

## Amobilisasi kitosan pada alginat sebagai adsorben ion Cr(VI) dan Pb(II)

### *Alginate immobilized chitosan as adsorbent of Cr(VI) and Pb(II) Ions*

Intan Lestari\*<sup>1</sup>, Salmariza Sy<sup>2</sup>, Lidia Herlina<sup>1</sup>, Ngatijo<sup>1</sup>, Edwin Permana<sup>3</sup>

- 1 Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Jambi  
Jln. Raya Jambi-Ma. Bulian Km 15 Mendalo Indah, Ma. Jambi-Indonesia
  - 2 Balai Standardisasi dan Pelayanan Jasa Industri Padang  
Jln. Raya LIK No 23 Ulu Gadut, Padang, Sumatera Barat, Indonesia
  - 3 Program Studi Kimia Industri, Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Jambi, Indonesia  
Jln. Raya Jambi-Ma. Bulian Km 15 Mendalo Indah, Ma. Jambi-Indonesia
- \* email korespondensi : ilestari\_15@unja.ac.id



#### INFO ARTIKEL

##### Sejarah artikel:

Diterima :  
11 Februari 2023  
Direvisi :  
20 Desember 2023  
Diterbitkan :  
30 Desember 2023

##### Kata kunci:

adsorben;  
alginat;  
amobilisasi;  
kitosan;  
logam berat.

#### ABSTRAK

Polisakarida alami seperti alginat dan kitosan merupakan salah satu adsorben yang paling efektif untuk menghilangkan ion logam berat yang ada dalam air limbah. Penelitian ini bertujuan mengamobilisasi kitosan pada alginat untuk membentuk matriks polimer dalam bentuk bead dengan performance yang memiliki sifat mekanik kuat, stabil dan biodegradable. Bead kitosan-alginat dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan SEM-EDX. Adsorben bead digunakan untuk penyerapan Cr(VI) dan Pb(II) dengan mempelajari parameter adsorpsi seperti pH, waktu kontak dan konsentrasi larutan. Adsorpsi Cr(VI) terjadi pada pH 2 dengan kapasitas adsorpsi 1,1 mg/g dan Pb(II) pada pH 5 dengan kapasitas adsorpsi 1,33 mg/g. Waktu kontak penyerapan Cr(VI) diperoleh pada 120 menit dengan kapasitas adsorpsi 0,8 mg/g dan Pb(II) pada waktu 180 menit dengan kapasitas adsorpsi mg/g. Konsentrasi Cr(VI) optimum pada 250 mg/L dengan kapasitas adsorpsi 17,35 mg/g dan Pb(II) 250 mg/L dengan kapasitas 21,23 mg/g. Isoterm adsorpsi ion logam Cr(VI) dan Pb(II) pada bead CS/CA mengikuti model Freundlich dan Langmuir.

#### ABSTRACT

Natural polysaccharides such as alginate and chitosan are among the most effective adsorbents for removing heavy metal ions in wastewater. This study aims to immobilization chitosan on alginate to form a polymer matrix beads with performance that have strong, stable and biodegradable mechanical properties. Chitosan-alginate beads were characterized using FTIR and SEM-EDX. The bead adsorbent was used to adsorb Cr(VI) and Pb(II) by studying the adsorption parameters such as pH, contact time and solution concentration. Cr(VI) adsorption occurred at pH 2 with an adsorption capacity of 1.1 mg/g and Pb(II) at pH 5 with an adsorption capacity of 1.33 mg/g. Contact time absorption of Cr(VI) was obtained at 120 minutes with an adsorption capacity of 0.8 mg/g and Pb(II) at 180 minutes with an adsorption capacity of mg/g. The optimum Cr(VI) concentration was at 250 mg/L with an adsorption capacity of 17.35 mg/g and 250 mg/L Pb(II) with a capacity of 21.23 mg/g. Adsorption isotherms of Cr(VI) and Pb(II) metal ions on CS/CA beads following the Freundlich and Langmuir model.

© 2023 Penulis. Dipublikasikan oleh BSPJI Padang. Akses terbuka dibawah lisensi CC BY-NC-SA

## 1. Pendahuluan

Logam berat merupakan salah satu masalah terbesar yang menyebabkan pencemaran lingkungan. Logam berat memiliki toksisitas yang sangat berbahaya bagi manusia dan lingkungan, yang dapat mempengaruhi organisme hidup. Salah satu logam berat sebagai pencemar lingkungan adalah kromium dan timbal.

Kromium dan timbal merupakan salah satu polutan prioritas karena bersifat toksisitas yang tinggi bahkan pada konsentrasi rendah (Ablouh et al., 2019). Kromium dapat dihasilkan dari berbagai kegiatan industri seperti limbah industri cair batik, pelapisan krom, konstruksi semen, dan sebagai oksidator. Timbal bisa berasal dari hasil pembakaran batu bara, dari sisa aki bekas dan dari industri kertas.

Kromium memiliki beberapa bilangan oksidasi dari bilangan oksidasi rendah hingga bilangan oksidasi tinggi. Kromium (VI) lebih beracun daripada Cr(III). Selain itu, Cr(VI) dapat menyebabkan kanker paru-paru, kanker kulit, anemia dan dapat memiliki efek mutagenik dan karsinogenik (Allothman et al., 2013). Beberapa metode untuk pengolahan ion logam dari larutan telah dilakukan secara kimia seperti pengendapan filtrasi membran, adsorpsi (Gholipour et al., 2011) dan pertukaran ion (Qasem et al., 2021). Adsorpsi memiliki keunggulan dibandingkan perlakuan kimia karena prosesnya sederhana, cepat, biaya rendah dan tidak menimbulkan efek toksisitas terhadap manusia (Ghosal and Gupta, 2017), (Bhattacharyya et al., 2010).

Polimer yang berasal dari alam seperti kitosan dan alginat merupakan adsorben alternatif selain karbon aktif karena sifat regenerasi adsorpsinya yang baik, tidak beracun dan biodegradable. Kitosan adalah polisakarida alami yang dihasilkan dari deasetilasi kitin, merupakan bahan paling melimpah kedua di alam setelah selulosa, dan tersebar luas di antara invertebrate seperti udang, pada jamur laut dan darat (Saleh et al., 2016). Kitin dan kitosan polisakarida linier yang mengandung unit 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranososa yang dihubungkan oleh (1-4) ikatan glikosidik. Kitosan bersifat biodegradasi dan memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi karena memiliki sisi aktif untuk ion logam. Namun, kitosan tidak dapat langsung digunakan sebagai adsorben karena memiliki daya kristal yang tinggi, kekuatan mekanik rendah dan ketidakstabilan dalam media asam. Kelemahan kitosan adalah mudah larut pada pH kurang dari 4. Oleh karena itu, kitosan perlu dimodifikasi agar diperoleh bentuk yang stabil dalam larutan asam. Dalam bentuk alaminya, kitosan bersifat lunak dan cenderung menggumpal dan membentuk gel. Pada sebagian besar penelitian, kitosan telah digunakan dalam bentuk serpih, bubuk, atau manik-manik hydrogel (Ablouh et al., 2019).

Natrium alginat merupakan polisakarida yang diekstrak dari rumput laut, memiliki kinerja yang sangat baik untuk menghilangkan senyawa organik dan anorganik dari air limbah (Ablouh et al., 2019). Natrium alginate adalah garam asam alginat yang larut dalam air merupakan polisakarida alami diekstraksi dari ganggang coklat laut, mengandung 2 asam uronat, -D-asam manuronat (M) dan -L-guluronic acid (G) dan terdiri dari blok homopolimer MM atau GG, dan blok dengan urutan bolak-balik (MG blok). Karena bentuk-bentuk tertentu dari monomer dan mode keterkaitannya dalam polimer, geometri daerah blok-G, daerah blok-M, dan daerah bolak-balik M-G secara substansial berbeda (Zeng et al., 2019). Secara khusus, blok-G ditekuk sedangkan blok-M memiliki bentuk yang disebut sebagai pita diperpanjang (Chen et al., 2005). Jika dua daerah blok-G disejajarkan secara berdampingan, hasil lubang berbentuk berlian. Lubang ini memiliki dimensi yang ideal untuk bersama-sama mengikat ion kalsium. Ketika ion kalsium ditambahkan ke larutan natrium alginat, maka terjadi penyesuaian blok-G dan ion kalsium terikat di antara kedua rantainya seperti telur dalam kotak telur (Lestari, 2019).

Dalam penelitian ini dilakukan amobilisasi kitosan dalam Na-alginate dengan cara entrapmen melalui ikat

silang menggunakan  $\text{CaCl}_2$ . Kedua polimer tersebut membentuk kompleks polielektrolit melalui interaksi ionik antara residu karboksil alginat dan residu amino dari kitosan. Bead kitosan-alginate di karaterisasi dengan SEM-EDX dan FTIR. Bead CS/SA digunakan untuk penyerapan ion logam Cr(VI) dan Pb(II) dengan mempelajari parameter adsorpsi yaitu pengaruh pH, waktu kontak, konsentrasi larutan dan model isotherm adsorpsi.

## 2. Metode

### 2.1. Alat dan bahan

Peralatan yang digunakan adalah : seperangkat alat gelas, alat gerinda, ayakan 150 mesh, hot plate stirrer, magnetic stirrer, oven memmer, ohaus analytic balance, stop watch, pH meter, thermometer, Fourier Transform Infrared Spectrofomoter (FTIR) (Perkin Elmer Frontier), Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) (Simadzu AA 700) dan Scanning Electron Microscopy-EDX (SEM) (Hitachi). Bahan yang digunakan adalah : kulit udang, HCl 1,5M (Merck), NaOH 4%,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Merck), Aquades, 2%  $\text{CaCl}_2$  (Merck), 0,1M  $\text{HNO}_3$  (Merck),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Merck),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Merck) dan Na-Alginat (Aldrict).

### 2.2. Pembuatan kitosan

Pembuatan kitosan dilakukan dalam tiga tahap yaitu demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi kitin menjadi kitosan berdasarkan penelitian (Dompeipen et al., 2016).

### 2.3. Demineralisasi

Demineralisasi dilakukan dengan mencampurkan serbuk kulit udang dengan HCl 4% dengan rasio (1:10 b/v) pada suhu kamar selama 24 jam, hasil demineralisasi yang diperoleh dikumpulkan dan dicuci dengan air destilasi beberapa kali sampai netral dan dikeringkan dengan vakum.

### 2.4. Deproteinase

Deproteinase dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 5% (1,25N) dengan rasio 1:10 (w/v) pada suhu  $90^\circ\text{C}$  selama 24 jam, hasil deproteinase dikumpulkan dan dicuci beberapa kali dengan air detilasi sampai netral dan dikeringkan.

### 2.5. Deasetilasi.

Produk deproteinase di asetilasi menggunakan NaOH 70% dengan rasio (1:10 w/v) dididihkan selama 2 jam sambil diaduk dengan stiring sampai diperoleh bentuk padatan. Padatan yang diperoleh di ambil dan dicuci beberapa kali dengan aquades sampai pH netral. Padatan deasetilasi disimpan dalam desikator.

### 2.6. Pembuatan bead kitosan-alginat

Pembuatan bead kitosan-alginate mengacu pada percobaan (Kuczajowska-Zadrożna et al., 2020).

Sebanyak 1,5 gr Na-alginat dilarutkan dalam akuades volume 100 mL sambil sedikit di panaskan pada suhu 40 °C selama 5 menit. Setelah itu ditambahkan 1,5 g serbuk kitosan kedalam larutan Na-alginat. Sebanyak 0,3 mL asam asetat ditambahkan ke dalam campuran dan NaOH 0,1M ditambahkan tetes demi tetes untuk memperoleh pH 5 sambil diaduk dengan magnetic stirrer selama 3 jam. Larutan campuran diteteskan melalui syringe ke dalam larutan CaCl<sub>2</sub> 2%, gel bead hibrid Ca-alginat-kitosan dibiarkan dalam larutan selama 24 jam pada suhu kamar dengan pengadukan pelan dengan magnetik stirrer. Bead kemudian dibilas dengan air deionisasi untuk menghilangkan sisa ion kalsium yang ada pada permukaan bead sampai mencapai pH netral, bead dikeringkan pada suhu kamar dan disimpan dalam wadah tertutup untuk percobaan adsorpsi.

## 2.7. Karakterisasi Ca-alginat amobilisasi kitosan

Uji karakterisasi Chitosan-Ca-Alginate dilakukan dengan menggunakan FTIR untuk melihat gugus fungsinya, Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan kitosan-Ca-Alginat sebelum kontak dengan ion logam Cr(VI) dan Pb(II).

## 2.8. Kestimbangan adsorpsi ion logam Cr(VI) dan Pb(II)

Kestimbangan adsorpsi ion logam dilakukan secara batch. Masing-masing sebanyak 0,1 g bead hibrida alginat-kitosan dimasukan ke dalam erlenmeyer yang berisi 10 mL larutan konsentrasi awal logam Cr(VI) 10 mg/L dan 10 mL larutan Pb(II) 10 mg/L pada pH awal (2-7). Campuran di shaker dengan kecepatan 100 rpm pada suhu ruang. Filtrat disaring dan konsentrasi ion Cr(VI) dan Pb(II) dianalisis dengan AAS. Prosedur yang sama dilakukan untuk kestimbangan konsentrasi ion Cr(VI) dan Pb(II) pada konsentrasi 10-150 mg/L.

## 2.9. Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi ion logam

Hibrida bead alginat-kitosan masing-masing sebanyak 0,1 g dimasukan ke dalam 10 mL larutan logam Cr(VI) 10 mg/L dan Pb(II) 10 mg/L yang pH awalnya adalah disesuaikan dengan pH optimum, dishaker dengan kecepatan 150 rpm pada suhu 27 °C pada rentang waktu yang ditentukan antara 10-150 menit. Larutan disaring dan filtrate di analisis dengan spektroskopi serapan atom (SSA). Berdasarkan keseimbangan massa, jumlah yang teradsorpsi per satuan massa adsorben pada kestimbangan ( $q_e$ , mg/g) ditentukan dengan menggunakan persamaan (1).

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

di mana  $V$  (L) adalah volume larutan,  $m$  (g) adalah massa bead kering,  $C_0$  (mg/L) adalah konsentrasi awal logam awal, dan  $C_e$  (mg/L) adalah konsentrasi logam pada saat kestimbangan.

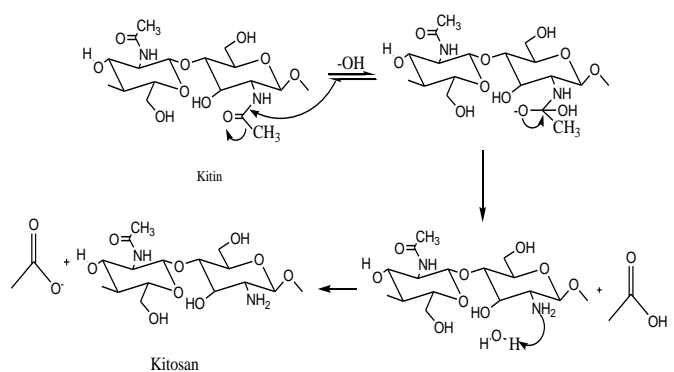
## 3. Hasil dan pembahasan

### 3.1. Ekstraksi kitosan dari kulit udang

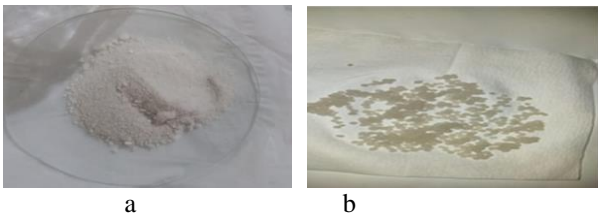
Pada proses ekstraksi kitosan dari kulit udang pertama dilakukan dengan demineralisasi, untuk menghilangkan garam anorganik atau kandungan mineral yang ada pada kulit udang. Kandungan mineral utama dalam cangkang udang adalah CaCO<sub>3</sub> dan Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Selama proses demineralisasi, senyawa kalsium akan bereaksi dengan asam klorida dalam air (Bastaman, 1989) Serbuk cangkang udang bebas mineral yang diperoleh pada tahap ini adalah 29,76 g. Selanjutnya deproteinasi bertujuan untuk memisahkan atau melepaskan ikatan protein dari kitin. Pada proses ini digunakan NaOH 4% karena protein yang terdapat pada cangkang udang bersifat basa, sehingga protein akan terpisah. Hasil deprotonasi ini diperoleh kitin sebanyak 17,5 g dengan persen rendemen 58,8%.

Tahap ketiga deasetilasi yaitu proses transformasi kitin menjadi kitosan. Proses deasetilasi dilakukan dengan menggunakan NaOH 60% sehingga dapat mempengaruhi derajat deasetilasi. Proses deasetilasi dalam basa kuat dan panas menyebabkan hilangnya gugus asetil pada kitin sehingga menghasilkan kitosan yang bermuatan positif sehingga dapat larut dalam asam organik seperti asam asetat atau asam formiat (Dompeipen et al., 2016).

Penggunaan NaOH dibandingkan dengan basa lain seperti KOH karena kemampuan NaOH yang lebih baik dalam meningkatkan derajat deasetilasi kitosan (De Castro Dantas et al., 2001). Dari proses deasetilasi didapatkan massa kitosan sebesar 12,05 g dengan rendemen sebesar 52,25% dan derajat deasetilasi kitosan sebesar 72,52%. Diketahui bahwa DA merupakan parameter yang paling banyak digunakan untuk karakterisasi kitosan dan didefinisikan sebagai bilangan gugus amina dalam kaitannya dengan jumlah amida kelompok rantai polimer yang terbentuk sebagai hasil dari menghilangkan gugus -CO-CH<sub>3</sub> dari rantai kitin sebagai ditunjukkan pada Gambar 1. Selain itu, DA kitosan mempengaruhi sifat adsorpsi logam berat dari limbah- air, media DA yang diperoleh (72,52%) menegaskan bahwa kitosan yang telah disiapkan dapat digunakan sebagai adsorben yang efektif untuk beberapa logam berat (Segale et al., 2016).



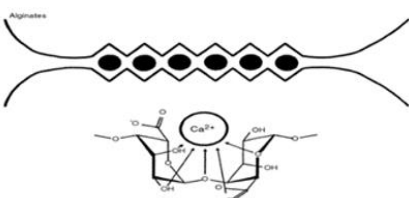
Gambar 1. Struktur kitin dan kitosan.



Gambar 2. Kitosan (a) dan kitosan alginat bead (b) hasil pembuatan.

Amobilisasi kitosan ke dalam Na-alginat dilakukan karena kitosan kurang efektif jika digunakan secara langsung sebagai adsorben. Kitosan memiliki sifat hidrofilitasnya rendah, sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk memperbaiki kekurangan kitosan tersebut (Vakili et al., 2014). Amobilisasi adalah metode penjebaran ke dalam larutan Ca-alginat yang dapat membentuk matriks yang kokoh, biodegradasi, mekanisme kestabilan dan porositasnya tinggi (Gao et al., 2020). Alginat mempunyai gugus fungsi asam karboksilat yang merupakan senyawa aktif tempat untuk mengadsorpsi suatu logam. Na-alginat mempunyai hidrofilitas tinggi yang ditandai dengan kelarutannya yang tinggi di dalam air. Perpaduan kitosan dan Na-alginat melalui ikat silang dengan  $\text{CaCl}_2$  dapat meningkatkan efektifitas sebagai adsorben logam.

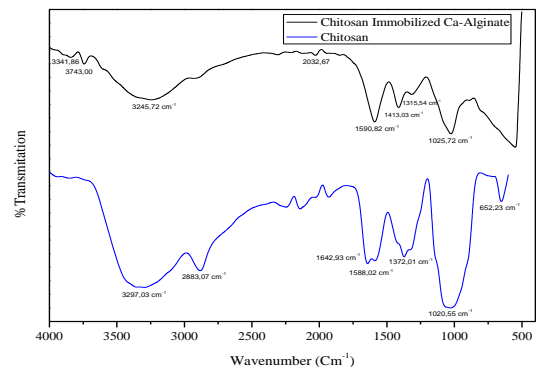
Proses amobilisasi melibatkan gugus fungsional utama alginat yaitu  $-\text{COOH}$  dan kitosan  $-\text{NH}_2$ . Gugus fungsional utama kitosan yang diaktivasi dalam larutan asam akan mengalami protonasi menghasilkan muatan positif menjadi  $\text{NH}_3^+$  dan gugus fungsional utama alginat yang diaktivasi dalam basa akan terdeprotonasi menghasilkan muatan negatif menjadi  $-\text{COO}^-$ . Perbedaan muatan diantara kedua situs aktif tersebut memungkinkan terjadinya interaksi elektrostatik. Pada interaksi antara kalsium, alginat dan kitosan membentuk ikatan silang, dimana ikatan silang tersebut memperkokoh kitosan-Ca-alginat sehingga beads yang dihasilkan padat (Lin et al., 2021). Kalsium dalam larutan akan bereaksi dengan gugus karboksilat, yaitu ion  $\text{Ca}^{2+}$  akan menggantikan ion  $\text{Na}^+$  pada Na-alginat menjadi Ca-alginat. Penggantian ini terjadi dengan cepat membentuk gel alginat yang lebih stabil. Penambahan  $\text{CaCl}_2$  menyebabkan terjadinya ikatan silang karena adanya kompleks khelat antara ion  $\text{Ca}^{2+}$  dengan anion karboksilat, sehingga hal ini mengakibatkan Ca-alginat yang dihasilkan lebih bersifat hidrofobik dibandingkan dengan Na-alginat karena lebih sedikit kemungkinan membentuk ikatan hidrogen dengan airnya. Hal ini dikarenakan  $\text{H}^+$  pada Ca-alginat lebih sedikit dibandingkan dengan Na-alginat yang memiliki banyak  $\text{H}^+$ . Proses pengikatan ini digambarkan sebagai model egg-box (Kuczajowska-Zadrozna et al., 2020).



Gambar 3. Egg box dalam gel Ca-alginat.

### 3.2. Karakterisasi

Karakterisasi hasil deasetilasi kitosan dikonfirmasi dengan FT-IR. Pada Gambar 4 dapat dilihat spektra kitosan menunjukkan pita penyerapan yang lebih luas pada  $3297,05 \text{ cm}^{-1}$ . Pita lebar ini berhubungan dengan vibrasi ulur hidroksil  $-\text{OH}$  dan vibrasi regangan gugus amino  $-\text{NH}_2$ . Kedua pita yang diamati pada bilangan gelombang  $2883,07 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan perengangan asimetris  $\text{CH}_3$  dan  $\text{CH}_2$  baik pada kitin maupun kitosan. Pita serapan pada bilangan gelombang  $1642,93 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $\text{C}=\text{O}$ , pita serapan pada bilangan gelombang  $1588,02 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi amina  $-\text{NH}_2$ .  $1372,01 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya pita gugus  $-\text{CN}$ ,  $1020,55 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Spektra FTIR kitosan teramobilisasi Ca-alginat dikonfirmasi pada Gambar 4b, dimana kitosan menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang  $3245,72 \text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus fungsi  $-\text{OH}$ ,  $1590,82 \text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus fungsi  $\text{C}=\text{O}$  dari Na-alginat dan  $1413,03 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan respon osilasi gugus fungsi  $-\text{COOH}$  karboksil,  $1315,54 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1025,72 \text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus fungsi  $\text{C}-\text{O}$  dan  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , bilangan  $1588,02 \text{ cm}^{-1}$  merupakan gugus  $-\text{NH}_2$  kitosan. Hasil karakterisasi kitosan yang diperoleh dibandingkan dengan hasil karakterisasi kitosan dari penelitian sebelumnya dimana (Rahmani et al., 2017)



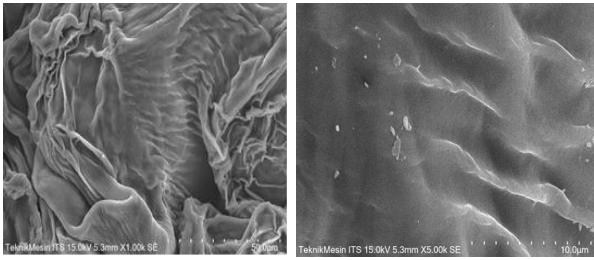
Gambar 4. Spektra FTIR kitosan (a) dan kitosan alginat bead (b).

### 3.3. Scanning electron mikroskop (SEM)

Struktur morfologi permukaan kitosan-Ca-alginat dikarakterisasi dengan analisis SEM-EDX dengan perbesaran 1.000x dan 10.000x, hasil dapat terlihat pada Gambar 5. Struktur morfologi CS/SA memiliki bentuk ukuran yang seragam dan flat. Kitosan dapat teramobilisasi pada Ca-alginat ditunjukkan dengan adanya gumpalan bulat berwarna putih keabu-abuan, memiliki lapisan jaringan berpori, memiliki permukaan dengan porositas. Pembentukan ikatan silang kitosan-Ca alginat terlihat adanya terbentuk jaringan seperti telur dalam kotak telur, hal ini menandakan adanya kitosan terjerap pada permukaan Ca-alginate.

Semua pengamatan ini mengkonfirmasi bahwa dengan adanya agen pengikat silang  $\text{CaCl}_2$  dapat meningkatkan kekuatan mekanik dari CS/SA. Peningkatan permukaan kasar dan berpori dari CS/SA menunjukkan bahwa CS/SA dapat digunakan sebagai

adsorben. Komposisi unsur yang terdapat dalam adsorben di analisis dengan EDX. Hasil analisis komposisi unsur yang diperoleh pada bahan adalah unsur C, N, O, Na, Cl, dan Ca. Data analisis dapat dilihat pada Gambar 6 dan Tabel 1.



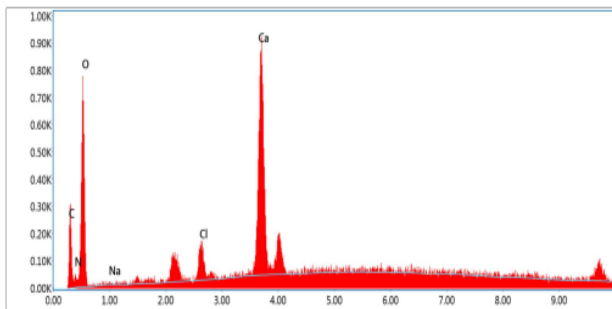
Gambar 5. SEM Kitosan alginat bead (10.000x).

Tabel 1.

Komposisi unsur kitosan alginat-bead

Elemen	% Berat	% Atomik
C	1,69	3,06
N	3,74	5,81
O	48,19	65,46
Na	0,56	0,53
Cl	4,11	2,52
Ca	41,71	22,62

Pembuatan kitosan alginat dari penelitian Zheng et al., diperoleh perbandingan chitosan alginat 1:2. Semua spons kitosan alginat buatan memiliki morfologi mikroskopi yang serupa, termasuk ukuran pori, porositas dan daerah permukaan (Lin et al., 2021).



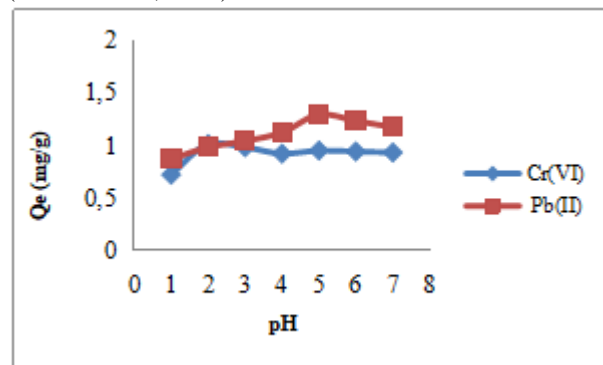
Gambar 6. Analisis EDX kitosan-alginat bead.

### 3.4. Adsorpsi ion Cr(VI) dan Pb(II) secara batch

Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi Ion Cr(VI) dan Pb(II) merupakan salah satu parameter yang penting dalam adsorpsi. Variasi pH dipelajari dari pH 1-8. Penentuan pengaruh pH dilakukan dengan mencampurkan adsorben 0,1 g CS/SA dengan 20 mL larutan Cr(VI) atau Pb(II) dengan mengatur pH larutan 1-8. Adsorpsi dilakukan secara batch dengan menggunakan shaker selama 15 menit dan filtrat ion logam pada saat kesetimbangan dianalisis dengan SSA. Hasil kapasitas penyerapan ion logam dapat dilihat pada Gambar 7.

Pada pH rendah, adsorpsi ion logam Pb(II) rendah, hal ini disebabkan terjadinya protonasi gugus karboksil dan amina pada lingkungan yang sangat asam, sehingga mengurangi kemampuan gugus fungsi berikatan dengan ion logam, sedangkan pada pH yang tinggi 7-8 ion

logam akan membentuk endapan  $Pb(OH)_2$ , pH penyerapan Pb(II) diperoleh pada pH 5-6 dengan kapasitas penyerapan 1,33 mg/g, selanjutnya kondisi optimum untuk penyerapan Pb(II) dilakukan pada pH 5-6. Untuk ion Cr(VI) terserap lebih banyak pada pH 2-3, karena Cr(VI) membentuk anionik pada kondisi asam. Hasil yang diperoleh sesuai dengan yang diperoleh (Ablouh et al., 2019), (Darjito, Luthvita., H. S, Misbah., 2013) untuk penyerapan Pb(II) pada kondisi pH 5-6, dan menurut (Emamy et al., 2021), (Chao and Chang, 2012). Jika pH optimum yang diperoleh antara 2-4, anion dominan yang terbentuk adalah  $HCrO_4^-$  yang berarti bahwa adsorben mampu secara signifikan meningkatkan kisaran nilai pH yang menunjukkan efisiensi pengikatan logam yang tinggi. dalam larutan (Ablouh et al., 2019)



Gambar 7. Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi ion Cr(VI) dan Pb(II) pada bead

### 3.5. Pengaruh waktu kontak

Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi kitosan-alginat dipelajari dengan waktu adsorpsi dalam kisaran 15–240 menit pada kondisi pH optimum dan suhu 25 °C, seperti yang terlihat pada Gambar 8. Kapasitas adsorpsi CS/SA untuk  $Pb^{2+}$  meningkat pesat dalam waktu kontak 15-120 menit dan meningkat lambat ketika waktu kontak berkisar antara 90 menit sampai 180 menit dan stabil pada 240 menit. Oleh karena itu, waktu kontak 3 jam digunakan dalam hal ini. Peningkatan kapasitas adsorpsi pada waktu 15-120 menit dapat dikaitkan dengan adanya sisi aktif permukaan bebas pada adsorben.

Peningkatan waktu akan menyebabkan semakin banyaknya ion logam berinteraksi dengan gugus fungsi yang ada pada adsorben CS/SA dan pada saat mencapai keadaan kesetimbangan, jumlah sisi aktif permukaan yang tersedia untuk adsorpsi menurun, yang melemahkan laju adsorpsi sampai tercapai keadaan kesetimbangan. Waktu kesetimbangan tercapai untuk penyerapan Cr(VI) dan Pb(II) pada bead CS/CA setelah 150 menit dan 180 menit dengan kapasitas adsorpsi 0,84 mg/g dan 1,18 mg/g masing-masing.

Hasil ini signifikan, karena waktu kesetimbangan merupakan salah satu parameter penting untuk sistem pengolahan air limbah yang ekonomis. (Ablouh et al., 2019) menggunakan manik-manik adsorben kitosan-alginat untuk penyerapan ion logam Cr(VI) waktu kontak yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adalah 220 menit, yang berarti peningkatan waktu menyebabkan peningkatan interaksi antara ion logam

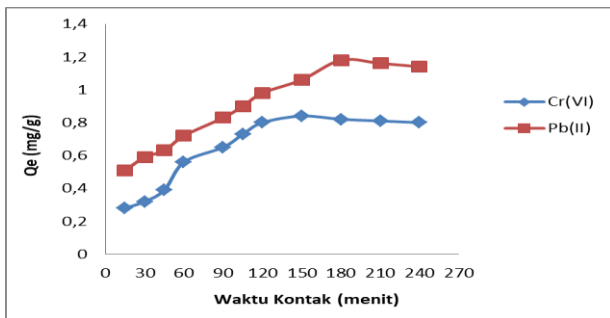


dengan sisi aktif permukaan manik-manik sehingga kapasitas adsorpsi manik-manik kitosan-alginat akan meningkat.

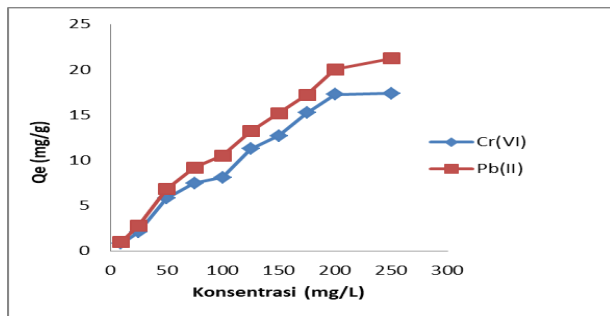
**3.6. Pengaruh konsentrasi Cr(VI) dan Pb(II) terhadap kapasitas penyerapan**

Adsorpsi Cr(VI) dan Pb(II) sangat dipengaruhi oleh konsentrasi awal ion logam dalam larutan berair. Pada penelitian ini, konsentrasi awal Cr(VI) dan Pb(II) divariasikan dari 10-250 mg/L sambil mempertahankan parameter lainnya konstan, hasil pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) dan Pb(II) terhadap kapasitas penyerapan dapat dilihat pada Gambar 9. Dari Gambar 9 dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya konsentrasi larutan ion logam, maka kapasitas adsorpsi akan semakin tinggi, hal ini disebabkan karena adanya gaya dorong yang semakin tinggi dari larutan menuju ke permukaan adsorben.

Pada konsentrasi logam rendah, jumlah ion logam yang tersedia dalam larutan lebih rendah dibandingkan dengan situs yang tersedia pada adsorben dan oleh karena itu, adsorpsi ion logam oleh sisi aktif permukaan masih kecil, dan semakin bertambah apabila jumlah ion logam yang ada dalam larutan meningkat. Kesetimbangan konsentrasi ion logam dicapai pada konsentrasi awal 250 mg/L untuk Cr(VI) dengan kapasitas adsorpsi 17,34 mg/g dan 250 mg/L untuk Pb(II) dengan kapasitas adsorpsi 21,23 mg/g. Hal ini sesuai dengan penelitian (Chaidir et al., 2015) (Zein et al., 2014) yang menyatakan bahwa semakin besar konsentrasi ion Cr(VI), maka kapasitas adsorpsi akan meningkat sampai mencapai keadaan kesetimbangan.



Gambar 8. Pengaruh waktu terhadap kapasitas adsorpsi ion Cr(VI) dan Pb(II).



Gambar 9. Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas penyerapan Cr(VI) dan Pb(II).

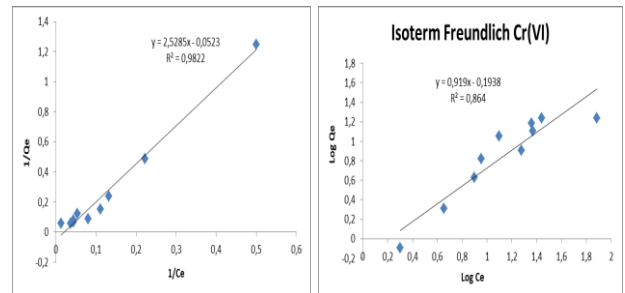
**3.7. Isoterm adsorpsi**

Persamaan Isoterm Langmuir digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan penyerapan. Isoterm Langmuir mewakili distribusi keseimbangan ion logam antara fase padat dan cair. Model Langmuir mengasumsikan bahwa penyerapan ion logam terjadi pada permukaan homogen dengan adsorpsi monolayer tanpa interaksi antara ion teradsorpsi. Asumsi model Langmuir adalah sebagai berikut: Molekul teradsorpsi pada jumlah sisi aktif yang terbatas. Molekul tunggal dapat diadsorpsi per sisi aktif dimana semua situs secara energik setara.

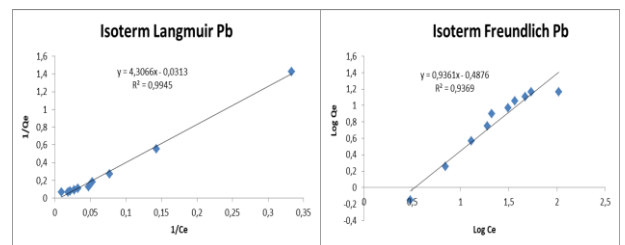
Interaksi antara molekul yang teradsorpsi dengan tetangganya dapat diabaikan. Untuk mendapatkan data kesetimbangan, konsentrasi logam awal divariasikan sedangkan parameter adsorpsi pada masing-masing sampel dijaga konstan. Langmuir isotherm linier memungkinkan perhitungan kapasitas adsorpsi dan konstanta Langmuir dengan persamaan (2).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m \cdot C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots\dots\dots (2)$$

Gambar 10 menunjukkan model data kesetimbangan Langmuir dengan plot 1/Ce versus 1/Qe. Q<sub>max</sub> adalah kapasitas adsorpsi maksimum monolayer adsorben (mg/g) dan K<sub>L</sub> adalah Konstanta adsorpsi Langmuir (L/mg). K<sub>L</sub> adalah alat penting dalam menjelaskan perhitungan parameter kesetimbangan tak berdimensi (R<sub>L</sub>) yang mendukung proses adsorpsi.



Gambar 10. Isoterm Langmuir (a) dan Freundlich (b) ion Cr(VI).



Gambar 11. Isoterm Langmuir (a) dan Freundlich (b) Ion Pb(II)

**3.8. Isoterm Freundlich**

Model ini didasarkan pada dua asumsi berikut : jumlah sisi aktif yang mampu mengadsorpsi senyawa tidak terbatas, afinitas sisi aktif gugus fungsi berkurang seiring dengan meningkatnya jumlah adsorbat yang teradsorpsi. Persamaan isotherm linier adalah yang paling banyak digunakan untuk mewakili data eksperimen seperti persamaan (3).

$$\text{Log } Q_e = 1/n \text{ Log } C_e + \text{Log } K_F \dots\dots\dots (3)$$

Dalam grafik Isoterm Freundlich dibuat hubungan antara (Log  $C_e$  (sumbu x) versus log  $Q_e$  (sumbu y), di mana  $K_F$  adalah konstanta koefisien Freundlich,  $n$  adalah eksponen isoterm Freundlich. Gambar 10 dan 11 menunjukkan model isotherm Langmuir dan Freundlich untuk ion logam Cr(VI) dan Pb(II).

Untuk menentukan hubungan antara adsorpsi dan konsentrasi pada kesetimbangan, berbagai model isotherm banyak digunakan untuk data yang ada. Isotermis Freundlich awalnya bersifat empiris, tetapi kemudian ditafsirkan sebagai adsorpsi ke permukaan heterogen atau permukaan yang mendukung sisi dengan afinitas bervariasi dan telah digunakan secara luas untuk data yang ada. Nilai  $n$  model ini berkisar antara 1-10 menunjukkan adsorpsi yang baik.

Nilai  $1/n < 1$  menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi hanya sedikit ditekan pada konsentrasi kesetimbangan yang lebih rendah. Isoterm ini tidak memprediksi kejenuhan adsorben oleh adsorbat. Jadi cakupan permukaan tak terbatas diprediksi secara matematis yang menunjukkan adsorpsi multilayer pada permukaan. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa model Langmuir cocok dengan data eksperimen. Data adsorpsi memberikan kesesuaian yang sangat baik dengan isotherm Langmuir yang digunakan dalam penelitian ini memiliki kapasitas biosorpsi yang tinggi.

Dengan membandingkan koefisien determinasi ( $r^2$ ) dapat diamati bahwa model isotherm Langmuir lebih sesuai dalam penelitian ini dengan nilai  $r^2 = 0,982$  untuk Cr(VI) dan  $r^2 = 0,998$  untuk Pb(II). Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam pada adsorben bersifat monolayer dan adsorben memiliki permukaan yang sangat homogen. Nilai  $n$  lebih besar dari 1 yang menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi cukup banyak.

## Kesimpulan

Adsorben CS/CA telah berhasil dibuat melalui pencampuran kitosan dan alginat dengan perbandingan 1:1 dengan cara entrapmen menggunakan larutan  $CaCl_2$  sebagai zat pengikat. Adsorben merupakan polisakarida gabungan kationik dan anionik. Adsorben dikarakterisasi menggunakan spektra FTIR dan analisis permukaan dengan SEM dan BET. Bead adsorben CS/CA digunakan untuk penyerapan Cr(VI) dan Pb(II) di bawah kondisi keseimbangan dengan mempelajari parameter adsorpsi yaitu pengaruh pH dengan pH optimal pada pH 2 untuk Cr(VI) dan pH 5 untuk Pb(II) dengan kapasitas adsorpsi 1,01 mg/g dan 1,33 mg/g berturut-turut untuk Cr(VI) dan Pb(II), waktu kontak optimum 150 menit untuk Cr(VI) dan 180 menit untuk Pb(II) dengan kapasitas adsorpsi 0,84 mg/g dan 1,18 mg/g masing-masing untuk Cr(VI) dan Pb(II). Keseimbangan data menggunakan model isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Data kesetimbangan adsorpsi cenderung mengikuti model isotherm Langmuir.

## Ucapan terima kasih

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada LPPM Universitas Jambi yang telah membantu mendanai

penelitian ini melalui penelitian DIPA Universitas Jambi.

## Daftar pustaka

- Ablouh, E.H., Hanani, Z., Eladlani, N., Rhazi, M., Taourirte, M., 2019. Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: An efficient green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Sustain. Environ. Res.* 1, 1–11. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0004-9>
- Alothman, Z.A., Naushad, M., Ali, R., 2013. Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid 3351–3365. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1259-4>
- Bhattacharyya, A., Dutta, S., De, P., Ray, P., Basu, S., 2010. Removal of mercury (II) from aqueous solution using papain immobilized on alginate bead: optimization of immobilization condition and modeling of removal study. *Bioresour. Technol.* 101, 9421–9428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.126>
- Chaidir, Z., Sari, P.N., Zein, R., Munaf, E., 2015. Research Article. Calcium alginate immobilized sugar palm fruit (*Arenga pinnata Merr*) Shell for the removal of Pb(II) and Cd(II) ions 7, 965–972.
- Chao, H.P., Chang, C.C., 2012. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents. *Adsorption* 18, 395–401. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9418-y>
- Chen, J.Z., Tao, X.C., Xu, J., Zhang, T., Liu, Z.L., 2005. Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column. *Process Biochem.* 40, 3675–3679. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.066>
- Darjito, Luthvita., H. S, Misbah., M.K., 2013. Pengaruh pH dan lama kontak pada adsorpsi. *Kim. Student J.* 1, 201–207.
- De Castro Dantas, T.N., Neto, A.A.D., Moura, M.C.P.D.A., Neto, E.L.B., De Paiva Telemaco, E., 2001. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion. *Langmuir.* <https://doi.org/10.1021/la001124s>
- Dompeipen, E.J., Kaimudin, M., Dewa, R.P., 2016. Isolasi kitin dan kitosan dari limbah kulit udang. *BIAM* 12, 32–38.
- Emamy, F.H., Bumajdad, A., Lukaszewicz, J.P., 2021. Adsorption of hexavalent chromium and divalent lead ions on the nitrogen-enriched chitosan-based activated carbon. *Nanomaterials* 11. <https://doi.org/10.3390/nano11081907>
- Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H., Li, M., 2020. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives. *Int. J. Biol. Macromol.* 164, 4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
- Gholipour, M., Hashemipour, H., Mollashahi, M., 2011. Hexavalent chromium removal from aqueous solution via adsorption on granular activated carbon: adsorption, desorption, modeling and simulation studies. *J. Eng. Appl. Sci.* 6, 10–18.

- Ghosal, P.S., Gupta, A.K., 2017. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *J. Mol. Liq.* 225, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>
- Kuczajowska-Zadrożna, M., Filipkowska, U., Józwiak, T., 2020. Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solutions by chitosan immobilized in alginate beads. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 103878. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103878>
- Lestari, I., 2019. Biosorption of Zn (II) Metal ion by Calcium alginate immobilized durian (*Durio Zibethinus*) Seed. *J. Chem. Nat. Resour.* 1, 60–68. <https://doi.org/10.32734/jcnar.v1i2.1254>
- Lin, Z., Yang, Y., Liang, Z., Zeng, L., Zhang, A., 2021. Preparation of chitosan/calcium alginate/bentonite composite hydrogel and its heavy metal ions adsorption properties. *Polymers (Basel)*. 13. <https://doi.org/10.3390/polym13111891>
- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* 4. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Rahmani, O., Bouzid, B., Guibadj, A., 2017. Extraction and characterization of chitin and chitosan: applications of chitosan nanoparticles in the adsorption of copper in an aqueous environment. *E-Polymers* 17, 383–397. <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0318>
- Saleh, Y., Nasr, A., Zaki, H., Mohamed, M., Kandile, nadia, 2016. Extraction and characterization of chitosan from shrimp shells (Egypt: case study). *J. Sci. Res. Sci.* 33, 396–407. <https://doi.org/10.21608/jsrs.2016.17145>
- Segale, L., Giovannelli, L., Mannina, P., Pattarino, F., 2016. Calcium alginate and calcium alginate-chitosan beads containing celecoxib solubilized in a self-emulsifying phase. *scientifica (Cairo)*. 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/5062706>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., Amouzgar, P., 2014. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydr. Polym.* 113, 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>
- Zeng, M., Wu, W., Fang, J., Li, S., Zhou, Z., 2019. Fabrication of chitosan/alginate porous sponges as adsorbents for the removal of acid dyes from aqueous solution. *J. Mater. Sci.* 54, 9995–10008. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03602-9>