

ADSORPSI LOGAM Cr (VI) MENGGUNAKAN FILM KOMPOSIT CHITOSAN-CLAY DENGAN FIX-BED REAKTOR

Nabilla Audriawanda¹, Shinta Elystia², Zultiniar³

^{1,2} Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Riau

³ Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Koresponden Email : ²shinta.elystia@lecturer.unri.ac.id

(Diterima 2 Agustus 2022 | 24 Januari 2023 Disetujui | 31 Maret 2023 Diterbitkan)

ADSORPTION OF Cr (VI) USING CHITOSAN-CLAY COMPOSITE FILM WITH FIX-BED REAKTOR

Abstract

Pollution caused by industrial waste is a serious problem that can endanger environmental health. One of the pollutants from industrial processes is heavy metal in the form of Cr (VI). Cr (VI) is a form of chromium that has high toxicity. Therefore, it is necessary to process Cr (VI), one of which is the use of chitosan-clay film as an adsorbent. Chitosan is an adsorbent that is very abundant in nature and is good for use in the adsorption process of some heavy metals but has a high solubility in acidic pH so the utilization of chitosan adsorbent is limited. This study aims to improve the mechanical stability and resistance of the chitosan film by compositing it with clay and to determine the ability of the chitosan-clay film to absorb Cr (VI) metal ions. Before the stability test, the purity of chitosan was tested using Fourier Transform Infrared (FTIR), and the DD value was 80.97% proving the chitosan made had met the standard. The film stability test was carried out by measuring the water absorption (DSA) and tensile strength of the film with various concentrations (2:0.75; 2.5:0.75; 3:0.75) (w/w). Based on the results of the study, the best results were obtained at variations in concentration (3:0.75), namely with a DSA of 142.90% and a tensile strength of 4.434 Mpa. Chitosan-clay adsorbent with the best stability test results was analyzed using the Scanning Electron Microscope (SEM) test to determine the structure and morphology, resulting in a film with larger and homogeneous pores. Furthermore, the adsorbent was applied in the adsorption process using a fixed bed reactor system by varying the concentration of waste 20, 30, and 40 mg/L and sampling time to 0, 15, 30, 45, and 60 minutes. The best metal ion removal efficiency of Cr (VI) was 89.92% with an initial concentration of 40 mg/l to a final concentration of 4.0327 mg/L at 30 minutes.

Keywords: Adsorption, Heavy Metals, Cr (VI), Adsorbat Concentration, and Chitosan-Clay Film

PENDAHULUAN

Kemajuan industri selama beberapa dekade terakhir, selain memberikan banyak manfaat juga telah meningkatkan aliran polutan ke lingkungan. Salah satu polutan berbahaya

dari industri adalah logam berat. Logam berat bersifat racun, sukar didegradasi dan sangat persisten di lingkungan. Logam berat juga memiliki kapasitas dispersi tinggi dan tingkat bioakumulasi yang signifikan pada tumbuhan dan ikan, sehingga mudah masuk ke rantai makanan dan mengancam kesehatan manusia. Salah satu logam berat yang berada pada kategori sangat beracun adalah Kromium (Cr) khususnya Cr (VI) (Alsenani *et al.* 2018). Cr (VI) merupakan salah satu logam berat beracun dan berbahaya yang banyak ditemukan sebagai pencemar lingkungan dan cenderung mengganggu kelangsungan hidup organisme perairan. Hal ini dikarenakan kromium telah dimanfaatkan secara luas dalam kehidupan manusia. Penggunaan logam krom biasanya terdapat pada industri penyamakan kulit, industri baja, industri tekstil dan elektroplating (Agustina, 2017). Konsentrasi ion Cr (VI) dalam air limbah industri berkisar antara 0,5-270 ppm (Khezami dan Capart, 2005), dimana konsentrasi ini merupakan konsentrasi yang sangat tinggi jika dibandingkan dengan baku mutu air limbah yang telah ditetapkan yaitu sebesar 0,1 ppm (PERMEN LH/5/2014). Besarnya konsentrasi krom dalam perairan jika dikonsumsi dapat mengakibatkan terjadinya keracunan akut dan keracunan kronis, serta menimbulkan berbagai penyakit (Pridyanti *et al.* 2018). Oleh karena itu, pengolahan Cr (VI) dalam air limbah sangat penting untuk dilakukan.

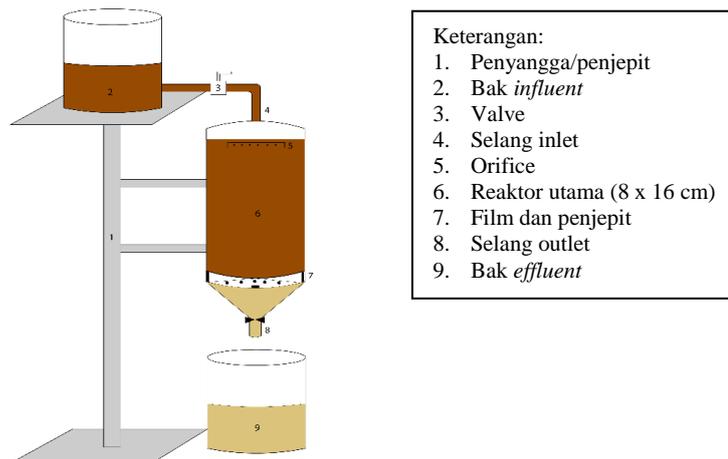
Proses penghilangan kandungan logam berat dapat dilakukan melalui berbagai cara, yaitu adsorpsi, filtrasi, reverse osmosis, oksidasi kimia atau reduksi, sedimentasi, koagulasi, ion exchange, elektrodialisis (Kwok *et al.* 2018). Dibandingkan dengan metode-metode yang lain, adsorpsi merupakan metode yang paling banyak digunakan karena prosesnya yang sederhana, dapat bekerja pada konsentrasi rendah, dapat didaur ulang, dan biaya yang dibutuhkan relatif murah. Sistem adsorpsi dapat dilakukan secara *batch* maupun kolom. Adsorpsi dengan sistem kolom dinilai lebih menguntungkan karena memiliki kapasitas lebih besar sehingga lebih sesuai untuk aplikasi dalam skala besar seperti industri (Musafira *et al.* 2016). Namun, efektivitas adsorpsi tidak terlepas dari jenis adsorben yang digunakan. Akhir-akhir ini banyak penelitian yang mencoba menemukan adsorben yang lebih ekonomis, ramah lingkungan dan aman bagi kesehatan. Salah satunya adalah penggunaan adsorben yang mengandung polimer alam seperti *chitosan*. *Chitosan* merupakan biopolimer yang efektif digunakan sebagai adsorben logam berat karena sifatnya yang tidak beracun, biokompatibilitas, biodegradabilitas dan biofungsionalitas (Siagian, 2020). Selain itu, struktur *chitosan* memiliki gugus hidroksil yang bersifat hidrofilik dan gugus amina yang dapat mengikat logam, bersifat polikationik dan ketersediaannya sangat melimpah karena *chitosan* berasal dari proses isolasi *chitin* yang terkandung dalam eksoskeleton hewan air golongan crustacea seperti udang dan kepiting. Meskipun merupakan adsorben yang baik, *chitosan* kurang efektif jika digunakan secara langsung sebagai adsorben karena sifat hidrofilisitasnya rendah, sehingga diperlukan suatu modifikasi untuk memperbaiki kekurangan *chitosan* tersebut (Vakili *et al.* 2014). Salah satu modifikasi *chitosan* yang saat ini sedang berkembang adalah *chitosan* dalam bentuk film. *Chitosan* termodifikasi menjadi film mempunyai daya serap logam berat yang lebih baik dikarenakan luasnya permukaan yang dimilikinya (Sulistiyawati *et al.* 2018). Selain itu *chitosan* berbentuk film juga memiliki dua kinerja sekaligus dalam satu tahap yaitu menyaring bahan pengotor dengan baik dan sekaligus mampu menyerap senyawa-senyawa yang ditargetkan (Saiful *et al.* 2013). Namun terdapat kelemahan dalam penggunaan film berbahan dasar *chitosan*, yakni film yang terbentuk memiliki sifat mekanik yang tidak terlalu baik serta kurang berpori. Kelemahan tersebut dapat di atasi dengan

mengkompositkan *chitosan* dengan material anorganik berpori, seperti lempung (*clay*) (Sari *et al.* 2013). *Clay* merupakan aluminium silikat hidroksida yang membentuk fraksi koloid (<2µm) dari tanah, sedimen, batuan dan air. *Clay* memiliki luas permukaan yang besar, kestabilan fisik dan mekanis, struktur lapisan teratur, kapasitas penukaran kation yang besar, sehingga *clay* merupakan material yang baik sebagai adsorben (Priadi *et al.* 2014). Pembentukan komposit dari *chitosan* dan *clay* diharapkan dapat menghasilkan film berpori dengan kekuatan mekanik yang tinggi, sehingga akan meningkatkan efektifitas adsorpsi film (Tanheitafino *et al.* 2016).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk melakukan pembuatan film komposit dari *chitosan* dan *clay* sebagai biosorben logam berat. Hal ini penting dilakukan untuk mengetahui kemampuan komposit *chitosan* dan *clay* dalam menurunkan kadar logam berat dari industri. Mengingat system adsorpsi secara kolom cocok diaplikasikan untuk skala industri sehingga dapat diaplikasikan secara nyata, maka dalam penelitian ini, adsorpsi telah dilakukan menggunakan metode kolom dengan fix-bed reaktor (Meneghetti *et al.* 2010). Penelitian ini diharapkan dapat menjadi alternatif dalam mengatasi permasalahan limbah cair khususnya yang berasal dari kegiatan industry yang telah mencemari lingkungan.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan selama 5 bulan, terhitung dari bulan Maret-Juli 2022 di Laboraturium Pengendalian Pencemaran Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Riau. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi reaktor uji, lumpang, blender, timbangan analitik, alat gelas, spatula, *magnetic stirrer with hotplate*, pipet tetes, kertas saring whatman no. 42, corong, oven, penjepit, pH meter, cawan petri, stopwatch, dan ayakan ukuran 200 mesh. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi limbah artificial yang terbuat dari larutan $K_2Cr_2O_7$ sebagai sumber Cr, cangkang kulit udang, *clay*, air bersih, akuades, NaOH 1%, NaOH 3,5%, NaOH 50%, HCl 1 N, HCl 2 M, H_2SO_4 2 M dan asam asetat 2%.



Gambar 1. Rangkaian Reaktor Uji Film Komposit *Chitosan-Clay* Pada Proses Adsorpsi Logam

Pelaksanaan penelitian ini diawali dengan pembuatan larutan artifisial kromium heksavalen sebagai larutan sampel, pembuatan serbuk *chitosan* dari limbah cangkang kulit udang, lalu dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR, dilanjutkan dengan

aktivasi clay dan pembuatan film komposit *chitosan-clay* dengan variasi konsentrasi (2:0,75; 2,5:0,75; 3:0,75) (b/b). Selanjutnya dilakukan karakterisasi daya serap air dan kekuatan mekanik terhadap film tersebut. Film komposit *chitosan-clay* dengan karakteristik terbaik akan dilihat bentuk morfologinya menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan akan dikontakkan dengan sampel air dengan variasi konsentrasi Cr (VI) 20, 30, dan 40 mg/L dan waktu pengambilan sampel (0, 15, 30, 45, dan 60) menit lalu dianalisa menggunakan instrumen AAS.

Pembuatan Larutan Sampel

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini merupakan air limbah kromium (Cr) artifisial. Limbah artifisial Cr (VI) adalah limbah buatan yang dibuat dengan cara melarutkan senyawa kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) dengan aquades. Pembuatan limbah Cr (VI) artifisial ini didasarkan pada perhitungan molaritas dan konsentrasi yang diinginkan. Konsentrasi Cr (VI) yang digunakan pada penelitian ini bervariasi yakni sebesar 20, 30, dan 40 mg/l. Terlebih dahulu yang harus dibuat adalah larutan induk Cr (VI) 1000 mg/l yaitu dengan cara melarutkan sebanyak $\pm 2,83$ gram $K_2Cr_2O_7$ dalam 1000 mL. Selanjutnya untuk mendapatkan konsentrasi yang diinginkan dilakukan pengenceran bertahap dengan tujuan untuk mengurangi faktor kesalahan yang terjadi. Dalam pengenceran tersebut juga ditambahkan H_2SO_4 2 M agar pH yang dihasilkan menjadi pH 2. Hal ini bertujuan agar ion Cr terpolarisasi menjadi Cr (VI).

Pembuatan Chitosan

Cangkang kulit udang yang digunakan pada penelitian ini diambil dari salah satu rumah makan seafood di Kota Pekanbaru. Cangkang kulit udang tersebut akan diberikan perlakuan. Pertama, cangkang kulit udang dicuci dengan air bersih mengalir untuk membersihkan sisa kotoran, lalu dibilas dengan aquades. Setelah bersih, cangkang kulit udang direbus selama 15 menit kemudian dikeringkan dengan cara memasukkannya ke dalam oven selama ± 1 jam dengan suhu 110-120°C. Selanjutnya cangkang kulit udang didinginkan menggunakan desikator. Setelah kering dan dingin cangkang kulit udang ditimbang hingga beratnya konstan, kemudian ditumbuk menjadi ukuran yang lebih kecil, kemudian dihaluskan dan diayak sehingga menghasilkan serbuk halus. Serbuk halus yang sudah didapat akan dilakukan proses lanjutan meliputi proses demineralisasi, deproteinasi dan deasetilasi (Supriyantini *et al.* 2018).

Proses demineralisasi: serbuk cangkang kulit udang ditambahkan larutan HCl 1 N dengan perbandingan 1:7 (b/v). Cangkang diaduk menggunakan magnetic stirrer kecepatan 200 rpm hingga terbentuk busa (± 30 menit). Dipanaskan pada suhu 80-90°C selama 1 jam (Rahayu dan Purnavita, 2007), kemudian didinginkan. Setelah dingin, disaring dan padatan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C hingga berat konstan. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar dan ditimbang berat akhirnya (Supriyantini *et al.* 2018).

Proses deproteinasi: Produk demineralisasi ditambahkan larutan NaOH 3,5% dengan perbandingan 1:10 (b/v), diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer sambil dipanaskan pada suhu 70 - 80° C selama 1 jam. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar. Setelah dingin endapan disaring. Endapan dicuci dengan aquades hingga pH netral, lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C hingga berat konstan. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar dan ditimbang berat akhirnya (Supriyantini *et al.* 2018).

Proses deasetilasi: Endapan kitin dari proses deproteinasi dilarutkan dengan NaOH 50% dengan perbandingan 1:15 (b/v). Proses ini dilakukan pada suhu 80-90°C sambil diaduk menggunakan magnetic stirrer kecepatan 200 rpm selama 2 jam. Setelah itu didinginkan pada suhu kamar. Endapan disaring, kemudian dicuci dengan aquades hingga pH Netral, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C hingga berat konstan. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar dan ditimbang berat akhirnya, hasilnya adalah *chitosan* (Supriyantini *et al.* 2018).

Aktivasi Clay

Clay yang digunakan pada penelitian ini berasal dari daerah Kulim, Pekanbaru. Proses aktivasi dimulai dengan cara menggerus *clay* kemudian merendamnya ke dalam larutan HCl 2 M selama 30 menit. Selanjutnya *clay* dibilas dengan aquadest hingga pH netral dan dipanaskan pada suhu 105°C selama 2 jam. Selanjutnya *clay* di ayak menggunakan saringan berukuran ± 200 mesh.

Pembuatan Film Komposit Chitosan-Clay

Pembuatan film dilakukan dengan mengikuti metode dari (Novi *et al.* 2016) dengan dilakukan modifikasi. Untuk variasi rasio massa film komposit *chitosan-clay* (2:0,75) dilakukan dengan cara melarutkan sebanyak 2 gram serbuk *chitosan* dari kulit udang dalam 100 mL asam asetat 2% pada suhu ruangan, kemudian tambahkan 0,75 gram *clay* sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 2 jam, hingga diperoleh campuran *chitosan-clay*. Selanjutnya campuran tersebut didiamkan ± 24 jam untuk menghilangkan gelembung udara. Campuran yang diperoleh dituang dalam cawan petri untuk mencetak film kemudian didiamkan beberapa saat, dan diuapkan kandungan airnya hingga film kering. Film kering yang sudah terbentuk selanjutnya direndam dalam larutan NaOH 1% dan didiamkan hingga film terangkat ke permukaan. Untuk menetralkan NaOH, dilakukan pencucian pada film secara berulang menggunakan aquadest. Film yang sudah netral dari NaOH dikeringkan pada suhu ruangan. Prosedur yang sama juga diterapkan untuk pembuatan film komposit *chitosan-clay* dengan rasio massa (2,5:0,75); dan (3:0,75).

Parameter yang dianalisis dalam penelitian ini adalah kromium heksavalen (Cr VI). Analisa parameter yang diuji dilakukan menggunakan metode yang mengacu pada SNI 6989.53:2010. Setelah dilakukan percobaan utama, dilakukan perhitungan efisiensi penyisihan yang diperoleh dengan menggunakan rumus berikut:

$$\text{Efisiensi} = \frac{C_{in} - C_{ef}}{C_{in}} \times 100\%$$

Adapun C_{in} ialah konsentrasi influen logam (mg/l), dan C_{ef} ialah konsentrasi efluen logam (mg/l).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Chitosan

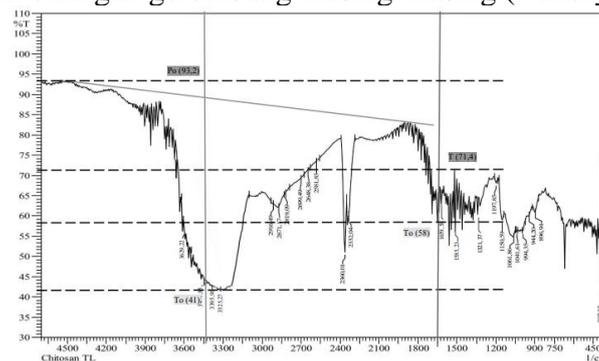
Chitosan yang dihasilkan dari penelitian ini berbentuk serbuk halus dengan ukuran ± 200 mesh, berwarna putih tulang, dan tidak berbau. Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian Lubis (2021) bahwa *chitosan* yang dihasilkan berbentuk serbuk, tidak berbau, dan berwarna putih tulang. Terdapat perbedaan warna antara *chitin* dan *chitosan*.

Perbedaan warna tersebut disebabkan karena adanya bahan organik yang belum hilang secara sempurna pada saat proses isolasi *chitin*. Proses isolasi *chitin* terjadi melalui dua tahapan, yaitu demineralisasi dan deproteinasi. Sedangkan transformasi *chitin* menjadi *chitosan* terjadi melalui tahap deasetilasi.



Gambar 2. Hasil Sintesis (a) *Chitin* (b) *Chitosan*

Chitosan yang yang dihasilkan pada penelitian ini perlu diuji kemurniannya dengan melakukan uji derajat deasetilasi (DD). Uji DD ini dilakukan dengan mengukur tingkat dari proses penghilangan gugus asetil menggunakan instrument *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Hasil deteksi FTIR tergambar dalam bentuk puncak-puncak gugus fungsi yang memiliki bilangan gelombang masing-masing (Nandiyanto *et al.* 2019).



Gambar 3. Hasil Analisa FTIR *Chitosan*

Data lebih jelas mengenai gugus-gugus fungsi yang terdapat pada *chitosan* yang diperoleh tertulis pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan Spektrum FTIR *Chitosan* Standar

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang	
		<i>Chitosan</i> Standar	<i>Chitosan</i>
1	(vb) O – H tumpang tindih (vs) N – H	3377,95*	3325,57**
2	(vb) C – H alifatik	2922,85*	2916,49**
3	(vs) C – H alifatik	2922,85*	2871,17**
4	(vs) C – H aromatic	2361,41*	2360,01**
5	(v) C = O [amida sekunder]	1660,55*	1659,58**
6	(v) C = O [proitense amina sekunder]	1587,94*	1585,23**
7	(v) C – H	1422,73*	1321,37**
8	(vs) C – O	1259,54*	1197,85**
9	(vs) C – O	1154,64*	1150,59**
10	v (C - O - C)	1077,93*	1061,86**

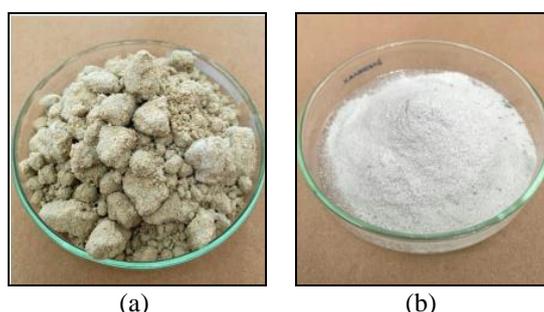
No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang	
		Chitosan Standar	Chitosan
11	ν (C - O -C)	1026,63*	1041,61**
12	$\Omega\beta$ - 1,4 - glikosidik	897,41*	896,94**

Keterangan : *) Dompeipen, 2017, dan **) Hasil Uji Analisa Penelitian, 2022

Berdasarkan spektrum *chitosan*, maka dapat ditentukan derajat deasetilasi dari senyawa tersebut menggunakan metode *baseline* yang menggunakan data absorbansi pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1} yang merupakan puncak khas *chitin* dan serapan gugus hidroksil pada 3450 cm^{-1} yang merupakan puncak serapan khas *chitosan* (Wiliana *et al.* 2022). Hasil perhitungan menggunakan metode *baseline* diperoleh derajat deasetilasi *chitosan* pada penelitian ini sebesar 80,96%. Rumengan *et al.* (2018) menyatakan bahwa secara umum derajat deasetilasi pada *chitosan* berada pada $>60\%$, dan menurut Asni *et al.* (2014), *chitosan* dengan derajat deasetilasi lebih dari 60% siap digunakan sebagai adsorben. Maka hasil pada penelitian ini telah sesuai dan *chitosan* yang dihasilkan dapat digunakan sebagai adsorben.

Aktivasi Clay

Pada penelitian ini, *chitosan* akan dikompositkan dengan *clay* yang diambil di daerah Kulim. Sebelum digunakan dalam proses adsorpsi, *clay* memerlukan proses pendahuluan yaitu proses aktivasi. Pada penelitian ini dilakukan perlakuan terhadap *clay* berupa aktivasi secara kimia menggunakan larutan HCl 2M. Berdasarkan penelitian Sari (2016), aktivasi *clay* menggunakan basa akan merusak struktur *clay* sehingga lebih disarankan menggunakan asam. Penggunaan HCl sebagai larutan pengaktivasi bertujuan untuk melarutkan pengotor sehingga terdapat banyak ruang kosong pada permukaan *clay* sehingga saat proses adsorpsi berlangsung, ion yang terdapat pada sampel akan diserap dengan optimum. Proses aktivasi pada *clay* menyebabkan terjadinya perubahan fisik dari bentuk bongkahan *clay* berwarna kecoklatan menjadi serbuk *clay* berwarna putih berukuran ± 200 mesh. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ginting (2021), yang menghasilkan *clay* berwarna putih setelah diaktivasi menggunakan HCl.



Gambar 4. Hasil (a) *Clay* sebelum Aktivasi, dan (b) *Clay* Sesudah Aktivasi

Sintesis Film Chitosan-Clay

Pembuatan film dalam penelitian ini menggunakan metode inversi fasa. Inversi fasa adalah proses dimana polimer diubah dari bentuk larutan menjadi bentuk padatan secara terkontrol. Pada penelitian ini, dihasilkan film komposit *chitosan-clay* berupa lembaran, kaku, berwarna putih kekuningan dengan warna yang homogen. Selain itu, film yang

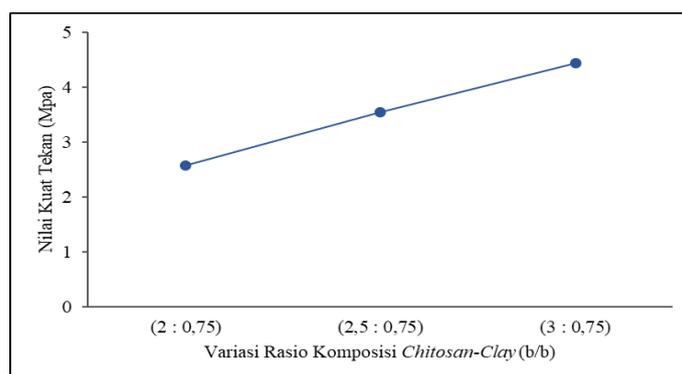
terbentuk pada penelitian ini memiliki permukaan yang berbeda, dimana pada bagian bawahnya mengkilat dan halus sedangkan permukaan atas buram dan berpori. Hal ini disebabkan permukaan bagian bawah kontak dengan cetakan petri, sehingga larutan membentuk matriks padat berupa film.



Gambar 5. Hasil Sintesis Film Komposit *Chitosan-Clay*

Karakterisasi Film Komposit *Chitosan-Clay* Menggunakan Uji Mekanik

Karakterisasi sifat mekanik perlu dilakukan untuk mengetahui kekuatan film terhadap gaya yang berasal dari luar, yang dapat merusak film. Kekuatan tarik film *chitosan-clay* dapat dilihat dari nilai *load* yaitu nilai kuat tegang film pada saat putus dan *stroke* yaitu kekuatan regangan pada saat putus yang dimiliki oleh film *chitosan-clay*. Hasil uji kuat tarik film *chitosan-clay* dapat dilihat pada Gambar 6.



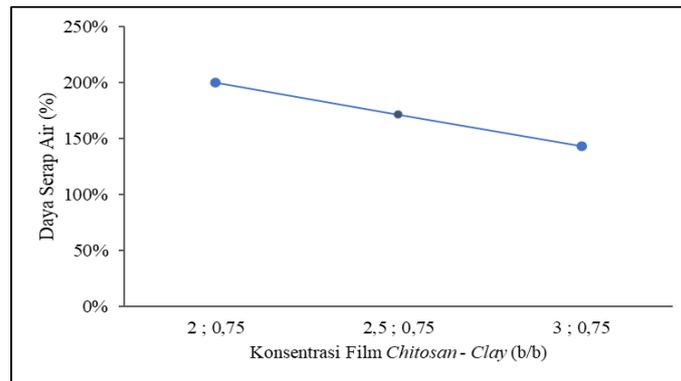
Gambar 6. Grafik Hasil Uji Kuat Tarik Film *Chitosan – Clay*

Berdasarkan Gambar 6. dapat diketahui bahwa kekuatan tarik pada saat putus (tegangan) meningkat dengan bertambah tingginya konsentrasi *chitosan* pada film *chitosan-clay*. Hal ini disebabkan karena penambahan komposisi *chitosan* memiliki pengaruh terhadap pori film yang dihasilkan, dimana semakin besar komposisi *chitosan* yang digunakan pada proses pembuatan film *chitosan-clay*, maka diameter pori yang terbentuk pada film akan semakin kecil dan rapat. Dari penelitian yang dilakukan, didapatkan hasil kuat tarik tertinggi sebesar 4,434 Mpa pada konsentrasi *chitosan-clay* (3:0,75) dan kuat tarik terendah sebesar 2,567 Mpa pada konsentrasi konsentrasi *chitosan-clay* (2:0,75) (b/b).

Karakterisasi Film Komposit *Chitosan-Clay* Menggunakan Uji Daya Serap Air

Pengujian daya serap air pada film bertujuan untuk memprediksi banyaknya air yang bisa berdifusi ke dalam pori film. Serapan air suatu film ditentukan oleh banyaknya rongga kosong dan kemampuan interaksi antar molekul penyusun senyawa film dengan air yang berdifusi di sekelilingnya. Hasil analisa daya serap air oleh film *chitosan-clay*

dapat dilihat pada Gambar 7.

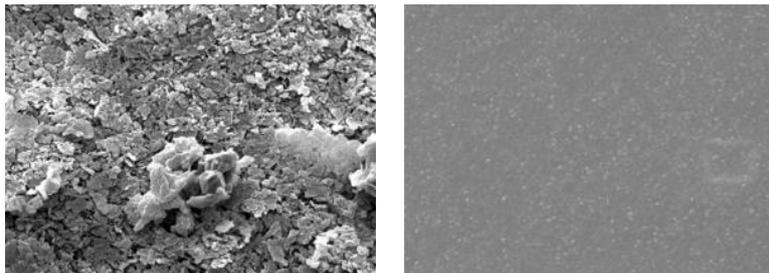


Gambar 7. Grafik Daya Serap Air Film *Chitosan* – *Clay*

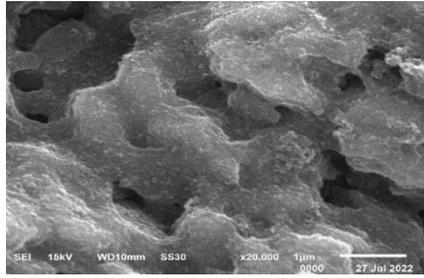
Berdasarkan Gambar 7. dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi *chitosan* dalam film maka hasil daya serap air semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi *chitosan* maka jarak antar molekul dalam *chitosan* akan semakin rapat dan pori-pori yang terbentuk pada film akan semakin kecil sehingga air sulit untuk berdifusi kedalam film yang menyebabkan kemampuan mengembangnya kecil. Penambahan *clay* menyebabkan ruang antar rantai polimer semakin besar sehingga pori-pori film yang terbentuk semakin banyak. Dalam hal ini, *clay* berperan sebagai mengembung pori film *chitosan* sehingga struktur film menjadi dinamis yang mengakibatkan air mudah berdifusi melewati film (Novi *et al.* 2016). Dalam penelitian ini, dihasilkan daya serap air pada film *chitosan* yang telah dikomposit dengan *clay* sebesar 142,90% pada konsentrasi film *chitosan-clay* 3:0,75 (b/b), 171,49% pada konsentrasi 2,5:0,75 (b/b), dan 199,78% pada konsentrasi 2:0,75 (b/b). Namun, kemampuan daya serap film berbanding terbalik dengan sifat mekaniknya, dimana semakin tinggi kemampuan film menyerap air maka semakin rendah kualitas dari film tersebut karena berkaitan dengan ketahanan filmnya selama proses adsorpsi (Sulistiyawati, 2018).

Karakterisasi Film Komposit *Chitosan-Clay* Menggunakan Uji *Scanning Electron Microscope* (SEM)

Karakterisasi SEM dilakukan bertujuan untuk mengetahui bentuk struktur dan morfologi film *chitosan-clay*. Pada penelitian ini dipilih film dengan konsentrasi *chitosan-clay* (3:0,75) (b/b) sebagai film yang memiliki karakteristik terbaik disebabkan film tersebut mempunyai nilai kuat tarik yang paling tinggi sehingga akan memberikan sifat mekanik yang semakin baik, dan nantinya diharapkan dapat memiliki ketahanan yang lebih baik secara fisik maupun mekanik dalam proses adsorpsi logam Cr (VI). Hasil uji SEM dapat dilihat pada Gambar 8.



(a) (b)
Sumber: Dohrman, 2009; Mollah, 2016



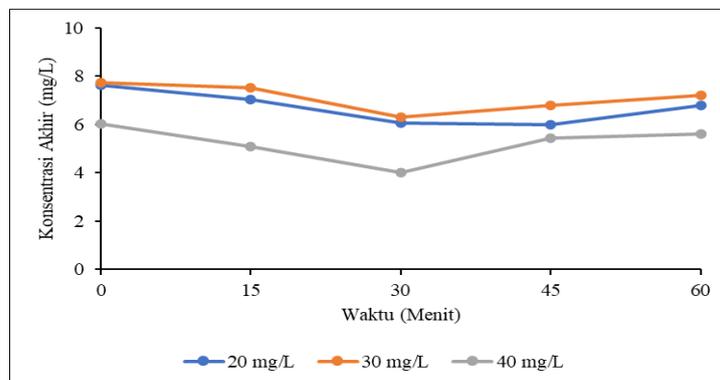
(c)
Gambar 8. Hasil Analisis SEM (a) *Clay*, (b) Film *Chitosan* (c), dan Film Komposit *Chitosan-Clay*

Berdasarkan hasil karakterisasi SEM pada Gambar 8. (a) dapat dilihat bahwa morfologi permukaan *clay* sedikit kasar, memiliki pori yang lebih besar dan berbentuk seperti kristal yang berlapis. Hasil ini sesuai dengan penelitian Tanheitafino (2016) yang menyatakan bahwa morfologi permukaan khas *clay* berupa kelompok lembaran heksagonal berlapis, dimana *clay* mempunyai struktur pseudoheksagonal berlapis-lapis dengan ukuran 1-10 μm dan jumlah lembaran tiap lapis sekitar 10-50 buah.

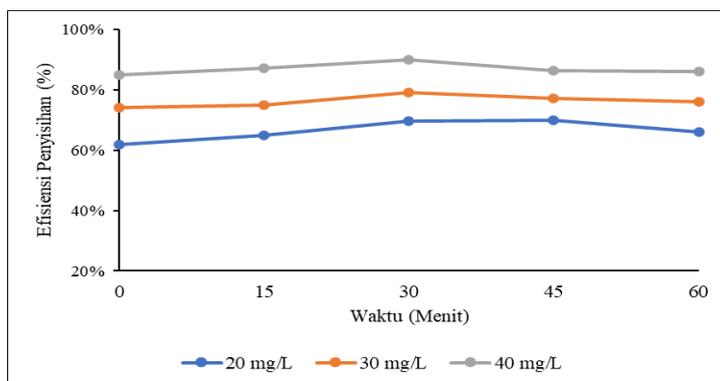
Pada Gambar 8. (b) dapat dilihat bahwa morfologi permukaan film *chitosan* yang terbentuk cukup halus dengan pori-pori yang sangat kecil dan rapat. Hal ini menandakan *chitosan* larut dengan sempurna pada asam asetat. Kemudian pada Gambar 8. (c) dapat dilihat bahwa morfologi permukaan film *chitosan-clay* yang dihasilkan terlihat lebih halus dan rapat, namun memiliki pori yang lebih besar dari film *chitosan* dan pori terdistribusi merata diseluruh bagiannya. Berdasarkan hasil foto tersebut, ukuran pori yang terlihat kurang jelas dikarenakan film mengalami deformasi setelah dikeringkan (Nurmasari *et al.* 2010).

Efisiensi Penyisihan Menggunakan Film Komposit *Chitosan-Clay*

Nilai efisiensi penyisihan didapatkan dari hasil perhitungan data konsentrasi awal sampel berupa limbah artifisial dengan konsentrasi setelah dilakukan kontak dengan adsorben. Dalam penelitian ini digunakan variasi konsentrasi film *chitosan-clay* dengan hasil karakterisasi terbaik sebagai adsorben, konsentrasi awal logam Cr (VI) sebagai adsorbat serta pengambilan waktu sampel.



(a)



(b)

Gambar 9. Grafik Nilai (a) Konsentrasi Akhir pada Penyisihan Logam Cr (VI), dan (b) Efisiensi Penyisihan Logam Cr (VI)

Pengaruh konsentrasi logam Cr (VI) terhadap efisiensi penyisihan

Berdasarkan Gambar 9. dapat dilihat bahwa konsentrasi Cr (VI) mempengaruhi proses adsorpsi. Dari proses adsorpsi yang dilakukan diperoleh efisiensi penyisihan logam Cr (VI) terbaik sebesar 89,92% pada konsentrasi Cr (VI) awal 40 mg/l yang menghasilkan konsentrasi akhir sebesar 4,0327 mg/l. Sedangkan efisiensi penyisihan logam Cr (VI) terendah diperoleh sebesar 61,88% pada konsentrasi Cr (VI) 20 mg/l dengan konsentrasi akhir diperoleh sebesar 7,6243 mg/l.

Grafik pada Gambar 9. (b) menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan logam Cr (VI) meningkat seiring dengan semakin tingginya konsentrasi Cr (VI) yang digunakan. Hal ini dapat disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi Cr (VI) maka akan semakin banyak molekul ion logam Cr (VI) yang berinteraksi dengan gugus aktif yang terdapat pada film *chitosan-clay* sehingga semakin banyak molekul ion logam yang terserap (Redjeki *et al.* 2011). Selain itu, peningkatan jumlah logam Cr (VI) yang teradsorpsi ini terjadi karena situs aktif yang terdapat pada permukaan film *chitosan-clay* belum jenuh dengan zat teradsorpsi yakni logam Cr (VI). Menurut Nucifera *et al.* (2016) selama situs aktif adsorben belum jenuh oleh adsorbat, maka kenaikan konsentrasi adsorbat akan diikuti pula dengan kenaikan jumlah adsorbat yang teradsorpsi. Jika situs aktif pada permukaan adsorben telah jenuh oleh zat teradsorpsi, maka efisiensi penyerapan adsorbat akan berkurang. Hal ini terjadi karena jumlah ion logam dalam larutan tidak sebanding dengan jumlah partikel adsorben yang tersedia sehingga tidak terjadi interaksi antara adsorbat dengan adsorben yang digunakan. Selain itu, pada konsentrasi logam yang rendah, adsorpsi *chitosan* terhadap ion logam cenderung membentuk ikatan khelat antara ion logam dengan gugus amina yang terkandung dalam *chitosan*. Sedangkan pada konsentrasi tinggi, cenderung menghasilkan multilayer. Multilayer tersebut terbentuk karena daya desak ion logam terhadap kitosan sangat besar, akibatnya tidak hanya gugus amina yang berikatan tetapi secara simultan gugus hidroksil yang terdapat pada *chitosan* dan *clay* juga ikut berperan (Laksono *et al.* 2009).

Pengaruh Konsentrasi Logam Cr (VI) Terhadap Efisiensi Penyisihan

Berdasarkan Gambar 9. juga dapat dilihat bahwa waktu pengambilan sampel juga mempengaruhi proses adsorpsi. Pada penelitian ini, waktu pengambilan sampel

digunakan dengan rentang 15 menit, dimulai dari menit ke-0 yang merupakan waktu tetesan pertama effluent dari reaktor hingga menit ke-60. Tetesan pertama effluent dari reaktor akan keluar setelah proses adsorpsi berlangsung selama ± 120 menit. Efisiensi penyisihan logam (VI) terbaik yang diperoleh yaitu sebesar 89,92% terdapat pada waktu pengambilan sampel 30 menit. Sedangkan efisiensi penyisihan logam (VI) terendah yaitu sebesar 61,88% terdapat pada waktu pengambilan sampel 0 menit. Pada waktu pengambilan sampel 30 menit awal, laju adsorpsi cukup besar karena seluruh permukaan film *chitosan-clay* masih kosong sehingga film *chitosan-clay* masih dalam keadaan optimalnya untuk melakukan proses adsorpsi. Namun setelah waktu kontak semakin lama, permukaan film *chitosan-clay* telah terisi oleh Cr (VI) sehingga luas daerah kosong pada adsorben semakin sedikit. Hal ini akan menyebabkan laju adsorpsi menurun. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Nucifera (2016) yang menyatakan bahwa semakin lama waktu kontak, maka kemungkinan terjadinya penurunan efisiensi penyerapan semakin besar dikarenakan terjadi proses desorpsi. Proses desorpsi merupakan proses pelepasan kembali ion/molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif pada adsorben. Desorpsi terjadi karena adanya ketidakstabilan ikatan antara ion dengan adsorben sehingga ion akan terlepas kembali dari permukaan adsorben.

Waktu pengambilan sampel optimum untuk film *chitosan-clay* dalam proses adsorpsi ion logam Cr (VI) terjadi pada menit ke-30 dengan konsentrasi awal Cr (VI) 40 ppm. Hal ini dikarenakan pada konsentrasi di menit tersebut, mengalami peningkatan efisiensi dan merupakan efisiensi penyisihan terbaik dalam penelitian ini. Sedangkan pada konsentrasi awal yang sama, di menit ke-45 terjadi penurunan efisiensi dikarenakan film *chitosan-clay* mengalami kejenuhan. Hal tersebut disebabkan jumlah ion logam dalam larutan tidak sebanding dengan jumlah partikel film *chitosan-clay* yang tersedia sehingga film mencapai titik jenuh dan daya serapnya menjadi menurun. Hasil penelitian yang diperoleh menunjukkan bahwa film *chitosan-clay* memiliki kemampuan sebagai adsorben dalam menurunkan kadar Cr (VI) pada limbah cair. Namun dalam penelitian ini konsentrasi akhir logam Cr (VI) yang diperoleh masih cukup besar jika dibandingkan dengan baku mutu yang ditetapkan oleh PERMEN LH No. 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah yaitu sebesar 0,1 mg/L. Diperlukan adanya pengolahan pendahuluan (*pre-treatment*) ataupun pengolahan lanjutan untuk membantu agar proses adsorpsi pada logam Cr (VI) dengan konsentrasi yang tinggi menjadi lebih efektif.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diketahui bahwa hasil karakterisasi dengan analisa uji FTIR pada *chitosan* yang dibuat diperoleh nilai DD sebesar 89,92% yang menandakan aktifnya gugus fungsi *chitosan* dan dihasilkan film *chitosan-clay* dengan kualitas terbaik pada variasi konsentrasi (3:0,75) (b/b) dengan daya serap air sebesar 142,90% serta kekuatan tarik sebesar 4,434 Mpa. Berdasarkan uji SEM, permukaan film *chitosan-clay* tampak halus dan rapat, serta memiliki pori yang cukup besar dan terdistribusi merata diseluruh bagiannya. Efisiensi penyisihan logam Cr (VI) tertinggi sebesar 89,92% pada konsentrasi awal Cr (VI) 40 mg/l, dan waktu pengambilan sampel 30 menit dengan didapatkan konsentrasi akhir sebesar 4,0327 mg/l. Namun nilai tersebut masih cukup

besar jika dibandingkan dengan baku mutu yang ditetapkan oleh PERMEN LH No. 5 Tahun 2014 tentang baku mutu air limbah sehingga diperlukan adanya pengolahan lanjutan untuk membantu agar proses adsorpsi pada logam Cr (VI) dengan konsentrasi yang tinggi menjadi lebih efektif.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, T. E., Aprianti, T., & Miskah, S. 2017. *Treatment of Wastewater Containing Hexavalent Chromium Using Zeolite Ceramic Adsorbent In Adsorption Column*. International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology, 7(2), 566–572.
- Al-Senani, G. M., & Al-Fawzan, F. F. 2018. *Adsorption Study of Heavy Metal Ions From Aqueous Solution By Nanoparticle Of Wild Herbs*. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 44(3), 187-194.
- Asni, N., Saadilah, M.A. & Saleh, D. 2014. Optimalisasi Sintesis Kitosan dari Cangkang Kepiting sebagai Adsorben Logam Berat Pb (II). *Spektra: J. Fisika & Aplikasinya*. 15(1), 18-25.
- Dohrmann, R., Rüping, K. B., Kleber, M., Ufer, K., & Jahn, R. 2009. *Variation of Preferred Orientation in Oriented Clay Mounts as a Result of Sample Preparation and Composition*. Clays And Clay Minerals, 57(6), 686-694.
- Dompeipen, J.A. 2017. *Isolation and Identification of Chitin and Chitosan From Windu Shrimp (Panaeus Monodon) With Infrared Spectroscopy*. Ejournal Kemenprin, Vol. 13 No.1: 31-41.
- Ginting, A. L. B. 2021. Analisis Pengaruh Variasi Konsentrasi Logam Pb dan Waktu Kontak Dalam Adsorpsi Ion Logam Pb²⁺ Menggunakan Adsorben Kitosan Lempung. *Doctoral Dissertation*, Institut Teknologi Kalimantan.
- Khezami, L., & R., R., Capart. 2005. *Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solution By Activated Carbons: Kinetic And Equilibrium Studies*. Journal of Hazardous Materials, 123: p. 223–231.
- Kwok, K., Koong, L. F., Al Ansari, T., & McKay, G. 2018. *Adsorption/Desorption of Arsenite and Arsenate on Chitosan and Nanochitosan*. Environmental Science and Pollution Research, 25(15), 14734-14742.
- Laksono, E. W. 2009. Kajian Terhadap Aplikasi Kitosan Sebagai Adsorben Ion Logam Dalam Limbah Cair. *Jurdik Kimia*, FMIPA, UNY.
- Lubis, K.L. 2021. Penyisihan Logam Fe pada Air Gambut Menggunakan Membran Chitosan Sebagai Adsorben dengan Variasi Konsentrasi Fe dan Laju Alir. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Riau. Pekanbaru.
- Meneghetti, E., Baroni, P., dan Vieira, R. S. 2010. *Dynamic Adsorption of Chromium Ions onto Natural and Crosslinked Chitosan Membranes For Wastewater*

Treatment. *Materials Res*, 13 (1): 422-425.

- Mollah, M. Z. I., Akter, N., Quader, F. B., Sultana, S., & Khan, R. A. 2016. *Biodegradable Colour Polymeric Film (Starch-Chitosan) Development: Characterization For Packaging Materials*. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 6(01), 11.
- Musafira, M., Risman, A., & Rahim, E. A. 2016. Aplikasi Kulit Pisang Kepok (*Musa Paradisiaca* *Formatypica*) Sebagai Adsorben Ion Merkuri (Hg). *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 2(1).
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. 2019. *How To Read and Interpret FTIR Spectroscopy Of Organic Material*. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97.
- Novi, Y., Zaharah, T. A., & Destiarti, L. 2016. *Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kitosan-Kaolin*. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 5(4).
- Nucifera, I. F., Zaharah, T. A., & Syahbanu, I. 2016. *Uji Stabilitas Kitosan-Kaolin Sebagai Adsorben Logam Berat Cu (II) dalam Air*. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 5(2).
- Nurmasari, R., Santoso, U. T., Umaningrum, D., Rohman, T. 2010. *Immobilization of Humic Acid on Chitosan Beads by Protected Crosslinking Method and Its Application as Aorbent for Pb(II), Indo. J. Chem*, 10 (1), 88-95.
- Priadi, C. R., Anita, S. P., & Moersidik, S. S. 2014. Adsorpsi Logam Seng dan Timbal Pada Limbah Cair Industri Keramik Oleh Limbah Tanah Liat. *Reaktor*, 15, 10-19.
- Pridyanti, D. D., Moelyaningrum, A. D., & Ningrum, P. T. 2018. Pemanfaatan Limbah Cangkang Kupang (*Corbula Faba*) Teraktivasi Termal Sebagai Adsorben Logam Kromium (Cr^{6+}) Pada Limbah Cair Batik. *Hibualamo: Seri Ilmu-ilmu Alam dan Kesehatan*, Vol. 2, No. 2
- Rahayu, L. H., & Purnavita, S. 2007. Optimasi Pembuatan Kitosan Dari Kitin Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus Pelagicus*) Untuk Adsorben Ion Logam Merkuri. *Reaktor*, 11(1), 45-49.
- Redjeki, T., Nugroho, A., Sari, L.R. 2011. Membran *Chitosan* Modified Carboxymethyl (CS-MCM) sebagai Adsorben Ion Cu (II). *Seminar Nasional VIII Pendidikan Biologi*.
- Rumengan, I. F. M., Suptijah, P., Salindeho, N., Wullur, S., & Luntungan, A. H. 2018. Nanopartikel Kitosan Dari Sisik Ikan: Aplikasinya Sebagai Pengemas Produk Perikanan. *Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Universitas Sam Ratulangi*. 117.
- Saiful, S., Nurfitriana, N., Ramli, M., & Maulana, I. 2013. *Pengembangan Membran*

- Magnesol Untuk Pemurnian Biodiesel*. Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan, 9(3), 118-125.
- Sari, R. P., Erdawati, E., & Santoso, I. 2013. *Adsorpsi Zat Warna Congo Red Menggunakan Kitosan-Mmt Dengan Metode Fixed-Bed Column*. Jurnal Riset Sains Dan Kimia Terapan, 3(2), 326-333.
- Siagian, H. S. 2020. *Karakterisasi Film Kitosan-Mikrokristal Selulosa Alang-Alang (Imperata Cylindrica) Sebagai Adsorben*. Jurnal Ilmiah Farmasi Imelda (JIFI), 4(1), 1-6.
- Sulistiyawati, E., Wijaya, N.D., & Tantriyani. 2018. *Membran Kitosan Sebagai Adsorben Logam Besi (Fe) Pada Air Sumur di Lingkungan Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta*. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan". ISSN 1693-4393.
- Supriyantini, E., Bambang, Y., Ari, R., Sri, S & Amtoni, C.N. 2018. *Pemanfaatan Chitosan Dari Limbah Cangkang Rajungan (Portunus Pelagicus) Sebagai Adsorben Logam Timbal (Pb)*. Jurnal Kelautan Tropis. 21 (1), 23–28.
- Tanheitafino, S., Zaharah, T. A., & Destiarti, L. 2016. *Modifikasi Kitosan Dengan Kaolin dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Timbal (II)*. Jurnal Kimia Khatulistiwa, 5(2). Hal. 33-42.
- Vakili, M., Raffatullah, 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*. Carbohydrate Polymers, 113, 115-130.
- Wiliana, D., Alaa, S., & Ardianto, T. 2022. *Fabrikasi Membran Biopolimer Kitosan Dari Cangkang Kerang Mutiara (Pinctada Maxima) Sebagai Adsorben Metilen Biru*. Spin Jurnal Kimia & Pendidikan Kimia, 4(1), 48-57.