosan modifikasi. Ekstraksi dilakukan untuk mengekstrak 10 mL tembaga(I)tiosulfat 10 ppm baik pada pengaruh pH maupun pengaruh jumlah kitosan modifikasi. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa pH dan jumlah kitosan modifikasi mempengaruhi efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat. Efisiensi ekstraksi optimum diperoleh pada pH 6 dan peningkatan jumlah kitosan modifikasi sebanding dengan jumlah tembaga terekstrak.

Kata kunci: ekstraksi fasa padat, kitosan, tembaga(I)tiosulfat.

ABSTRACT

The modified chitosan can be used as a solid phase in extraction of copper(I)thiosulfate. The efficiency of extraction depends on the pH and amount of solid phase. This research are to study the influence of pH and amount of modified chitosan on the efficiency of extraction of copper(I)thiosulfate. Modification of chitosan use TMAS (*Trimetilamine Sulfur Trioxide*) as a reactant and that is reacted in Na_2CO_3 solution. Effect of pH was studied in the pH range of 4-10 with 0.1 g modified chitosan. Effect of the amount of modified chitosan is studied at 0.1, 0.15, 0.2, and 0.25 g modified chitosan. Extraction was done by using 10 mL of copper(I)thiosulfate 10 ppm both in the effects of pH and amount of modified chitosan. The results of the research indicate that the pH and amount of modified chitosan affects to the efficiency of extraction of copper(I)thiosulfate. Optimum extraction efficiency obtained at pH 6 and an increase in the amount of modified chitosan proportional to the amount extraction of copper.

Keywords: solid phase extraction, chitosan, copper(I)thiosulfate.

PENDAHULUAN

Logam tembaga (Cu) dapat ditemukan dalam bijih emas [1]. Salah satu metode alternatif pelarutan bijih emas yang sedang dikembangkan adalah menggunakan larutan tiosulfat. Pada metode tersebut, tembaga dalam bijih emas akan membentuk ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ [2]. Dengan demikian, untuk memperoleh logam tembaga dalam bijih emas diperlukan metode pemisahan.

Metode pemisahan tembaga(I)tiosulfat yang sudah dikembangkan adalah ekstraksi fasa padat tembaga(I)tiosulfat menggunakan fasa padat *nata de coco* modifikasi CTAB, memberikan efisiensi ekstraksi 55% dan *recovery* 8,49% [3]. Berdasarkan penelitian tersebut, efisiensi ekstraksi yang rendah disebabkan oleh sifat CTAB yang merupakan amina kuartener. Untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi, amina kuartener dapat diganti dengan amina primer, sekunder ataupun tersier. Salah satu fasa padat yang merupakan sumber amina primer ($-NH_2$) adalah kitosan [4,5]. Agar gugus amina pada kitosan dapat berfungsi untuk mengikat ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ harus dikondisikan pada $pH < 6,3$ [6,7,8]. Pada pH tersebut, ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ tidak stabil dan stabil pada $pH > 5$ [9]. Pada penelitian ini dilakukan modifikasi kitosan sehingga amina primer pada kitosan menjadi amina sekunder untuk meningkatkan nilai pKa kitosan.

Modifikasi gugus amina pada kitosan dari amina primer menjadi amina sekunder telah dikembangkan dengan beberapa pereaksi yaitu dengan NMDG (*N-methyl-D-glucamine moiety*) dan TMAS (*Trimetilamine Sulfur Trioxide*). Modifikasi kitosan dengan NMDG diperoleh pKa 10,9 [10] sedangkan nilai pKa kitosan modifikasi TMAS belum diketahui. Pereaksi NMDG berfungsi untuk mengubah amina primer menjadi amina sekunder serta memberikan gugus tambahan yaitu amina tersier. Dengan demikian, pada penelitian ini modifikasi kitosan digunakan pereaksi TMAS [11].

Kitosan akan dimodifikasi dengan mengubah gugus amina primer ($-NH_2$) menjadi amina sekunder ($-NH_2R$) untuk meningkatkan nilai pKa kitosan menggunakan senyawa TMAS sehingga menjadi ($-NH_2SO_3^-$). TMAS merupakan senyawa kompleks yang reaktif, selektif dan sensitif [12,13]. Peningkatan nilai pKa kitosan dapat dijelaskan berdasarkan data kebasaaan senyawa amina, $pKa (CH_3)_2NH > pKa CH_3NH_2 > pKa (CH_3)_3N > pKa NH_3$ [14]. Berdasarkan data tersebut, amina sekunder lebih basa daripada amina primer atau amina tersier sehingga dapat diduga bahwa kitosan amina sekunder akan memiliki $pKa > 6,3$. Kitosan amina sekunder dengan modifikasi NMDG diperoleh pKa 10,9 [11]. Dari penjelasan tersebut, kitosan yang dimodifikasi TMAS akan memiliki $pKa > 6,3$.

Kitosan modifikasi dan stabilitas ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ dipengaruhi oleh pH sehingga pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat. Efisiensi ekstraksi juga tergantung pada jumlah gugus amina sekunder terprotonasi sehingga perlu diteliti pengaruh jumlah kitosan modifikasi.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah logam tembaga, kitosan, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl, Na_2CO_3 , AgNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ merupakan produk dari Merck dengan kualitas untuk analisis (PA *grade*), kompleks TMAS (Sigma-Aldrich).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah SSA SHIMADZU AA-6200, pH meter Inolab, pengocok Edmund Buhler SM-25, dan pengaduk magnet IKAMAG[®]RH.

Prosedur modifikasi kitosan

Padatan Na_2CO_3 sebanyak 7,17 g dilarutkan dalam 80 mL akuades. Kitosan sebanyak lima gram dimasukkan ke dalam larutan Na_2CO_3 dengan diaduk dan dipanaskan. Padatan TMAS sebanyak 2,423 g dimasukkan ke dalam suspensi kitosan dengan diaduk dan dipanaskan selama 40 jam. Kitosan modifikasi dikeringkan dalam oven dan ditimbang hingga berat konstan.

Prosedur penentuan kapasitas tukar kitosan dan kitosan modifikasi

Kitosan dan kitosan modifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 10 mL NaCl 0,01 M. Suspensi dikocok dengan kecepatan 150 rpm selama 2,5 jam, disaring dan dibilas dengan akuades. Filtrat ditampung dan ditambahkan 7 tetes K_2CrO_4 1% (b/v). Filtrat dititrasi dengan larutan AgNO_3 0,01 M hingga terjadi perubahan warna menjadi jingga. Titrasi dilakukan triplo dan dicatat volume yang dibutuhkan.

Pengaruh pH terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat

Kitosan modifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 10 mL larutan tembaga(I)tiosulfat 10 ppm pH 4-10. Suspensi dikocok dengan kecepatan 150 rpm selama 2,5 jam. Suspensi hasil ekstraksi disaring dan filtratnya diukur dengan SSA ($\lambda = 324,84$ nm), dilakukan triplo untuk masing-masing pH.

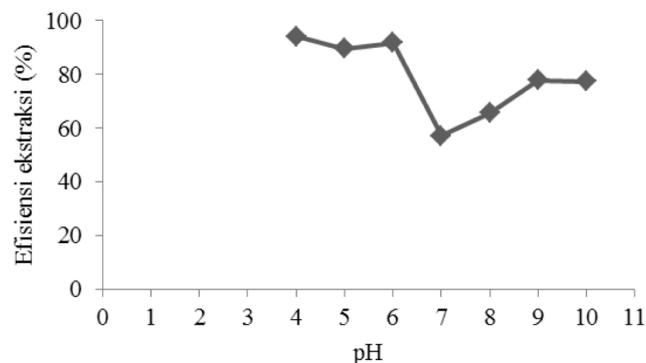
Pengaruh jumlah kitosan modifikasi terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat

Kitosan modifikasi sebanyak 0,1; 0,15; 0,2; dan 0,25 g masing-masing ditambahkan 10 mL tembaga(I)tiosulfat 10 ppm pada pH optimum. Suspensi dikocok dengan kecepatan 150 rpm selama 2,5 jam. Suspensi hasil ekstraksi disaring dan filtratnya diukur dengan SSA ($\lambda = 324,84$ nm), dilakukan triplo untuk masing-masing jumlah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat

Hasil penelitian pengaruh pH terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat oleh kitosan modifikasi ditunjukkan pada Gambar 1. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa jumlah gugus amina yang terprotonasi pada pH 4-6 tidak berbeda secara signifikan karena jumlah ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ yang terekstraksi tetap dan adanya pengaruh ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ yang membutuhkan tiga situs aktif $-\text{NH}_2\text{R}^+$ dari kitosan modifikasi untuk terikat sehingga apabila jumlah muatan tidak berubah tiga kali lebih besar maka jumlah ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ yang terekstraksi juga tetap.

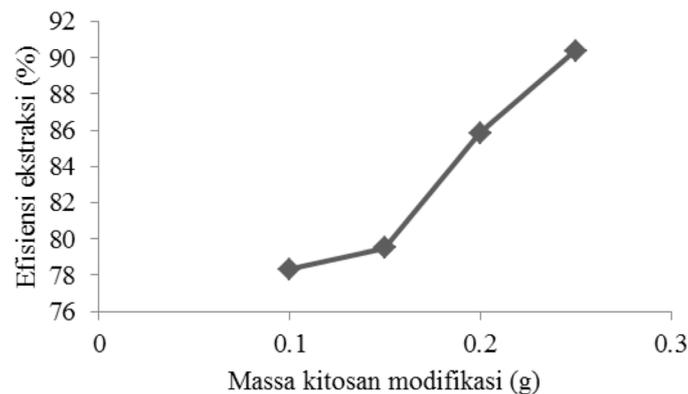


Gambar 1. Kurva hubungan pengaruh pH tembaga(I)tiosianat terhadap efisiensi ekstraksi

Pada pH 7, efisiensi ekstraksi adalah paling rendah. Hal ini disebabkan oleh jumlah $-\text{NH}_2\text{R}^+$ sedikit sedangkan ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ stabil sehingga ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ tidak dapat terikat secara elektrostatis oleh kitosan modifikasi. Pada pH 8-10 efisiensi ekstraksi meningkat kembali. Hal ini disebabkan oleh terbentuknya khelat antara ion Cu^+ dengan pasangan elektron bebas pada atom N dari kitosan modifikasi yang tidak terprotonasi [7]. Hal tersebut disebabkan sebagian ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ teroksidasi oleh oksigen di udara bebas membentuk SO_3^- [9] sehingga kesetimbangan pembentukan kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ bergeser ke arah penguraian kembali menjadi ion Cu^+ . Ion Cu^+ akan lebih mudah membentuk khelat dengan pasangan elektron bebas pada atom N dari kitosan yang tidak terprotonasi. Efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat pada pH 9 dan 10 cenderung tetap namun lebih rendah dibandingkan pH 6. Hal ini disebabkan efisiensi ekstraksi pada pH 9 dan 10 hanya terjadi karena terbentuknya khelat antara ion Cu^+ dengan kitosan modifikasi yang sudah tidak terprotonasi. Dari pembahasan tersebut dapat disimpulkan bahwa pH 6 merupakan pH optimum ekstraksi tembaga(I)tiosulfat oleh kitosan modifikasi.

Pengaruh jumlah kitosan modifikasi terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh jumlah kitosan modifikasi terhadap efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat. Hasil dari penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2 yang menjelaskan bahwa semakin banyak jumlah kitosan modifikasi maka semakin banyak jumlah tembaga yang terekstraksi. Apabila jumlah fasa padat semakin banyak maka jumlah situs aktif $-NH_2R^+$ pada kitosan modifikasi juga semakin banyak sehingga semakin banyak jumlah ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ yang dapat terikat. Apabila jumlah kitosan modifikasi ditingkatkan 1,5 kali menjadi 0,15 g maka jumlah tembaga terekstraksi meningkat 1,02 kali lebih besar. Apabila jumlah kitosan modifikasi ditingkatkan dua kali menjadi 0,2 g maka jumlah tembaga terekstraksi meningkat 1,1 kali lebih besar. Apabila jumlah kitosan modifikasi ditingkatkan 2,5 kali lebih besar maka jumlah tembaga terekstraksi meningkat 1,15 kali lebih besar. Jadi, jumlah tembaga terekstraksi akan cenderung meningkat sebesar 0,05 kali lebih besar setiap kenaikan 0,05 g kitosan.



Gambar 2. Kurva hubungan pengaruh jumlah kitosan modifikasi terhadap efisiensi

Kitosan modifikasi memiliki kapasitas tukar 0,17 mmol/g terhadap ion Cl^- . Ion yang diekstraksi pada penelitian ini adalah ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ yang merupakan ion trivalen. Ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ yang terikat secara elektrostatis dengan situs aktif fasa padat yang terprotonasi $-NH_2R^+$ memiliki perbandingan 1:3, setiap satu ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ akan terikat pada tiga situs aktif $-NH_2R^+$ pada kitosan modifikasi. Situs aktif kitosan modifikasi dipelajari pada perbandingan 1:3, 1:6, 1:7,5 dan 1:9. Kitosan modifikasi dibuat 10 kali lebih besar dengan tujuan untuk menyediakan situs aktif $-NH_2R^+$ dari kitosan modifikasi yang semakin banyak sehingga ion kompleks $[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ dapat terekstraksi secara maksimal. Jumlah fasa padat yang digunakan merupakan hasil perhitungan berdasarkan kapasitas tukar kitosan modifikasi.

Efisiensi ekstraksi tembaga(I)tiosulfat belum mencapai 100% meskipun jumlah fasa padat telah ditingkatkan 10 kali. Hal ini disebabkan pengaruh dari struktur ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ yang besar [1] sehingga saat satu ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ terikat pada tiga situs aktif $-\text{NH}_2\text{R}^+$ akan menghalangi ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ lain untuk terikat. Adanya ion lain di dalam larutan juga dapat mempengaruhi ekstraksi seperti ion H_2PO_4^- dan HPO_4^{2-} yang mempunyai ukuran lebih kecil dibandingkan ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ sehingga situs aktif $-\text{NH}_2\text{R}^+$ akan cenderung mengikat ion tersebut menyebabkan situs aktif pada fasa padat belum mengikat ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ secara maksimal. Hal ini menjelaskan bahwa kemampuan kitosan modifikasi mengikat ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ juga dipengaruhi oleh faktor lain seperti ukuran ion kompleks $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ dan adanya ion lain dalam larutan analit.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa pH 4-10 mempengaruhi efisiensi ekstraksi dan diperoleh efisiensi ekstraksi optimum pada pH 6. Peningkatan jumlah kitosan modifikasi sebanding dengan jumlah tembaga yang terekstraksi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Greenwood, N. N. dan Earnshaw A., 1998, *Chemistry of The Elements*, School of Chemistry, University of Leeds, United Kingdom, pp. 1173-1199.
2. Black, S. B., 2006, The Thermodynamic Chemistry of The Aqueous Copper-Ammonia Thiosulfate System, *Thesis*, Murdoch University, Perth.
3. Primasari, I., 2010, Pengaruh Konsentrasi Ion Tiosulfat dan Tiosianat Terhadap Recovery Tembaga(I) Secara Ekstraksi Fasa Padat menggunakan Nata de coco, *Skripsi*, Universitas Brawijaya, Malang.
4. Aranaz, I., Mengibar M., Harris R., Panos, I., Miralles B., Acosta N., Galed G., dan Heras A., 2009, Functional Characterization of Chitin and Chitosan, *Curr. Chem. Biol.*, 3, pp. 203-230.
5. Rahmi dan Julinawati, 2009, Application of Modified Chitosan for Adsorben Ionic Cu^{2+} Metal in Diesel Oil, *Jurnal Natural*, 9, pp. 32-38.
6. Guzman, J., Saucedo I., Revilla J., Navarro R., dan Guibal E., 2003, Copper Sorption by Chitosan in The Presence of Citrate Ions: Influence of Metal Speciation on Sorption Mechanism and Uptake Capacities, *Int. J. Biol. Macromol.*, 33, pp. 57-65.

7. Guibal, E., 2004, Interaction of Metal Ions with Chitosan-based Sorbents: a Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, 38, pp. 43-74.
8. Mourya, V. K. dan Inamdar N. N., 2009, Trimethyl Chitosan and its Applications in Drug Delivery, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 20, pp. 1057-1079.
9. Deutsch, J. L., 2012, Fundamental Aspects of Thiosulfate Leaching of Silver Sulfide in The Presence of Additives, *Thesis*, The University of British Columbia, Vancouver.
10. Sabarudin, A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S., 2005, Synthesis of Cross-Linked Chitosan Possessing *N*-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for Adsorption/Concentration of Boron in Water Samples and Its Accurate Measurement by ICP-MS and ICP-AES, *Talanta*, 66, pp. 136-144.
11. Ho, Y-C., Wu S-J., Mi F-L., Chiu Y-L., Yu S-H., Panda N., dan Sung H-S., 2010, Thiol-Modified Chitosan Sulfate Nanoparticles for Protection and Release of Basic Fibroblast Growth Factor, *Bioconjugate Chem.*, 21, pp. 28-38.
12. Schrickel, J., 2010, Sulfur Trioxide Amine Complexes: Versatile Reagents in Organic Synthesis, *RSC Symposium*, Berlin.
13. Schrickel, J., 2011, Sulphur Trioxide Amine Complexes: More than reagents, *Speciality Chemicals Magazine*, Chemistry Corner, Berlin, pp. 1-6.
14. Fessenden, R. J., dan Fessenden J. S., 1995, *Kimia Organik*, Diterjemahkan oleh Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Ph.D., 1982, Jakarta, Penerbit Erlangga.