

## PENGARUH PENAMBAHAN KITOSAN PADA SILIKA ABU SEKAM PADI SEBAGAI ADSORBEN KITOSAN-SILIKA UNTUK MENURUNKAN ION Pb(II)

### *EFFECT OF ADDING CHITOSAN TO RICE HUSK ASH SILICA AS A CHITOSAN-SILICA ADSORBENT TO REDUCE Pb(II) IONS*

Hesti Sri Prehatini dan Amaria Amaria\*

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Universitas Negeri Surabaya

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

\* Corresponding author, email: [amaria@unesa.ac.id](mailto:amaria@unesa.ac.id)

**Abstrak.** Adsorben kitosan silika (KS) dari abu sekam padi dan kitosan pharmaceutical grade dari cangkang udang untuk adsorpsi Pb(II) telah dibuat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH dan waktu adsorpsi terhadap kemampuan adsorpsi ion Pb(II) oleh KS. Abu sekam padi diekstraksi menjadi natrium silikat menggunakan NaOH. KS dibuat melalui metode sol gel dengan variasi volume kitosan dan silika yaitu 1:1 (KS 1:1) dan 2:1 (KS 2:1). Silika tanpa kitosan (KS 0:1) disintesis sebagai pembanding. KS hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FTIR. Kestabilan KS diuji menggunakan larutan pH 2-5 selama 24 jam. Pengaruh pH dan waktu adsorpsi diuji menggunakan larutan Pb(II). Konsentrasi Pb(II) sisa diukur menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer). Hasil identifikasi gugus fungsional FTIR KS menunjukkan serapan pada bilangan gelombang  $1637,02\text{ cm}^{-1}$  dan  $1060,1\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi tekuk  $\text{-OH}$  dari Si-OH dan vibrasi ulur Si-O dari Si-O-Si. Serapan pada bilangan gelombang  $1557,99\text{ cm}^{-1}$  dan  $1420,47\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk  $\text{-NH}$  dan vibrasi simetri  $\text{-CN}$  dari kitosan. KS 2:1 memiliki kestabilan 9% lebih tinggi dibandingkan dengan KS 1:1 pada pH 2-5 selama 24 jam. Pengaruh pH adsorpsi untuk adsorpsi Pb(II) oleh KS 2:1 pada pH 2-5 terus meningkat hingga mencapai pH optimum pada pH 5 dengan kemampuan adsorpsi sebesar 39,4 mg/g. Pengaruh waktu adsorpsi untuk adsorpsi Pb(II) meningkat dan mencapai waktu adsorpsi optimum pada waktu adsorpsi 20 menit. Data waktu adsorpsi menunjukkan bahwa KS 2:1 mengikuti model kinetika pseudo orde kedua dengan konstanta laju reaksi sebesar  $9,072\text{ g mmol}^{-1}\text{ mnt}^{-1}$ .

**Kata Kunci:** Silika, kitosan, adsorpsi, Pb(II)

**Abstract.** Chitosan silica (KS) adsorbent from rice husk ash and chitosan pharmaceutical grade from for Pb(II) adsorption was prepared. This study aims to determine the effect of pH and adsorption time on the adsorption ability of Pb(II) ions by KS. Rice husk ash was extracted into sodium silicate using NaOH. KS was prepared using the sol gel method with varying volumes of chitosan and silica, namely 1:1 (KS 1:1) and 2:1 (KS 2:1). Silica without chitosan KS 0:1 was synthesized used as a comparison. The KS synthesized was characterized using FTIR. The stability of KS was tested using a solution of pH 2-5 for 24 hours. The effect of pH and adsorption time was tested using Pb(II) solution. The remaining concentration of Pb(II) was measured using an AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer). The results of the identification of the FTIR KS functional group showed absorption at wave numbers  $1637.02\text{ cm}^{-1}$  and  $1060.1\text{ cm}^{-1}$  which showed  $\text{-OH}$  bending vibrations of Si-OH and Si-O stretching vibrations of Si-O-Si. Absorption at wave numbers  $1557.99\text{ cm}^{-1}$  and  $1420.47\text{ cm}^{-1}$  shows the  $\text{-NH}$  bending vibration and  $\text{-CN}$  symmetry vibration of chitosan. KS 2:1 has a stability of 9% higher than KS 1:1 at pH 2-5 for 24 hours. The effect of adsorption pH for Pb(II) adsorption by KS 2:1 at pH 2-5 continued to increase until it reached the optimum pH at pH 5 with an adsorption capacity of 39.4 mg/g. The effect of adsorption time for Pb(II) adsorption increased and reached optimum adsorption time at 20 minutes adsorption time. Adsorption time data showed that KS 2:1 followed a pseudo second order kinetic model with a reaction rate constant of  $9.072\text{ g mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ .

**Keywords:** Silica, chitosan, adsorption, Pb(II)

## PENDAHULUAN

Banyaknya perusahaan industri yang terus berkembang dapat meningkatkan pencemaran lingkungan. Wilayah Kenjeran, Surabaya memiliki total 24 perusahaan industri besar maupun sedang. Limbah industri yang dihasilkan dapat menjadi salah satu penyebab pencemaran Pb(II) di lingkungan. Penelitian Rijalinor [1] melaporkan kandungan Pb(II) pada pantai Kenjeran, Surabaya sebesar 0,0425 mg/L sampai 0,128 mg/L sedangkan untuk kandungan pada sedimen berkisar 49,542 mg/L sampai 85,642 mg/L. Konsentrasi tersebut melebihi standar baku mutu dalam Peraturan Pemerintah No.82 Tahun 2001 yang menyatakan kandungan Pb(II) dalam air tidak melebihi 0,03 mg/L. Kandungan Pb(II) yang tinggi mempengaruhi organisme yang hidup di dalam air, salah satunya kerang. Kerang memiliki mobilitas rendah, sehingga sangat bergantung pada habitatnya untuk mendapatkan makanan. Habitat yang tercemar Pb(II) akan meningkatkan kandungan Pb(II) kerang yang beresiko dikonsumsi manusia. Konsumsi Pb(II) yang tinggi dapat menyebabkan anemia dan tekanan darah tinggi. Selain itu, dapat merusak organ tubuh manusia seperti sistem saraf, reproduksi, dan ginjal [2].

Pencemaran Pb(II) dapat diatasi menggunakan adsorben. Salah satu adsorben yang banyak dikembangkan yaitu silika. Silika dapat ditemukan pada sekam padi sebagai  $\text{SiO}_2$  dengan kadar 94 – 96% [3]. Selain mengandung silika, sekam padi memiliki kandungan fosfor, kalium, kalsium dan magnesium. Silika memiliki gugus aktif silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) yang berperan aktif dalam proses adsorpsi [4]. Adsorben silika kurang efektif untuk mengadsorpsi logam. Hal tersebut disebabkan oleh atom oksigen pada gugus silanol memiliki kemampuan donor pasangan elektron bebas yang rendah. Oleh karena itu, diperlukan modifikasi gugus fungsional untuk meningkatkan adsorpsinya [5].

Modifikasi gugus fungsional silika dengan kitosan dapat meningkatkan adsorpsinya terhadap ion logam. Kitosan memiliki gugus aktif amin ( $-\text{NH}_2$ ) dan hidroksil ( $-\text{OH}$ ) yang dapat meningkatkan adsorpsi Pb(II) [6]. Susilowati et al. [7] melaporkan hasil penelitiannya bahwa kemampuan adsorpsi Pb(II) oleh kitosan-silika 2,1 kali lebih besar (1,9072 mg/g) dibandingkan dengan silika tanpa kitosan yang memiliki kemampuan adsorpsi sebesar 0,9062 mg/g.

Adsorben kitosan-silika tersebut disintesis dari *Tetraetil ortosilikat* (TEOS) dan kitosan menggunakan metode sol gel. Sementara itu, Indrawati dan Cahyaningrum [8] mensintesis silika-kitosan menggunakan agen penghubung glutaraldehid. Adsorben tersebut dibuat dengan perbandingan volume silika dengan kitosan 1:1 dan 2:1. Adsorben dengan perbandingan silika-kitosan 2:1 memiliki kestabilan pada pH 2-5 lebih tinggi daripada silika-kitosan 1:1.

Terkait sintesis adsorben untuk menurunkan ion Pb(II) menggunakan silika yang kurang efektif, maka pada penelitian ini dilakukan modifikasi gugus fungsional  $\text{NH}_2$  dan OH melalui penambahan kitosan pada silika dengan metode sol gel. Pada kitosan memiliki monomer glukosamin yang dapat dihubungkan secara ikatan silang melalui penambahan glutaraldehid [8]. Selain sebagai agen penghubung, glutaraldehid dapat meningkatkan kestabilan adsorben [9].

Pada penelitian ini dilakukan sintesis adsorben kitosan-silika melalui metode sol gel menggunakan prekursor natrium silikat dari abu sekam padi dan penambahan kitosan dengan agen penghubung glutaraldehid. Adsorben kitosan-silika hasil sintesis dikarakterisasi gugus fungsionalnya menggunakan FTIR dan diuji kestabilannya pada media asam. Adsorben kitosan-silika juga diuji kemampuan adsorpsinya untuk menurunkan ion Pb(II) dalam larutan pada pH 2-5 dan waktu adsorpsi 10-180 menit. Konsentrasi larutan Pb(II) sebelum dan sesudah adsorpsi diukur menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*).

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini: Sekam padi dari Bangkalan, HCl 37% p.a (Merck),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  p.a (Merck),  $\text{HNO}_3$  25% p.a (Merck), glutaraldehid 25% p.a (Merck), kitosan *Pharmaceutical Grade* dari cangkang udang, akuademineral,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (SAP), NaOH (SAP), dan asam asetat glacial (SAP).

### Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah:

AAS *Perkin Elmer* tipe *Analyist 700*, FT-IR *Thermo Scientific Nicolet IS10*, pH meter EUTECH, *sentrifuge PLC series*, *magnetic stirrer*, tanur, neraca analitik.

## Prosedur Penelitian

### Persiapan Abu Sekam Padi

Sekam padi direndam menggunakan air panas selama 1 jam dan dikeringkan di bawah sinar matahari hingga kering. Selanjutnya, sekam padi dihaluskan dan ditanur pada suhu 700°C selama 4 jam. Abu sekam padi digerus dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh [10]. Rendemen abu sekam padi dihitung menggunakan persamaan 1 [11]

$$\% \text{ rendemen abu} = \frac{\text{berat abu}}{\text{berat sekam padi}} \times 100\% \dots (1)$$

### Ekstraksi Natrium Silikat

Ekstraksi natrium silikat dari abu sekam padi mengikuti prosedur yang digunakan oleh Amaria [12]. Sebanyak 5 g abu sekam padi dicuci menggunakan 50 mL akuademineral dan 1 mL HCl 6M kemudian diaduk selama 2 jam. Abu sekam padi dicuci menggunakan akuademineral hingga pH 7. Abu sekam padi yang diperoleh ditambahkan 10 mL Na<sub>2</sub>EDTA dan diaduk selama 1 jam. Na<sub>2</sub>EDTA berfungsi untuk menghilangkan pengotor yang tertinggal dalam bentuk kelat ion-ion logam. Abu sekam padi dicuci kembali menggunakan akuademineral hingga pH 7 dan dikeringkan. Kemudian, abu sekam padi yang sudah dicuci, ditambahkan 30 mL NaOH 3,5M dan dipanaskan selama 1 jam, sehingga diperoleh natrium silikat. Natrium silikat hasil ekstraksi diukur konsentrasi Si dengan cara ditetesi reagen Merck Si. Selanjutnya, dibandingkan warna natrium silikat yang telah ditetesi reagen Merck Si dengan komparator warna Si dari Merck. Konsentrasi Si dihitung menggunakan persamaan 2 [11].

$$\text{mg/L [Si]} = \text{mg/L [SiO}_2\text{]} \times 0,467 \dots (2)$$

### Sintesis Kitosan-Silika

Larutan kitosan 1% dibuat dengan melarutkan 1 g kitosan dalam 100 mL asam asetat (2%, v/v). Kemudian, larutan ditambahkan 1 mL glutaraldehid 25% dan diaduk kembali selama 15 menit [13].

Adsorben kitosan-silika dibuat dengan variasi 0:1, 1:1, dan 2:1 dengan komposisi larutan kitosan : natrium silikat (v/v) hasil ekstraksi yang disajikan pada tabel 1. Campuran kitosan-silika dimasukkan dalam wadah dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Saat diaduk, campuran kitosan-silika ditambahkan HCl 3M tetes demi tetes hingga diperoleh pH 7. Campuran kitosan-silika didiamkan selama semalam untuk

proses *aging*. Gel yang diperoleh dicuci menggunakan akuademineral, sehingga pH air bekas cucian 7. Kemudian gel dioven pada suhu 70°C hingga berat konstan. Gel yang telah kering digerus dan dianalisis menggunakan FTIR.

Tabel 1. Variasi volume larutan kitosan dan natrium silikat

Variasi	V kitosan (mL)	V Natrium Silikat (mL)
0:1	-	15
1:1	15	15
2:1	30	15

### Uji Kestabilan Adsorben

Sebanyak 0,1 g adsorben kitosan-silika diinteraksikan dengan 10 mL larutan pH 2,3,4, dan 5. Kemudian, campuran dikocok selama 1 jam dan didiamkan semalam. Endapan disaring dan dikeringkan hingga berat konstan.

### Pembuatan Kurva Standar Pb

Larutan standar Pb 1, 5, 10, 20, 30, 40, dan 60 ppm sebanyak 50 mL dibuat dengan mengencerkan larutan kerja Pb 100 ppm. Tabel 2 menunjukkan jumlah volume larutan kerja Pb 100 ppm yang dibutuhkan.

Tabel 2. Volume larutan kerja Pb 100 ppm

Konsentrasi (ppm)	V larutan kerja Pb 100 ppm (mL)
1	0,5
5	2,5
10	5
20	10
30	15
40	20
60	30

Selanjutnya, larutan standar dihitung absorbansinya menggunakan AAS. Kurva standar dibuat dengan membuat grafik antara konsentrasi larutan standar dan absorbansi larutan.

### Pengaruh pH Adsorpsi

Adsorpsi logam Pb(II) dilakukan menggunakan sistem *batch* pada suhu ruang. Sebanyak 10 mg adsorben dicampurkan dengan 10 mL larutan Pb(II) 100 ppm pada variasi pH 2, 3, 4, dan 5. Pengaturan pH dilakukan dengan menambahkan larutan HNO<sub>3</sub> dan NaOH tetes demi tetes [14]. Campuran dikocok menggunakan *shaker* pada kecepatan 450 rpm selama 1 jam. Selanjutnya, campuran disentrifus pada kecepatan 2500 rpm selama 10 menit dan didekantasi untuk

memisahkan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh diukur kadar Pb(II) sisa menggunakan AAS. Konsentrasi Pb(II) teradsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan 3 [15].

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C)}{m} \dots\dots\dots (3)$$

$Q_e$  adalah Pb(II) teradsorpsi (mg/g),  $V$  merupakan volume larutan (L),  $C_0$  dan  $C$  adalah konsentrasi larutan Pb(II) sebelum dan sesudah adsorpsi (mg/L), sedangkan  $m$  merupakan massa adsorben yang digunakan (g).

### Pengaruh Waktu Adsorpsi

Sebanyak 10 mg adsorben direaksikan dengan 10 mL larutan Pb(II) 100 ppm pada pH optimum. Campuran dikocok dengan kecepatan 450 rpm dengan variasi waktu 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, dan 180 menit. Selanjutnya, campuran disentrifus pada kecepatan 2500 rpm. Lama waktu sentrifuge selama 5 menit dikurangi dari variasi waktu larutan dikocok. Kemudian, larutan dan didekantasi untuk memisahkan filtrat dan residu. Filtrat yang diperoleh diukur konsentrasi Pb(II) sisa menggunakan AAS.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Persiapan Abu Sekam Padi

Sekam padi dicuci menggunakan air panas selama 1 jam untuk menghilangkan zat pengotor pada sekam padi. Selanjutnya, sekam padi dikeringkan di bawah sinar matahari hingga kering dan diabukan menggunakan tanur pada suhu 700°C selama 4 jam. Proses pengabuan bertujuan untuk menghilangkan zat organik dan meningkatkan kandungan Si pada sekam padi. Hasil pengabuan berupa abu sekam padi berwarna putih. Rendemen abu sekam padi dihitung menggunakan persamaan 1. Hasil persentase rendemen abu sekam padi disajikan pada tabel 3

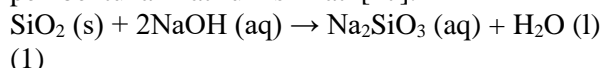
Tabel 3. Persentase rendemen abu sekam padi

Berat sekam padi (g)	Berat abu sekam padi (g)	Rendemen (%)
50	9,1	18,2
50	9,25	18,5
50	9,4	18,8
50	8,95	17,9
50	9,2	18,4
Rata-rata		18,36

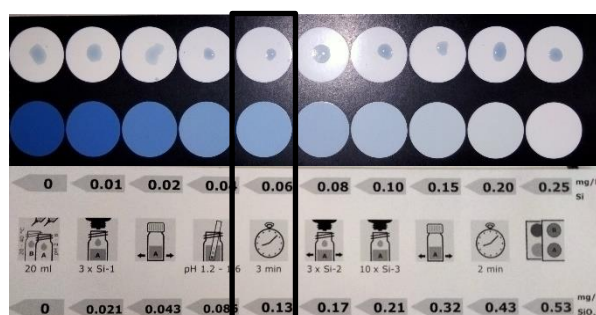
### Ekstraksi Natrium Silikat

Sebanyak 5 g abu sekam padi distirer dengan 1 mL HCl 6M selama 2 jam. Pengotor yang berupa oksida logam akan bereaksi dengan HCl membentuk garam yang larut dalam air [16],

sehingga pada saat pencucian dengan akuademineral pengotor akan larut. Selanjutnya, abu sekam padi dicuci menggunakan Na<sub>2</sub>EDTA untuk menghilangkan pengotor yang tertinggal dalam bentuk kelat ion-ion logam. Abu sekam padi yang sudah dicuci, ditambahkan 30 mL NaOH 3,5M dan dipanaskan selama 1 jam, sehingga diperoleh natrium silikat. Reaksi 1 menunjukkan pembentukan natrium silikat [17].



Hasil ekstrak natrium silikat berupa larutan kental berwarna kuning. Penentuan konsentrasi Si menggunakan komparator warna dari Merck yang disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Penentuan konsentrasi Si dengan komparator warna Si Merck

Pada Gambar 1 menunjukkan konsentrasi Si yang telah ditetesi reagen Merck. Selanjutnya, larutan dibandingkan dengan komparator warna Si Merck dan menunjukkan konsentrasi [SiO<sub>2</sub>] sebesar 0,13 mg/L. Penentuan konsentrasi Si dihitung menggunakan persamaan 2. Konsentrasi Si pada natrium silikat sebesar 1,517 mg/L.

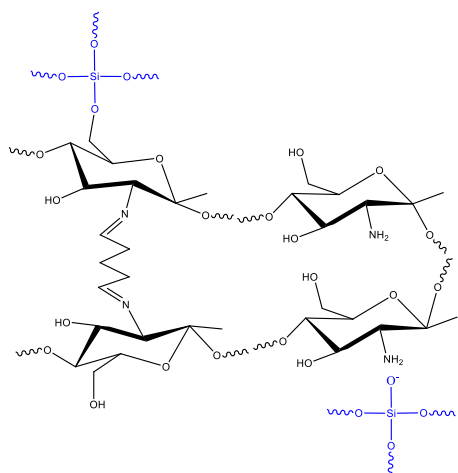
### Sintesis Kitosan-Silika

Sintesis kitosan-silika diawali dengan melarutkan kitosan dalam larutan asam asetat 2%. Selanjutnya ditambahkan glutaraldehid sebagai agen penghubung. Selain itu, glutaraldehid juga dapat meningkatkan kestabilan kitosan pada larutan asam.

Adsorben kitosan-silika dibuat dengan mereaksikan natrium silikat dan larutan kitosan. Selanjutnya, campuran kitosan-silika ditetesi dengan HCl 3M tetes demi tetes hingga mencapai pH 7. pH awal campuran kitosan-silika adalah 14, kemudian ditetesi dengan HCl 3M. Saat pH mencapai 12, mulai terbentuk gel berwarna putih. HCl 3M ditambahkan hingga mencapai pH 7. Pada pH 7 terbentuk gel berwarna putih. Gel didiamkan untuk proses *aging* selama 18 jam. Selanjutnya,

gel dibilas dengan akuademineral dan dikeringkan pada suhu 70°C untuk menghilangkan garam NaCl dan molekul air yang terbentuk saat proses *aging*.

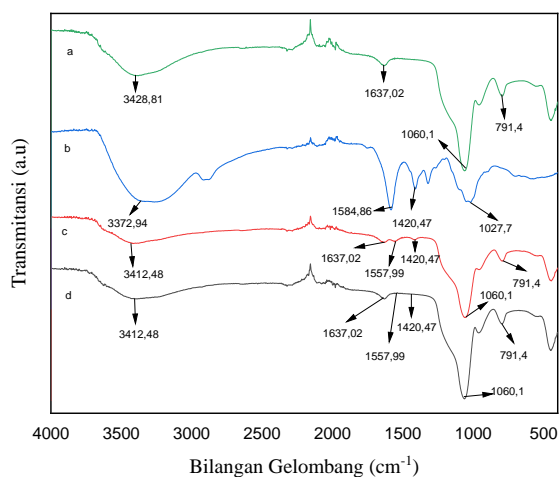
Setiap variasi KS membutuhkan volume HCl yang berbeda. Semakin banyak kitosan yang ditambahkan, maka semakin sedikit HCl yang ditambahkan. Hal tersebut terjadi karena kitosan bersifat asam akan menurunkan pH natrium silikat, sehingga HCl yang dibutuhkan untuk mencapai pH 7 berkurang



Gambar 2. Struktur kitosan silika dengan *crosslink* glutaraldehid [8]

Pada saat penambahan HCl terjadi protonasi gugus  $\text{NH}_2$  pada kitosan menjadi  $\text{NH}_3^+$ . Selanjutnya, terbentuk ikatan elektrostatik antara anion silikat dengan  $\text{NH}_3^+$ . Ikatan hidrogen terbentuk antara gugus silanol dengan gugus hidroksil. Penambahan glutaraldehid akan meningkatkan ikatan antara kitosan dengan silika serta memperbaiki ikatan kitosan dengan monomernya yang berupa glukosamin [8].

### Identifikasi Gugus Fungsional



Gambar 3. Spektra IR a) KS 0:1, b) Kitosan, c) KS 1:1, d) KS 2:1

Hasil Gambar 3 menunjukkan serapan pada bilangan gelombang  $3412,48 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur dari gugus  $-\text{OH}$  dari  $\text{Si-OH}$  [18]. Keberadaan gugus  $-\text{OH}$  dipertegas pada serapan  $1637,02$  yang menunjukkan vibrasi tekuk gugus  $-\text{OH}$  dari  $\text{Si-OH}$  [4]. Puncak tajam pada bilangan gelombang  $1060,1 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur asimetri  $\text{Si-O}$  dari  $\text{Si-O-Si}$ . Ini diperkuat dengan serapan pada bilangan gelombang  $791,4 \text{ cm}^{-1}$  vibrasi ulur simetri  $\text{Si-O}$  dari  $\text{Si-O-Si}$  [19]. Pada Gambar 3c terjadi penurunan serapan pada bilangan gelombang  $3412,48 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur gugus  $-\text{OH}$ . Hal tersebut disebabkan oleh interaksi silanol dengan  $-\text{OH}$  pada kitosan [8]. Serapan pada bilangan gelombang  $1557,99 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1420,47 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk  $-\text{NH}$  [20] dan vibrasi ulur  $-\text{CN}$  dari kitosan [21].

Tabel 4. Identifikasi gugus fungsional

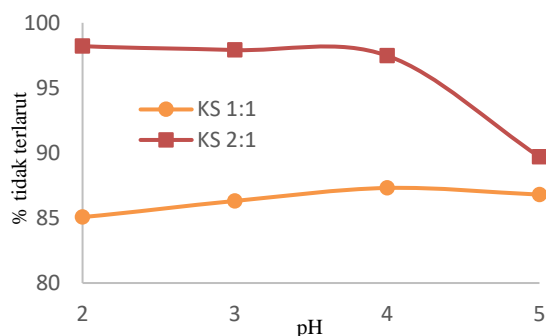
Vibrasi	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	Kitosan	KS 0:1	KS 1:1	KS 2:1
Ulur OH dari Si-OH	-	3428,81	3412,48	3412,48
Tekuk OH dari Si-OH	-	1637,02	1637,02	1637,02
Ulur asimetri Si-O dari Si-O-Si	-	1060,1	1060,1	1060,1
Ulur simetri Si-O dari Si-O-Si	-	791,4	791,4	791,4
Tekuk N-H	1584,86	-	1557,99	1557,99
Ulur C-N	1420,47	-	1420,47	1420,47

### Uji Kestabilan Adsorben

Pada suasana asam, kitosan yang memiliki gugus  $\text{NH}_2$  mudah terprotonasi, mengakibatkan

kelarutan kitosan yang tinggi pada larutan larutan asam. Pada Gambar 4, didapatkan KS 2:1 pada suasana asam memiliki kestabilan yang tinggi. KS

2:1 memiliki rata-rata persentase kestabilan KS tidak terlarut dari pH 2-5 lebih baik yaitu 94% dibandingkan dengan KS 1:1 yang hanya memiliki rata-rata persentase kestabilan 85%. Hal tersebut membuktikan bahwa penambahan silika dapat meningkatkan kestabilan kitosan pada larutan asam.



Gambar 4. Grafik kestabilan KS 1:1 dan 2:1 terhadap larutan asam

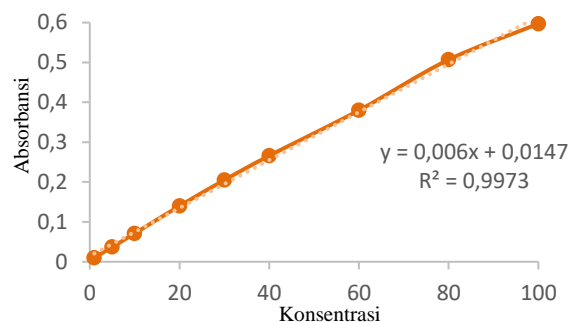
KS 2:1 memiliki kestabilan lebih tinggi karena pada KS 2:1 konsentrasi kitosan lebih tinggi, sehingga gugus  $\text{NH}_2$  yang terprotonasi semakin banyak dan mengakibatkan muatan positif kitosan meningkat. Peningkatan muatan positif kitosan menyebabkan terbentuknya ikatan elektrostatis yang semakin kuat antara silika dengan kitosan dan menyebabkan stabilitas KS meningkat [22].

Pada KS 1:1 memiliki kestabilan yang lebih rendah diperkirakan ikatan antara silika dengan kitosan tidak terbentuk secara sempurna, sehingga kelarutan pada pH 1 sampai 5 tidak terjadi perubahan signifikan.

Pada KS 2:1 terjadi penurunan kestabilan saat larutan pH 5 yang ditandai dengan menyusutnya berat sesudah direaksikan dengan larutan asam. Dari hasil percobaan didapatkan KS 2:1 memiliki kestabilan terbaik yang dapat digunakan untuk percobaan pengaruh pH dan waktu.

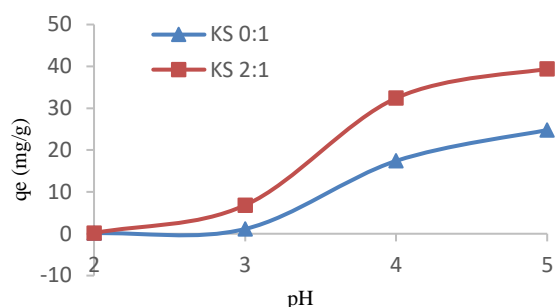
### Pembuatan Kurva Standar Pb

Kurva standar Pb menunjukkan hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi yang menghasilkan persamaan regresi linear. Dari gambar 5 didapatkan persamaan regresi linear  $y = 0,006x + 0,0147$ . Persamaan tersebut digunakan untuk menghitung konsentrasi sisa adsorpsi larutan Pb(II).



Gambar 5. Grafik kurva standar Pb

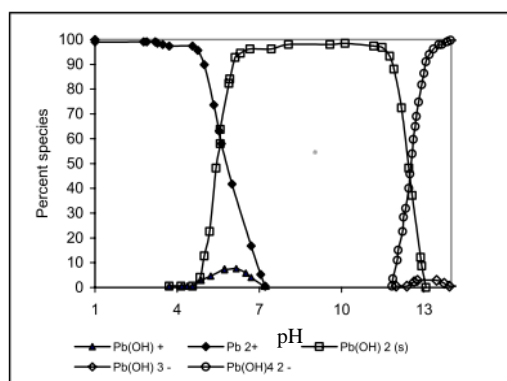
### Pengaruh pH Adsorpsi



Gambar 6. Grafik pengaruh pH pada adsorpsi logam Pb(II) oleh KS 0:1 dan KS 2:1

Dari Gambar 6, menunjukkan bahwa adsorpsi Pb(II) meningkat sebanding dengan meningkatnya pH larutan. Pada pH 2 adsorpsi Pb(II) oleh KS 2:1 sangat kecil yaitu sebesar 0,16 mg/g. Hal tersebut disebabkan oleh konsentrasi ion  $\text{H}^+$  dalam larutan sangat tinggi, sehingga dapat memprotonasi gugus  $\text{NH}_2$  pada KS 2:1 menjadi  $\text{NH}_3^+$  [23]. Pada Gambar 7 menunjukkan saat pH 2 spesies Pb(II) berbentuk  $\text{Pb}^{2+}$ , sehingga akan menimbulkan gaya tolak-menolak dengan permukaan adsorben dan menyebabkan adsorpsi Pb(II) sangat kecil.

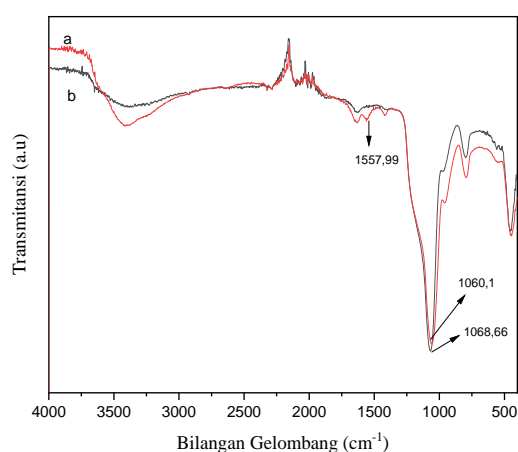
Pada pH 5 adsorpsi Pb(II) meningkat menjadi 39,41 mg/g. Konsentrasi ion  $\text{H}^+$  semakin menurun dengan meningkatnya pH larutan sehingga mengurangi kemampuan  $\text{H}^+$  dalam memprotonasi gugus  $\text{NH}_2$ . Permukaan adsorben SK 2:1 yang memiliki gugus  $\text{NH}_2$  mulai mengalami deprotonasi menjadi bermuatan negatif. Pada Gambar 7 menunjukkan saat pH 5 spesies Pb(II) berbentuk  $\text{Pb}^{2+}$ , sehingga akan menimbulkan gaya tarik menarik dengan permukaan adsorben. Akibatnya, adsorpsi Pb(II) meningkat [24].



Gambar 7. Spesi Pb terhadap fungsi pH [25]

Pada Gambar 7 menunjukkan saat  $\text{pH} > 5$ ,  $\text{Pb(II)}$  hadir sebagai spesi  $\text{Pb(OH)}_2$  dan mulai mengendap. Oleh sebab, itu penelitian dihentikan pada  $\text{pH} 5$  [26].

Dari Gambar 6,  $\text{pH}$  optimum untuk adsorpsi  $\text{Pb(II)}$  oleh  $\text{KS} 0:1$  dan  $\text{KS} 2:1$  terjadi pada  $\text{pH} 5$ .  $\text{KS} 2:1$  memiliki kemampuan adsorpsi 1,58 kali lebih besar dibandingkan dengan  $\text{KS} 0:1$ .  $\text{KS} 0:1$  memiliki kemampuan sebesar  $24,78 \text{ mg/g}$  sedangkan  $\text{KS} 2:1$  sebesar  $39,4 \text{ mg/g}$ .

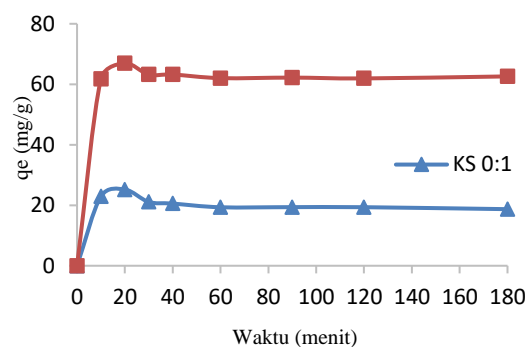
Gambar 8. Spectra IR a)  $\text{KS} 2:1$ , b)  $\text{KS} 2:1$  setelah adsorpsi

Pada bilangan gelombang  $3400 \text{ cm}^{-1}$  terjadi penurunan serapan yang menunjukkan adanya interaksi gugus  $-\text{OH}$  dengan logam  $\text{Pb(II)}$ . Interaksi gugus  $\text{Si-O}$  dengan logam  $\text{Pb(II)}$  ditunjukkan oleh pergeseran bilangan gelombang  $1060,1 \text{ cm}^{-1}$  menjadi  $1068,66 \text{ cm}^{-1}$ . Setelah adsorpsi, tidak adanya serapan pada bilangan gelombang  $1557,99 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa gugus  $\text{NH}_2$  pada kitosan telah berikatan dengan logam  $\text{Pb(II)}$ . Hal tersebut membuktikan bahwa logam  $\text{Pb(II)}$  yang tergolong dalam asam madya

dapat berikatan dengan  $\text{NH}_2$  yang cenderung bersifat basa madya [27].

### Pengaruh Waktu Adsorpsi

Penentuan waktu adsorpsi optimum logam  $\text{Pb(II)}$  oleh  $\text{KS} 2:1$  dan  $\text{KS} 0:1$  dilakukan pada  $\text{pH} 5$  sesuai dengan hasil  $\text{pH}$  optimum. Gambar 9 menunjukkan bahwa adsorpsi pada  $\text{KS} 2:1$  dan  $\text{KS} 0:1$  terjadi sangat cepat pada 10 menit pertama dan mencapai adsorpsi maksimum pada waktu 20 menit dengan kemampuan adsorpsi  $\text{KS} 2:1$  dan  $\text{KS} 0:1$  terhadap logam  $\text{Pb(II)}$  berturut-turut sebesar  $25,20 \text{ mg/g}$  dan  $66,96 \text{ mg/g}$ . Pada waktu 20 menit, logam  $\text{Pb(II)}$  telah memenuhi sisi aktif pada permukaan adsorben. Penambahan waktu adsorpsi setelah mencapai waktu optimum membuat logam  $\text{Pb(II)}$  yang memenuhi sisi aktif adsorben terlarut kembali dan menurunkan kemampuan adsorpsi. Setelah 30 menit tidak terjadi perubahan kemampuan adsorpsi karena permukaan adsorben sudah dalam keadaan jenuh.

Gambar 9. Grafik pengaruh waktu interaksi pada adsorpsi logam  $\text{Pb(II)}$  oleh  $\text{KS} 2:1$  dan  $\text{KS} 0:1$ 

Data pengaruh waktu adsorpsi digunakan untuk menentukan konstanta laju adsorpsi pseudo orde kesatu dan pseudo orde kedua. Berdasarkan nilai  $R^2$  yang ditunjukkan pada tabel 5, nilai  $R^2$  pseudo orde kedua lebih tinggi dibandingkan dengan nilai  $R^2$  pseudo orde kesatu, sehingga model kinetika pseudo orde kedua lebih sesuai untuk menjelaskan kinetika adsorpsi logam  $\text{Pb(II)}$  oleh  $\text{KS} 2:1$  dan  $\text{KS} 0:1$ .

Konstanta laju adsorpsi pseudo orde kedua  $\text{KS} 2:1$  3,04 kali lebih cepat dibandingkan dengan  $\text{KS} 0:1$  yang memiliki konstanta laju sebesar  $2,957 \text{ g/mmol.mnt}$ .

Tabel 5. Perbandingan konstanta laju adsorpsi pseudo orde kesatu dan pseudo orde kedua

Sampel	Model Kinetika					
	pseudo orde kesatu			pseudo orde kedua		
	k (mnt <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mmol <sup>-1</sup> mnt <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
KS 0:1	0,023	0,027	0,8994	2,957	0,089	0,9995
KS 2:1	0,009	0,004	0,1263	9,072	0,301	0,9999

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa identifikasi gugus fungsional spektra IR menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 1637,02 cm<sup>-1</sup> dan 1060,1 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi tekuk –OH dari Si-OH dan vibrasi ulur Si-O dari Si-O-Si. Serapan pada bilangan gelombang 1557,99 cm<sup>-1</sup> dan 1420,47 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi tekuk –NH dan vibrasi simetri –CN dari kitosan. KS 2:1 memiliki kestabilan 9% lebih tinggi dibandingkan dengan KS 1:1 pada pH 2-5 selama 24 jam. Pengaruh pH adsorpsi untuk adsorpsi Pb(II) oleh KS 2:1 pada pH 2-5 terus meningkat hingga mencapai pH optimum pada pH 5 dengan kemampuan adsorpsi sebesar 39,4 mg/g. Pengaruh waktu adsorpsi untuk adsorpsi Pb(II) meningkat dan mencapai waktu adsorpsi optimum pada waktu adsorpsi 20 menit. Dari data waktu adsorpsi menunjukkan bahwa KS 2:1 mengikuti model kinetika pseudo orde kedua dengan konstanta laju reaksi sebesar 9,072 g mmol<sup>-1</sup> mnt<sup>-1</sup>.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Rijalinoor, "Studi Kandungan Logam Berat Pb di Saluran Kenjeran dan Kerang di Muara Saluran," *INFO Tek.*, vol. 4, no. 1, pp. 34–43, 2013.
- [2] Y. Ardillah, "Risk Factors of Blood Lead Level," *J. Ilmu Kesehat. Masy.*, vol. 7, no. 3, pp. 150–155, 2016, doi: 10.26553/jikm.2016.7.3.150-155.
- [3] I. Syukri, N. Hindryawati, and R. . D. julia N. S, "Sintesis Silika dari Abu Sekam Padi Termodifikasi 2-merkaptobenzotiazol untuk Adsorpsi Ion Logam Cd<sup>2+</sup> dan Cr<sup>6+</sup>," *J. At.*, vol. 02, no. 2, pp. 221–226, 2017.
- [4] C. Azmiyawati, S. S. Niemi, and A. Darmawan, "Synthesis of silica gel from glass waste for adsorption of Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Ag<sup>+</sup> metal ions," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 509, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/509/1/012028.
- [5] S. Sulastrri and S. Kristianingrum, "Berbagai Macam Senyawa Silika : Sintesis, Karakterisasi dan Pemanfaatan," *Pros. Semin. Nas. Penelitian, Pendidik. dan Penerapan MIPA*, pp. 211–216, 2010.
- [6] F. S. H. Krismastuti, H. Budiman, and A. H. Setiawan, "Adsorpsi Ion Logam Cadmium dengan Silika Modifikasi," *Lemb. Ilmu Pengetah. Indones.*, 2008.
- [7] E. Susilowati, F. W. Mahatmanti, and S. Haryani, "Indonesian Journal of Chemical Science Sintesis Kitosan-Silika Bead sebagai Pengadsorpsi Ion Logam Pb ( II ) pada Limbah Cair Batik," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–9, 2018.
- [8] D. Indrawati and S. E. Cahyaningrum, "Pengaruh Perbandingan Komposisi Kitosan dan Silika terhadap Karakterisasi Adsorben Kitosa-Silika Bead," *J. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 8–13, 2013.
- [9] Muhardi, Nurlina, and A. Shofiyani, "Pengaruh Komposisi Berat Kitosan-Zeolit Terhadap Stabilitas Fisiko-Kimia Komposit Yang Dihasilkan," *J. Kaji. Komun.*, vol. 7, no. 1, pp. 66–72, 2018.
- [10] R. Djatmiko and Amaria, "Modifikasi Silika Gel Sekam Padi dengan 8-Hidroksiquinolin sebagai Adsorben Ni(II) dalam Medium Air," *Unesa J. Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 58–65, 2012.
- [11] N. Aini and Amaria, "Sintesis Nanopartikel Au-SiO<sub>2</sub> Menggunakan Natrium Silikat dari Abu Ampas Tebu (AAT)," vol. 11, no. 3, pp. 143–152, 2022.
- [12] Amaria, "Adsorpsi Ion Sianida Dalam Larutan Menggunakan Adsorben Hibrida Aminopropil Silika Gel Dari Sekam Padi Terimpregnasi Aluminium," *J. Mns. dan Lingkung.*, vol. 19, no. 1, pp. 56–65, 2012.
- [13] L. Simatupang, "Sintesis Dan Karakterisasi Adsorben Komposit Silika - Kitosan Berbasis Abu Vulkanik Gunung Sinabung



- Untuk Adsorpsi Logam Berat Kadmium Dengan Metode Ekstraksi Fase Padat (EFP)," *Disertasi*, 2019.
- [14] S. Joshi and R. K. Srivastava, "Adsorptive removal of lead (Pb), copper (Cu), nickel (Ni) and mercury (Hg) ions from water using chitosan silica gel composite," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 191, no. 10, 2019, doi: 10.1007/s10661-019-7777-5.
- [15] A. H. Gedam and R. S. Dongre, "Adsorption characterization of Pb(ii) ions onto iodate doped chitosan composite: equilibrium and kinetic studies," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 67, pp. 54188–54201, 2015, doi: 10.1039/c5ra09899h.
- [16] M. Yusuf, D. Suhendar, and E. P. Hadisantoso, "Studi Karakteristik Silika Gel Hasil Sintesis dari Abu Ampas Tebu dengan Variasi Konsentrasi Asam Klorida," *UIN SGD Bandung*, vol. VIII, no. 1, pp. 16–28, 2014.
- [17] B. B. Aji, R. O. Lestari, and E. N. Shinta, "Sintesis Silika Gel Berbahan Dasar Batuan Perlite Menggunakan Metode Sol-Gel dengan Variasi Rasio Berat NaOH / Perlite," *Pros. dalam Rangka Semin. Nas. Ris. Ind. Ke 3*, pp. 46–52, 2017.
- [18] M. Fathurrahman, "Synthesis and Characterization of Silica Gel from Corn Cob Ash and Its Adsorption Study Toward Cu(II) Metal Ion," *J. Kartika Kim.*, vol. 3, no. 2, pp. 89–95, 2020, doi: 10.26874/jkk.v3i2.66.
- [19] T. Paramitha, T. R. Saputra, A. N. Aliah, A. V. Tarigan, and M. Ghozali, "Karakterisasi Silika Dari Abu Ampas Tebu," *KOVALEN J. Ris. Kim.*, vol. 5, no. 3, pp. 290–298, 2019.
- [20] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. United States University: John Wiley & Sons, 2005.
- [21] A. Tetuko, R. Murharyanti, W. Sugiyo, and P. Farmasi, "Sintesis Komposit Kitosan:Silika dan Aplikasinya sebagai Adsorben Zat Warna Tekstil," *Indones. J. Farm.*, vol. I, no. I, pp. 11–17, 2016.
- [22] J. Matusiak, E. Grządka, and A. Bastrzyk, "Stability, adsorption and electrokinetic properties of the chitosan/silica system," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 554, pp. 245–252, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.06.056.
- [23] A. Anita Mei Wulandari, "Kinetika Adsorpsi Ion Logam Ni(II) Oleh Hibrida Amino Silika Dalam Larutan Yang Mengandung Ion Logam Pesaing Cr(III)," *UNESA J. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 15–21, 2014.
- [24] M. K. Sari and B. Rusdiarso, "The Study of pH and Ionic Strength on Ni(II) and Pb(II) sorption using Humic Acid-Urea Formaldehyde (AHUF)," *Indones. J. Chem. Sci. Technology*, vol. 05, no. 1, pp. 31–41, 2022.
- [25] L. Giraldo and J. C. Moreno-Pirajan, "Pb<sup>2+</sup> Adsorption From Aqueous Solutions On Activated Carbons Obtained From Lignocellulosic Residues," vol. 25, no. 01, pp. 143–151, 2008.
- [26] H. Herayati and D. Wahyuningrum, "The Synthesis of Glutaraldehyde-modified Chitosan Utilizing MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) Method as Adsorbent of Pb(II) Ions Contained in Water Sample of Cikapundung River – Bandung," *World Chem. Eng. J.*, vol. 4, no. 1, pp. 29–34, 2020.
- [27] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," *J. Chem. Educ.*, vol. 45, no. September, pp. 581–588, 1968.