

PEMANFAATAN RESIN KITOSAN-AMIN UNTUK *RECOVERY* EMAS DARI LIMBAH PENGOLAHAN EMAS

Chitosan-Amin Use for Recovery Gold from Waste Treatment Gold

M. Nasir¹⁾, Adlim¹⁾, Ibnu Khaldun¹⁾, M. Ali Zulfikar²⁾

¹⁾Staf pengajar Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Syiah Kuala, Darussalam 23111

²⁾Staf pengajar Kimia ITB Bandung
e-mail: nasirmara@gmail.com

Abstrak

Kitosan merupakan bahan yang berasal dari makhluk hidup, saat ini banyak digunakan untuk memperoleh kembali ion-ion logam. Tujuan penelitian mensintesis resin kitosan dengan mereaksikan kitosan dengan etilendiamin. Dalam penelitian ini, kitosan dihubung-silangkan dengan glutardialdehida dan epiklorhidrin dan etilendiamina, sehingga dengan adanya cincin amina menyebabkan kapasitas resin kitosan menjadi lebih besar dibandingkan dengan kitosan tanpa modifikasi. Hasil penelitian diperoleh resin CR-amina mengandung 22,7% air dan tidak larut dalam pelarut organik dan juga dalam pelarut mineral dan pelarut asam. Nilai konsentrasi dari sisi aktif resin juga dilaporkan. Dengan tingginya sisi aktif CR-amina yaitu 6,01 mmol/g menunjukkan bahwa gugus etilendiamina “en” terikat secara kovalen ke dalam resin bead secara ikatan silang. Beberapa metode modifikasi secara kimia dilakukan untuk meningkatkan kapasitas pengambilan hubungan-silang kitosan bead. Dari beberapa metode tersebut, aminasi kitosan bead yang terbentuk melalui reaksi kimia menggunakan etilendiamina menunjukkan kapasitas pengambilan tertinggi untuk ion-ion emas. Kapasitas pengambilan kitosan bead yang diaminasi meningkat kira-kira 0,8 mmol Au³⁺ g⁻¹ kering dibandingkan sebelum modifikasi. Meningkatnya gugus amina dikonfirmasi dengan spektrum IR dan diukur konsentrasi amina dan kondisi permukaan kitosan bead amina juga dikonfirmasi dengan SEM.

Kata Kunci: kitosan, ethylenediamine, memperoleh kembali

Abstract

Chitosan as a material of biological origin has recently been used for recovery of metal ions. This research aims to synthesize *kitosan resin* resulted by the reaction of *kitosan* with etilendiamin. In the present work chitosan was cross-linked with glutardialdehyde and subsequently treated with epichlorohydrine and ethylene diamine. The resins CR-amine was found to contain 22.7% water content, and were insoluble in organic solvents as well as in mineral and organic acids. The concentration values of the active sites on the resins are reported. The higher concentration of active sites of CR-amine 6.01 mmol/g indicates that the “en” moieties are covalently bonded to the cross-linked resin. Several chemical modification methods were tried in increasing the uptake capacity of cross-linked chitosan bead. Among them, aminated chitosan beads formed through the chemical reaction using ethylenediamine showed the highest uptake capacity for gold ions. Uptake capacity of aminated chitosan beads was increased to about 0.8 mmol Au³⁺ g⁻¹ dry mass compared to that before modification. The increase of amine groups was confirmed by IR spectrum and measurement of amine concentration and surface condition on aminated chitosan bead was also confirmed by SEM.

Keywords: chitosan, ethylenediamine, recovery

PENDAHULUAN

Emas merupakan salah satu logam berharga yang akhir-akhir ini kebutuhannya semakin meningkat. Di abad modern ini, penggunaan logam emas tidak hanya sebagai perhiasan atau sebagai standar moneter di suatu negara, tetapi telah banyak diaplikasikan dalam

berbagai bidang teknologi tinggi seperti elektronika (Kato, M., 2004) dan katalis (Haruta, *et.al.*, 2004).

Proses pemungutan emas secara amalgamasi seringkali menimbulkan pencemaran lingkungan akibat dari pembuangan limbah (*tailing*) yang masih mengandung emas, merkuri serta logam-logam lain sebagai ikutannya. Untuk

kebutuhan laboratorium atau di industri, pemisahan emas dan merkuri dalam jumlah kecil biasanya dilakukan dengan ekstraksi pelarut (Kozin and Melekhin, 2004) atau resin penukar ion (Gomes, *et.al.*, 2001).

Kitin dapat diisolasi dari limbah udang (*cold storage*) yang dilakukan secara bertahap yaitu pemisahan protein (deproteinasi) dengan larutan basa, demineralisasi, dan pemutihan (*bleaching*) dengan aseton dan natrium hipoklorit. Kitosan merupakan senyawa turunan kitin yaitu senyawa penyusun kerangka luar hewan berkaki banyak seperti kepiting, ketam, udang, dan serangga. Dewasa ini para ilmuwan telah berhasil meningkatkan kapasitas adsorpsi kitosan dengan cara memodifikasi kitosan dengan molekul organik tertentu. Kitosan hasil modifikasi tersebut selain kapasitas adsorpsinya lebih tinggi dari kitosan murni tetapi juga lebih selektif terhadap unsur-unsur tertentu. Sehingga kitosan modifikasi telah banyak diaplikasikan untuk pemisahan logam-logam berharga seperti platina dan paladium (Ruiz, M., *et.al.*, 2002), tembaga, nikel (Kalyani, *et.al.*, 2005) dan merkuri (Kuncoro, *et.al.*, 2005). Dalam penelitian ini akan digunakan resin kitosan yang dimodifikasi dengan etilendiamin untuk memisahkan emas dari limbah pengolahan emas yang diperoleh dari pertambangan emas rakyat di Provinsi Nanggroe Aceh Darussalam (NAD).

BAHAN DAN METODE

Bahan-bahan

Kitosan, asam asetat, NaOH, metanol, glutaraldehida, etanol, *isopropyl alcohol*, *epichlorohydrine*, aseton, *ethylendiamine*, HCl 1N titrisol, NaOH 1,0 N titrisol.

Modifikasi resin kitosan

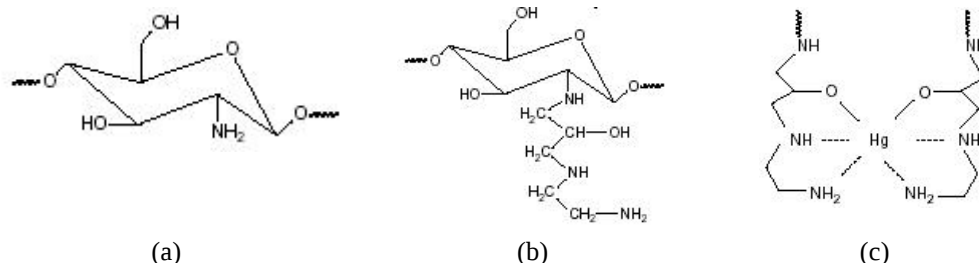
Gugus amina ($-NH_2$) pada kitosan dapat dengan mudah direaksikan dengan berbagai jenis

senyawa organik lainnya membentuk hubungan silang (*cross-link*). Adanya gugus lain yang terdapat dalam kitosan dapat meningkatkan efisiensi dan selektifitas sorpsi kitosan (Tabel 1). Kitosan hasil modifikasi yang memiliki gugus O (misalnya keton) akan selektif terhadap ion-ion logam yang bersifat asam keras seperti logam alkali dan logam lanthanida (logam tanah jarang). Sedangkan kitosan hasil modifikasi yang mengandung gugus N atau S akan selektif terhadap ion-ion logam yang bersifat asam lunak seperti logam-logam mulia (Pt, Au, Hg, Ag) sesuai dengan teori *Hard and Soft* yang digunakan Pearson untuk memprediksi reaksi pengomplekan (Douglas, *et.al.*, 1994).

Tabel 1. Persen ekstraksi beberapa ion logam dengan kitosan dan kitosan termodifikasi (Varma, *et.al.*, 2004)

Adsorben	Persen Ekstraksi			
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)
Kitosan	98,3	78,5	21,0	7,0
Glisin-kitosan	58,0	31,5	17,0	28,0
Alanin-kitosan	99,7	100	100	100
Serin-kitosan	99,8	100	100	100
Leucin-kitosan	99,5	100	99,9	100

Resin kitosan yang akan dimodifikasi dengan etilendiamin yang akan disintesis (Gambar 1b) memiliki tiga buah cincin amina di dalam struktur molekulnya. Adanya cincin amina tersebut menyebabkan kapasitas resin kitosan menjadi lebih besar dibandingkan dengan kitosan tanpa modifikasi (Gambar 1a) dan juga lebih selektif untuk memisahkan emas dari merkuri. Hal ini disebabkan karena merkuri lebih bersifat asam lunak (*soft acid*) dari pada emas. Merkuri akan terikat lebih kuat (Gambar 1c) daripada emas pada gugus amina ($-NH_2$) yang bersifat basa lunak (*soft base*). Dengan demikian ion-ion emas lebih mudah terpisahkan dari campuran merkuri ketika dielus dengan larutan asam.



Gambar 1. (a) kitosan, (b) kitosan termodifikasi dengan etilendiamin, (c) adsorpsi merkuri dalam kitosan termodifikasi

1. Sintesis Chitosan beads. Kitosan (5g) (31 mmol unit monomer) dilarutkan dalam 2% asam asetat (250 mL). Larutan kitosan

dituangkan perlahan-lahan ke dalam larutan 0,1M NaOH sampai terbentuk endapan

kitosan (*chitosan beads*). Endapan disaring lalu dicuci dengan aquadest.

2. **Sintesis kitosan cross-linking dengan glutaraldehyde.** *Chitosan beads* yang diperoleh pada prosedur (1) disuspensikan ke dalam 100 mL metanol. Ke dalam suspensi ditambahkan sebanyak 1,19 mL (3,1 mmol) larutan 25% glutaraldehida, kemudian di *stirrer* pada suhu kamar selama 3 jam diikuti pemanasan pada 70°C selama 4 jam. Endapan (*Chitosan beads*) disaring dan dicuci berturut-turut dengan etanol dan air destilasi, lalu diberi label “CR”.
3. **Reaksi resin kitosan (CR) dengan epichlorohydrine.** *Chitosan beads* hasil cross-linking “CR” yang diperoleh pada prosedur (2) disuspensikan ke dalam 70 mL *isopropyl alcohol* yang mengandung 5 mL *epichlorohydrine* (62,5 mmol), selanjutnya dilarutkan dalam 100 mL campuran aseton/air (1:1 v/v). Kemudian diaduk selama 24 jam pada suhu 60°C. Endapan yang diperoleh disaring dan dicuci beberapa kali dengan etanol dan air lalu diberi label “CR-Cl”.
4. **Reaksi resin kitosan dengan ethylenediamine.** Lima gram “CR-Cl” disuspensikan ke dalam 100 mL campuran etanol/air (1:1 v/v) kemudian ditambahkan 5 mL *ethylenediamine*. Campuran di *stirrer* pada suhu 60°C selama 12 jam, produk yang diperoleh dicuci dengan etanol dan air. Produk kitosan-amine dikeringkan di udara terbuka dan diberi label “CR-amine”.

Selanjutnya membandingkan spektrum inframerah kitosan dan resin kitosan-amine dengan FTIR dan membandingkan tekstur permukaan kitosan dan resin kitosan-amine dengan SEM.

Karakterisasi Resin Kitosan-Amin

1. Uji kelarutan dan uji pengembangan (*swelling*) resin kitosan-amine.

Masing-masing *bead* diuji kelarutannya dalam 5% (v/v) asam asetat, air destilasi dan larutan NaOH 0,1 M dengan cara menambahkan masing-masing 0,10 g *bead* selama periode 24 jam pengadukan. Nisbah pengembangan (*swelling ratio*) masing-masing *bead* dihitung berdasarkan persamaan berikut:

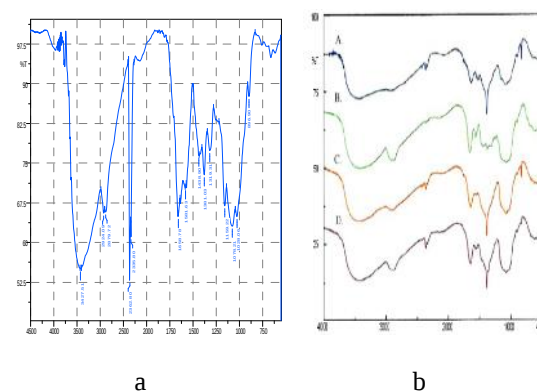
$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{W_s - W}{W} \times 100$$

W_s adalah berat *bead* pada saat mengembang (g) dan W adalah berat kering *bead* (g).

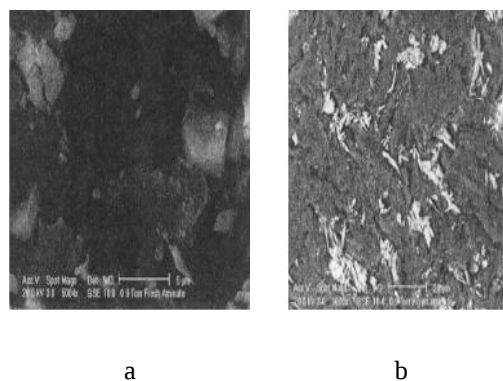
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis CR-amina

Reaksi sintesis CR-amina yang diawali dengan terbentuknya endapan kitosan (*chitosan beads*), dilanjutkan dengan pembentukan ikatan silang antara endapan kitosan dengan glutaraldehida dan membentuk senyawa CR-Cl. Senyawa CR-Cl selanjutnya direaksikan dengan etilendiamina membentuk CR-amina. Hasil reaksi sintesis resin CR-amina dianalisa dengan melihat Spektrum FTIR dari CR, CR-Cl dan CR-amina diperlihatkan pada gambar 2a – 2b.



Gambar 2. Spektrum FTIR: (A) Chitosan beads; (B) Kitosan-glutaraldehyde; (C) Kitosan-Etilendiamina; (D) Kitosan-etilendiamina-Au(III).



Gambar 3. Foto SEM resin kitosan-amin (a) sebelum mengadsorpsi ion-ion emas, (b) setelah mengadsorpsi ion-ion emas.

Untuk mengkonfirmasi kondisi permukaan kitosan bead yang diaminasi, dilakukan analisis fotografi dengan SEM sebelum dan setelah adsorpsi dengan ion emas. Gambar 3a memperlihatkan fotografi sebelum adsorpsi dengan ion emas, terlihat bahwa masih banyak pori-pori pada permukaan bead yang

mengandung gugus amina. Keberadaan gugus amina ini berguna untuk mentransfer ion emas ke dalam kitosan bead yang teraminasi. Pada Gambar 3b memperlihatkan bahwa pori-pori kitosan bead terisi dengan ion-ion emas yang

teradsorpsi dan mengalami pemuaian (swollen) selama kontak dengan ion emas.

Data-data uji kelarutan dan uji pengembangan (swelling) resin kitosan-amina disajikan dalam Tabel 2 berikut ini.

Tabel 2. Uji kelarutan dan uji *Swelling Ratio* masing-masing *bead*

	Asam asetat 5 %(v/v)		Air destilasi		Larutan 0,1 M NaOH	
	Kelarutan	<i>Swelling ratio</i> (%)	Kelarutan	<i>Swelling ratio</i> (%)	Kelarutan	<i>Swelling ratio</i> (%)
Kitosan bead	Larut	-	Tidak larut	22,7	Tidak larut	18,8
CR-amina	Tidak larut	12,6	Tidak larut	9,2	Tidak larut	8,4

Berdasarkan data pada Tabel 2, menunjukkan bahwa hubungan silang kitosan bead tidak larut dalam larutan asam ataupun basa dan juga dalam air destilasi. Diketahui bahwa sifat hidrofilisitas yang tinggi dari kitosan disebabkan adanya gugus amina primer yang menyebabkan dengan mudahnya larut dalam larutan asam asetat dan dalam larutan asam format membentuk hidrogel dalam air (Heisen dan Rorrer, 1995). Jadi, perlakuan terhadap hubungan-silang kitosan *bead* sangat penting untuk mengetahui sifat stabilitas kimia dari *bead* dalam larutan asam. Selain itu, sifat mengembang (*swelling*) dari hubungan-silang kitosan diperlukan untuk pemisahan menggunakan kolom secara kontinu. Dari data Tabel 2 tersebut terlihat bahwa *swelling ratio* setelah hubungan-silang semakin berkurang (menurun).

Nilai konsentrasi sisi aktif resin disajikan dalam Tabel 3. Konsentrasi sisi aktif CR-amina > CR. Hal ini menunjukkan bahwa gugus etilendiamina terikat secara kovalen pada hubungan-silang resin kitosan.

Tabel 3. Konsentrasi sisi aktif pada resin sintesis

Resin	Konsentrasi sisi aktif, mmol/g
CR	3,55
CR-amina	6,01

KESIMPULAN

Sintesis kitosan menjadi resin kitosan yang dimodifikasi dengan etilendiamina telah berhasil dilakukan. Data-data yang menunjang terbentuknya kitosan modifikasi dengan etilendiamina (CR-amina) diperlihatkan oleh spektrum FTIR dan juga dari penentuan sisi aktif resin kitosan. Adanya sifat swelling dari kitosan bead (CR-amina) menunjukkan bahwa resin ini dapat digunakan sebagai resin adsorben dalam kolom kontinu. Untuk penelitian selanjutnya akan digunakan untuk *recovery* logam emas dan

merkuri yang masih tertinggal dalam limbah pengolahan emas.

UCAPAN TERMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Pemerintah Republik Indonesia melalui Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah sudi membiayai proyek Hibah Bersaing tahap I tahun 2009 sehingga semuanya dapat berjalan dan sukses sesuai rencana.

DAFTAR PUSTAKA

- Adlim, M., Bakar, M.A., Liew, K.Y, Ismail, J. (2004). Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 212: 141–149.
- Arrascue, M.L., Garcia, H.M., Horna, O., Guibal E. (2003). Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* 71: 191–200.
- Atia A.A. (2005). Studies on the interaction of mercury(II) and uranyl(II) with modified chitosan resins. *Hydrometallurgy* 80: 13–22.
- Becker, T., Schlaak, M., Strasdeit, H. (2000). Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *Reactive & Functional Polymers* 44: 289–298.
- Gomes, C.P., Almeida M.F., Loureiro, J.M. (2001). Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology* 24: 35–57.
- Guibal E, Larkin A, Vincent T, Tobin JM. (1999). Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. *Ind Eng Chem Res* 40: 11–22.
- Haruta, M. (2004). Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working

- Mechanism and Applications. *Gold Bulletin* 37(1–2): 27–36.
- Il'ina, A. V., and Varlamov, V. P. (2005). Chitosan-Based Polyelectrolyte Complexes: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology* 41(5): 5–11.
- Kalyani, S. Ajitha Priya, J. Srinivasa Rao P., and Krishnaiah A. (2005). Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solutions Using Chitosan Coated on Perlite as Biosorbent. *Separation Science and Technology* 40: 1483–1495.
- Kuncoro, E. P., Roussy, J., and Eric Guibal, E. (2005). Mercury Recovery by Polymer-Enhanced Ultrafiltration: Comparison of Chitosan and Poly(Ethylenimine) Used as Macroligand. *Separation Science and Technology* 40: 659–684.
- Latha, G.A., George, K.B., Kannan, G.K., Ninan, N.K. (1991). Synthesis of a polyacrylamide chelating resin and applications in metal ion extractions. *Journal of Applied Polymer Science* 43(6): 1159–1163.
- Ruiz M, Sastre AM, Guibal E. (2000). Palladium sorption on glutaraldehydecrosslinked chitosan. *React Funct Polym* 45: 155–73.
- Ruiz, M. Sastre A.M, and Guibal, E. (2002). Pd and Pt recovery using chitosan gel beads II influence of chemical modifications on sorption properties. *Separation Science and Technology* 37: 2385–2403.
- Sorlier, P., Denuzie`re, A., Viton, C., and Domard, A. (2001). Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules* 2(3): 765–772.
- Varma, A.J., Deshpande, S.V. and Kennedy J.F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review, *Carbohydrate Polymers* 55: 77–93.