



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN  
PADA PROSES ADSORPSI LOGAM NIKEL  
DARI LARUTAN  $\text{NiSO}_4$**

**SKRIPSI**

**ADELINA PUTRI WIDYANTI  
0405060024**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM SARJANA TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN  
PADA PROSES ADSORPSI LOGAM NIKEL  
DARI LARUTAN NiSO<sub>4</sub>**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana.**

**ADELINA PUTRI WIDYANTI  
0405060024**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JULI 2009**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.**

**Nama : Adelina Putri Widyanti**

**NPM : 0405060024**

**Tanda Tangan :**



**Tanggal : 22 Juni 2009**

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Adelina Putri Widyanti

NPM : 0405060024

Program studi : Teknik Kimia

Judul skripsi : Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada  
Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO<sub>4</sub>

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

### DEWAN PENGUJI

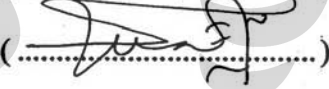
Pembimbing : Ir. Yuliusman, M.Eng

(  
.....)

Penguji : Dr. Ir. Nelson Saksono, M.T

(  
.....)

Penguji : Ir. Eva Fathul Karamah, M.T

(  
.....)

Ditetapkan di : Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas  
Indonesia, Depok.

Tanggal : 1 Juli 2009

## KATA PENGANTAR/ UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur kehadirat Allah SWT karena atas berkat rahmat dan izinnya, penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Skripsi yang berjudul “PEMANFAATAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN PADA PROSES ADSORPSI LOGAM NIKEL DARI LARUTAN  $\text{NiSO}_4$ ” bertujuan untuk memperoleh kembali logam nikel dengan metode adsorpsi-desorpsi dan memanfaatkan kitosan dari cangkang rajungan sebagai adsorben logam, serta menentukan kondisi optimumnya.

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan rasa terima kasih sebesar-besarnya kepada :

1. Allah SWT yang senantiasa memberikan kekuatan, kemudahan serta petunjuk-Nya kepada penulis.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Kepala Departemen Teknik Kimia UI sekaligus pembimbing akademik penulis.
3. Bapak Ir. Yuliusman M.Eng, atas bimbingan, petunjuk, dan bantuan yang diberikan kepada penulis dalam penyusunan skripsi ini.
4. Keluargaku (Mama, Bapak, Mon, Nat) yang selalu setia setiap saat memberi dukungan moril dan materil.
5. Aurny dan Attar yang selalu memberi semangat dengan kehadiran mereka.
6. Ameria Eviany, rekan penelitian yang selalu kompak selama penyusunan skripsi ini.
7. Sahabat-sahabat tersayang (Ithenk, Lila, Yendha, Ayu, Sera) yang selalu kompak dalam suka dan duka selama ini.
8. Teman-teman penelitian di Lab. Dasar Proses Kimia (Ithenk, Angga, Polu, Dickson) yang membuat suasana laboratorium menjadi tidak membosankan.
9. Mas Eko dan Kang Jajat yang sudah banyak membantu penulis dalam mempersiapkan peralatan dan bahan penelitian.
10. Mas Puji, Arya, Mas Heidi dari Kimia MIPA dan Mas Adui dari Dept. Metalurgi yang telah membantu dalam pengujian sampel penelitian penulis.

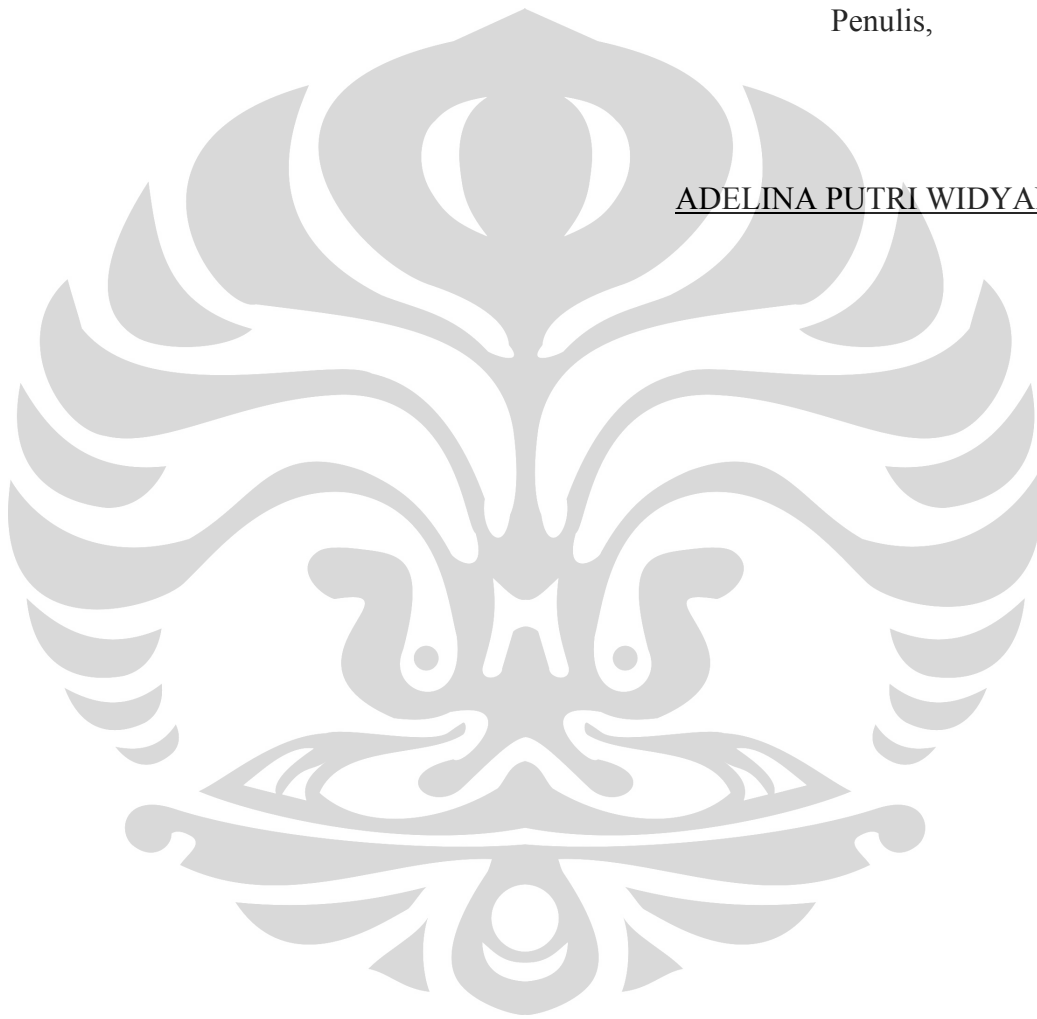
11. Semua teman-teman GP 2005 yang tidak bisa disebutkan satu persatu yang senantiasa membantu dan memberikan semangat bagi penulis.

Semoga semua dukungan tetap diberikan hingga akhir dan mendapat balasan yang baik dari Allah SWT. Amien.

Depok, 22 Juni 2009

Penulis,

ADELINA PUTRI WIDYANTI



## HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

---

Sebagai civitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Adelina Putri Widyanti  
NPM : 0405060024  
Program studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non-eksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO<sub>4</sub>.

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non-eksklusif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai pemilik/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 22 Juni 2009

Yang menyatakan



(Adelina Putri Widyanti)

## ABSTRAK

Nama : Adelina Putri Widyanti  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Pemanfaatan Kitosan dari Cangkang Rajungan pada Proses Adsorpsi Logam Nikel dari Larutan NiSO<sub>4</sub>.

Maraknya permasalahan limbah logam berat dan organik yang tidak tertangani dengan baik, membuat dibutuhkan suatu metode efektif untuk mengurangi jumlah limbah tersebut secara signifikan, untuk kemudian mengolahnya menjadi sesuatu yang memiliki nilai ekonomis. Limbah cangkang rajungan dan limbah nikel hasil industri, akan sangat berbahaya terhadap manusia apabila kadarnya melebihi ambang batas. Untuk itu, perlu dikembangkan metode pengolahan limbah yang mampu menyelesaikan kedua permasalahan tersebut, yakni metode adsorpsi-desorpsi menggunakan kitosan berbahan dasar cangkang rajungan sebagai adsorben logam nikel, yang dilanjutkan dengan *electrowinning* untuk memperoleh padatan nikel. Adsorpsi nikel oleh kitosan yang memiliki derajat deasetilasi 50,2% berlangsung optimum pada kondisi pH 3, perbandingan *solid/liquid* 1:150, dan waktu kontak 30 menit. Sementara itu, desorpsi berlangsung optimum pada pH 2 selama 60 menit. Rapat arus 150 mA/cm<sup>2</sup> dan waktu 60 menit merupakan kondisi optimum untuk *electrowinning* nikel.

**Kata kunci** : Kitosan, Kitin, Adsorpsi, Desorpsi, *Electrowinning*.



## ABSTRACT

Name : Adelina Putri Widyanti  
Study Program : Chemical Engineering  
Title : Utilization of Chitosan from Crab Shell in Nickel Adsorption from NiSO<sub>4</sub> Solution.

Nowadays, one of the most critical problems is about environmental pollution due to heavy metal and organic waste. For solving these problem, we should have an effective methods to reduce those wastes significantly and change them into something that more useful and have an economical value. Crab shells and nickel waste are very dangerous to human. So, we need to develop a waste treatment method, which could solve both problems. One of the methods is adsorption-stripping method using chitosan from crab shell waste as a nickel adsorbent. Electrowinning is the last process in nickel recovery for getting nickel in the solid phase. Nickel adsorption which was used chitosan with deacetylation degree 50,2%, have the optimum condition at pH 3, ratio solid/liquid 1:150, and adsorption time 30 minutes. Meanwhile, the optimum condition for stripping process was reached at pH 2 during 60 minutes. Finally, electric current 150-mA/cm<sup>2</sup> and electrowinning time 60 minutes is the required condition for getting the optimum nickel recovery in electrowinning process.

**Keywords** : Chitosan, Chitin, Adsorption, Stripping, Electrowinning.

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
<b>1. PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Batasan Masalah.....	5
1.5 Sistematika Penulisan.....	6
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Kitin dan Kitosan.....	7
2.1.1 Sumber-sumber Kitin dan Kitosan.....	8
2.1.2 Proses Preparasi Kitosan.....	9
2.1.3 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan.....	10
2.2 Logam Nikel dan Senyawanya.....	12
2.2.1 Penggunaan Logam Nikel.....	13
2.2.2 Industri Penghasil Limbah Nikel.....	14
2.2.3 Nikel bagi Lingkungan dan Kesehatan.....	15
2.3 Metode Pengambilan Logam ( <i>Recovery</i> ).....	16
2.3.1 <i>Leaching</i> .....	16
2.3.2 Ekstraksi Cair-cair.....	19
2.3.3 <i>Electrowinning</i> .....	20
2.3.4 Presipitasi.....	21
2.3.5 Membran Separasi.....	21
2.3.6 Adsorpsi.....	22
2.3.6.1 Adsorpsi <i>Monolayer</i> dan <i>Multilayer</i> .....	24
2.3.6.2 Kinetika Adsorpsi.....	25
2.3.6.3 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi ..	26
2.3.6.4 Adsorben.....	27
2.3.6.5 Regenerasi Adsorben.....	33
2.3.6.6 Kitosan sebagai Adsorben Logam.....	34
<b>3. METODOLOGI PENELITIAN.....</b>	<b>35</b>
3.1 Lokasi Penelitian.....	35
3.2 Bahan dan Alat Penelitian.....	35
3.2.1 Bahan Penelitian.....	35
3.2.2 Peralatan Penelitian.....	36

3.3	Rancangan Penelitian .....	37
3.4	Tahapan Penelitian .....	38
3.4.1	Preparasi Kitosan .....	38
3.4.2	Adsorpsi Logam Nikel pada Kitosan .....	39
3.4.3	Desorpsi Logam dari Kitosan .....	41
3.4.4	<i>Electrowinning</i> Logam .....	42
<b>4.</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>44</b>
4.1	Preparasi Kitosan .....	44
4.1.1	Tahap Demineralisasi .....	45
4.1.2	Tahap Deproteinasi .....	46
4.1.3	Tahap Depigmentasi .....	47
4.1.4	Tahap Deasetilasi .....	48
4.1.5	Karakterisasi Produk Kitosan .....	49
4.2	Adsorpsi Nikel oleh Kitosan .....	51
4.2.1	Pengaruh pH .....	51
4.2.2	Pengaruh Perbandingan <i>Solid/Liquid</i> .....	54
4.2.3	Pengaruh Waktu Kontak .....	56
4.2.4	Pengaruh Konsentrasi Awal Logam .....	58
4.3	Proses Desorpsi Nikel oleh Kitosan .....	59
4.4	Proses <i>Electrowinning</i> .....	60
<b>5.</b>	<b>KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>64</b>
	<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>65</b>

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Perbandingan Komoditas Udang dan Rajungan di Indonesia serta Kandungan Kitinnya.....	9
Tabel 2.2	Karakteristik Logam Nikel.....	12
Tabel 2.3	Aplikasi Logam Nikel dan Senyawanya.....	13
Tabel 2.4	Persen Kandungan Unsur dalam Limbah Katalis NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dari Unit <i>Steam Reforming</i> .....	15
Tabel 2.5	Rangkuman Perbedaan Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia ....	23
Tabel 2.6	Berbagai Proses Adsorpsi Logam Berat beserta Model Kinetikanya .....	25
Tabel 2.7	Adsorben yang Umumnya Digunakan pada Metode Adsorpsi...	28
Tabel 2.8	Properti dari Silika Gel Komersial.....	30
Tabel 2.9	Ukuran Pori pada Karbon Aktif.....	31
Tabel 2.10	Berbagai Jenis Adsorben.....	33
Tabel 3.1	Bahan-bahan yang Diperlukan dalam Preparasi Kitosan.....	36
Tabel 3.2	Peralatan Penelitian yang Dibutuhkan .....	36
Tabel 4.1	Hasil dari Optimasi pH pada Adsorpsi .....	53
Tabel 4.2	Hasil Optimasi Perbandingan <i>Solid/liquid</i> pada Adsorpsi.....	55
Tabel 4.3	Hasil Optimasi Waktu Kontak pada Adsorpsi .....	57
Tabel 4.4	Hasil Variasi Konsentrasi Awal pada Adsorpsi.....	58
Tabel 4.5	Pengaruh Rapat Arus dan Waktu Kontak terhadap Persentase <i>Electrowinning</i> .....	63

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kitosan .....	7
Gambar 2.2	Struktur Kitin .....	8
Gambar 2.3	Diagram Alir Isolasi Kitin dan Kitosan .....	10
Gambar 2.4	Katalis Nikel pada <i>Steam Reforming</i> .....	14
Gambar 2.5	Peralatan <i>Electrowinning</i> Konvensional.....	20
Gambar 2.6	Klasifikasi Isotermis Brunauer .....	24
Gambar 2.7	Permukaan Silika Gel yang Memiliki Gugus Hidroksil untuk Mengikat Molekul Air .....	29
Gambar 2.8	Ikatan Kimia pada Silika Gel .....	30
Gambar 2.9	Hasil SEM Silika Gel .....	30
Gambar 2.10	Hasil SEM Karbon Aktif .....	31
Gambar 2.11	Struktur Kimia Karbon Aktif.....	31
Gambar 2.12	Bentuk <i>Activated Alumina</i> .....	32
Gambar 2.13	<i>Secondary Building Unit</i> Berbagai Struktur Zeolit.....	32
Gambar 2.14	Mekanisme Pengikatan Logam Berat oleh Kitosan.....	34
Gambar 3.1	Diagram Alir Penelitian .....	38
Gambar 4.1	Cangkang Rajungan yang telah Mengalami Proses Penghalusan ( <i>grinding</i> ).....	44
Gambar 4.2	Tahap Demineralisasi Cangkang Rajungan dengan HCl 1 M.	45
Gambar 4.3	Tahap Depigmentasi <i>Crude</i> Kitin .....	48
Gambar 4.4	Tahap Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan dengan NaOH 50%	49
Gambar 4.5	Grafik FTIR Kitosan .....	50
Gambar 4.6	Padatan kristal NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O .....	52
Gambar 4.7	Larutan NiSO <sub>4</sub> sebelum Digunakan untuk Proses Adsorpsi....	52
Gambar 4.8	Kitosan yang telah Berubah Warna menjadi Kehijauan setelah Proses Adsorpsi Nikel.....	52
Gambar 4.9	Grafik Hubungan Pengaruh Variasi pH Larutan dengan Persentase Adsorpsi Nikel oleh Kitosan .....	53
Gambar 4.10	Reaksi Pengikatan Logam Nikel oleh Kitosan .....	54
Gambar 4.11	Grafik Pengaruh Perbandingan <i>Solid/liquid</i> pada Adsorpsi Nikel oleh Kitosan .....	55
Gambar 4.12	Grafik Hubungan Pengaruh Waktu Kontak terhadap Persentase Adsorpsi .....	57
Gambar 4.13	Grafik Pengaruh Konsentrasi Awal Nikel dalam Larutan terhadap Persentase Adsorpsi .....	58
Gambar 4.14	Mekanisme Reaksi Desorpsi Logam Nikel oleh Kitosan .....	59
Gambar 4.15	Grafik Hubungan Persentase Desorpsi dengan Kenaikan pH..	60
Gambar 4.16	Proses <i>Electrowinning</i> Larutan NiSO <sub>4</sub> .....	61
Gambar 4.17	Grafik Hubungan Kenaikan Rapat Arus dengan Persentase <i>Electrowinning</i> .....	62

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 LATAR BELAKANG**

Semakin hari permasalahan limbah organik menjadi salah satu hal penting yang perlu penanganan serius. Makin bertambahnya jumlah limbah disebabkan oleh hampir seluruh sektor kehidupan menghasilkan limbah organik, tak terkecuali sektor kelautan dan perikanan. Wilayah perairan Indonesia yang sangat luas, menjadikan Indonesia sebagai salah satu negara pengekspor komoditas rajungan. Oleh karena Indonesia mengekspor komoditas tersebut dalam bentuk beku, dimana bagian kepala dan cangkang telah dipisahkan, maka pada akhirnya akan menyisakan limbah cangkang yang berpotensi mencemarkan lingkungan. Padahal, limbah cangkang tersebut masih dapat diolah kembali menjadi produk baru yang memiliki nilai ekonomis, yaitu kitosan.

Kitosan merupakan kitin yang telah dihilangkan gugus asetilnya dengan menggunakan basa kuat. Di Indonesia, kitosan relatif mudah diproduksi karena salah satu bahan bakunya, yakni limbah cangkang rajungan, jumlahnya melimpah dan mudah diperoleh. Pada tahun 2006, Indonesia memproduksi 11.008 ton rajungan, dimana 85% diantaranya merupakan limbah cangkang (<http://www.lampungpost.com> diakses 25 April 2009). Dari jumlah tersebut, terlihat bahwa Indonesia menghasilkan limbah cangkang rajungan yang cukup besar. Jika dibiarkan tanpa pengolahan, maka hal ini akan berdampak buruk pada kondisi lingkungan. Dengan pemanfaatan limbah cangkang sebagai kitosan, maka hal ini akan turut mengurangi terjadinya pencemaran tanah dan polusi udara, sekaligus memperoleh pendapatan dari produksi kitosan hingga US\$ 60 juta per tahun.

Di sisi lain, tingkat pencemaran yang tinggi ternyata tidak hanya disebabkan oleh limbah organik saja, melainkan juga oleh logam berat yang saat ini banyak terkandung dalam berbagai produk yang kerap digunakan industri dan masyarakat dalam kehidupan sehari-hari. Setelah usia pakainya habis, maka

produk-produk tersebut akan berubah menjadi limbah karena tidak dapat digunakan kembali, dan pada umumnya langsung dibuang ke lingkungan tanpa melalui proses pengolahan terlebih dahulu. Sebenarnya, unsur-unsur logam yang masih terkandung tersebut sangat berbahaya terhadap lingkungan dan manusia, karena sifatnya yang toksik dan karsinogenik. Oleh karena itu, perlu dicari solusi agar limbah tersebut dapat dibuang, namun tidak menimbulkan pencemaran yang justru dapat membahayakan kelangsungan hidup orang banyak. Sementara itu, logam yang masih terkandung dalam limbah tersebut sebenarnya masih dapat diambil dan dimanfaatkan kembali menjadi produk yang memiliki nilai tambah. Untuk itu, perlu ditentukan suatu metode pengambilan kembali unsur logam yang efektif, baik dari larutan logam murni maupun dari limbah yang mengandung banyak unsur logam. Namun sebelum dilakukan penelitian untuk memperoleh metode pengambilan logam dari limbah, maka diperlukan suatu studi awal yakni bagaimana metode yang tepat untuk memperoleh kembali logam dari larutan logam murni.

Logam yang akan menjadi fokus penelitian ini adalah logam nikel. Pada pertengahan 2007, logam nikel murni diperdagangkan seharga US\$ 52,30 per kilogram ([www.en.wikipedia.org/nickel](http://www.en.wikipedia.org/nickel) diakses 5 Mei 2008). Perlunya memperoleh kembali logam nikel adalah didasarkan pada kenyataan bahwa nikel merupakan salah satu logam yang cukup bernilai karena banyak diaplikasikan di berbagai sektor industri. Salah satu penggunaan nikel dalam industri adalah sebagai katalis pada industri pengolahan minyak bumi ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yang sedikitnya mengandung 8,3% nikel di *Hydrogen Plant Unit* Pertamina UP VI Balongan. Setelah katalis terdeaktivasi, maka *spent catalyst* akan dibuang sebagai limbah yang jumlahnya mencapai 30 m<sup>2</sup> per tahunnya (Ariola, 2006). Pada penelitian ini akan ditentukan kondisi optimum proses *recovery* logam nikel, dimana kondisi optimum yang diperoleh nantinya akan diaplikasikan untuk proses *recovery* logam nikel dari berbagai limbah nikel, dimana salah satunya adalah limbah katalis tersebut.

Sebelumnya memang telah banyak metode yang dikembangkan untuk melakukan *recovery* logam dari berbagai limbah. Salah satu diantaranya adalah dari limbah baterai yang memiliki kandungan logam nikel cukup besar. Eun-Yong

Kim (2005) mencoba melakukan proses pengambilan kembali logam nikel tersebut dengan menggunakan metode *leaching* dengan melarutkan limbah MLCC (*multi layer ceramic capacitor*) dengan larutan  $\text{HNO}_3$ . Dengan penambahan peroksida, maka diperoleh persentase *recovery* logam nikel sebesar 97%. Namun, kelemahan dari metode ini adalah apabila metode *leaching* diterapkan pada limbah yang mengandung banyak unsur logam, maka selektivitas terhadap unsur logam yang diinginkan menjadi rendah dan persentase *leaching* pun akan menurun. Dalam penelitian ini akan dilakukan pengambilan kembali logam nikel dari limbah buatan yakni larutan  $\text{NiSO}_4$ .

Selain itu, ada beberapa metode lain guna mengambil kandungan logam nikel, seperti presipitasi, pemisahan secara elektrokimia (*electrowinning*), ekstraksi cair-cair, dan adsorpsi. Pemilihan metode *recovery* yang tepat harus berdasarkan pada kondisi limbah logam serta faktor keekonomisan. Oleh karena pada penelitian ini digunakan larutan nikel sulfat murni, maka dipertimbangkan suatu alternatif sederhana yang memungkinkan untuk memperoleh kembali logam nikel, yakni dengan metode adsorpsi menggunakan adsorben.

Untuk proses adsorpsi, ada beberapa jenis adsorben yang umum digunakan, dimana salah satunya adalah karbon aktif. Afiatun dkk (2004) pernah melakukan metode adsorpsi guna memperoleh kembali logam Cu dari limbah dengan menggunakan karbon aktif. Dengan memvariasikan nilai pH, berat karbon aktif, dan waktu kontak, maka diperoleh persentase *recovery* logam Cu yang sangat baik, yakni lebih besar dari 95%. Hal ini menunjukkan bahwa metode adsorpsi sangat efektif dalam pengambilan kembali logam berat, dan adsorpsi menjadi salah satu pilihan metode yang menguntungkan. Akan tetapi, pemilihan adsorben yang ekonomis menjadi salah satu hal yang perlu dipertimbangkan. Oleh karena itu, pemanfaatan *bioadsorbent* kitosan sebagai adsorben logam nikel menjadi salah satu alternatif yang menjanjikan.

Selain biaya adsorben kitosan yang relatif murah, potensi kitosan sebagai pengikat logam berat juga sangat besar. Hal ini dikarenakan adanya gugus amina dan gugus hidroksil yang mampu mengikat ion logam. Dalam pengolahan limbah cair industri, kitosan umum dimanfaatkan karena sifatnya yang dapat menyerap



logam berat dan menjernihkan limbah cair industri. Salah satunya adalah seperti yang dilakukan oleh Widodo dkk (2005), yaitu menggunakan kitosan dalam proses pengolahan limbah cair industri tekstil. Dengan menggunakan kitosan berbahan dasar cangkang udang, maka Widodo dkk membuktikan bahwa kitosan mampu menyerap logam berat tembaga yang terdapat dalam limbah cair dengan metode penukar ion. Dalam penelitian ini digunakan kitosan yang berbahan dasar cangkang rajungan. Kandungan kitin pada rajungan yang cukup besar, yakni sekitar 50-60%, diharapkan akan mampu menghasilkan persentase adsorpsi logam yang jauh lebih besar dibandingkan dengan penggunaan kitosan berbahan dasar cangkang udang (Marganof, 1997).

Selain sebagai salah satu solusi untuk penanganan limbah organik, penggunaan senyawa polimer kitosan sebagai adsorben logam juga memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan adsorben lainnya. Kitosan sebagai adsorben polimer ternyata dapat digunakan dalam berbagai kondisi pH dan tidak mengandung gugus silanol. Pada umumnya, adsorben polimer juga memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan partikel silika dan mampu mengambil lebih banyak zat yang diinginkan (Fritz, 1999). Hal inilah yang menjadi salah satu pertimbangan penggunaan kitosan dalam proses adsorpsi logam nikel. Kitosan yang digunakan dalam penelitian ini akan dipreparasi berdasarkan kondisi optimum dari penelitian sebelumnya.

Dengan adanya penelitian ini, diharapkan dapat diperoleh kondisi optimum dari proses adsorpsi-desorpsi logam nikel dengan penggunaan kitosan sebagai adsorben. Kondisi optimum tersebut diharapkan dapat dikembangkan lebih jauh untuk menangani pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh limbah logam nikel dan limbah cangkang rajungan.

## 1.2 RUMUSAN MASALAH

Berdasarkan permasalahan di atas, maka rumusan permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana pengaruh pH larutan, perbandingan *solid-liquid*, waktu kontak, dan konsentrasi awal logam dalam proses adsorpsi logam nikel menggunakan kitosan serta menentukan kondisi optimumnya.

2. Bagaimana kemampuan kitosan sebagai adsorben dalam mengadsorp nikel dari larutan yang mengandung nikel.

### 1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan penelitian ini antara lain :

1. Menentukan kondisi optimum proses adsorpsi-desorpsi logam nikel menggunakan kitosan cangkang rajungan dengan melihat pengaruh beberapa variabel proses, yakni pH larutan, perbandingan *solid-liquid*, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan.
2. Menentukan kondisi optimum proses *electrowinning* larutan nikel sulfat dengan melihat pengaruh beberapa variabel proses, yakni rapat arus dan waktu kontak.

### 1.4 BATASAN MASALAH

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Limbah cangkang rajungan yang digunakan berasal dari limbah restoran *seafood* Mang Engking, Depok.
2. Metode preparasi kitosan yang digunakan adalah berdasarkan kondisi optimum yang telah diperoleh dari penelitian sebelumnya.
3. Larutan yang digunakan merupakan limbah buatan yang berasal dari padatan kristal  $\text{NiSO}_4$  yang dilarutkan dengan air distilasi.
4. Variabel yang ingin diketahui pengaruhnya terhadap persentase adsorpsi logam nikel adalah pH larutan, perbandingan *solid-liquid*, waktu kontak, dan konsentrasi awal logam dalam larutan.
5. Variabel yang ingin diketahui pengaruhnya terhadap persentase desorpsi logam nikel oleh kitosan adalah konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan waktu kontak.
6. Variabel yang ingin diketahui pengaruhnya terhadap persentase *recovery* logam nikel pada proses *electrowinning* adalah rapat arus dan waktu kontak.
7. Karakterisasi kitosan menggunakan *FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)* untuk menghitung derajat deasetilasi dan *SEM (Scanning Electron Microscopy)* untuk mengetahui diameter pori.

8. Metode yang digunakan untuk mengetahui kandungan logam akhir dalam proses adsorpsi-desorpsi dan *electrowinning* adalah metode AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*).

## 1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika penulisan dalam skripsi ini dilakukan dengan membagi tulisan menjadi enam bagian, yakni :

1. BAB I : PENDAHULUAN

Bab ini menerangkan latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

2. BAB II : TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab ini akan dibahas tinjauan pustaka yang berkaitan dengan topik penelitian yang menjelaskan secara umum mengenai kitin dan kitosan, logam nikel dan aplikasinya, proses adsorpsi-desorpsi, *electrowinning*, serta aplikasi kitosan sebagai adsorben.

3. BAB III : METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini menjelaskan tentang prosedur kerja yang dilakukan untuk preparasi kitosan dan pengambilan logam nikel murni dengan proses adsorpsi, desorpsi, dan *electrowinning*, serta alat dan bahan yang dibutuhkan dalam penelitian.

4. BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dijelaskan mengenai data dan hasil yang telah diperoleh dari seluruh tahapan penelitian, serta pembahasan mengenai fenomena-fenomena yang terjadi.

5. BAB V : KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini berisi kesimpulan dari hasil penelitian yang telah diperoleh.

6. LAMPIRAN

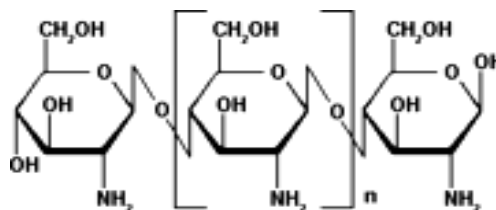
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab ini akan dibahas lebih jauh mengenai teori yang berhubungan dengan kitosan sebagai adsorben, sifat-sifat logam nikel dan penggunaannya, metode adsorpsi-desorpsi, *electrowinning*, dan metode pengambilan logam (*recovery*) lainnya.

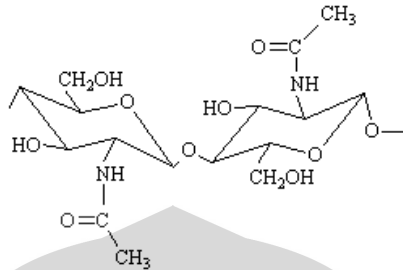
#### 2.1 KITIN DAN KITOSAN

Dalam penelitian ini, kitosan digunakan sebagai adsorben logam nikel karena kitosan merupakan salah satu adsorben polimer organik yang mampu mengikat ion logam. Kitosan yang disebut juga dengan  $\beta$ -1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa merupakan polisakarida linear yang berasal dari zat kitin yang telah dihilangkan gugus asetilnya dengan menggunakan basa kuat. Rumus molekul kitosan adalah  $C_{18}H_{26}N_2O_{10}$  (Marganof, 2003). Senyawa ini tidak larut dalam air, sedikit larut dalam HCl,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ , dan tidak larut dalam  $H_2SO_4$  (Knorr, 1991). Meskipun kitosan tidak larut dalam air, namun kitosan dapat larut dalam pelarut asam dengan pH dibawah 6. Pada pH diatas 7, maka stabilitas kelarutan kitosan terbatas. Pada pH tinggi cenderung terjadi pengendapan dan larutan kitosan membentuk kompleks polielektrolit dengan hidrokoloid anionik yang menghasilkan gel (Kaban, 2008). Seperti terlihat pada Gambar 2.1, kitosan mengandung gugus amina dan hidroksil yang menjadikan kitosan bersifat lebih aktif dan bersifat polikationik. Jika dibandingkan dengan kitin, kitosan memiliki lebih banyak kandungan nitrogen yang nantinya akan bereaksi dan mengikat logam dari persenyawaan limbah (Widodo, 2005). Struktur kitin terlihat pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.1** Struktur Kitosan ([www.en.wikipedia.org/chitosan](http://www.en.wikipedia.org/chitosan) diakses 15 Feb 2008)

Kualitas dan nilai ekonomi kitosan dan kitin ditentukan oleh besarnya derajat deasetilasi, semakin tinggi derajat deasetilasi semakin tinggi kualitas dan harga jualnya (Robby, 2004).



**Gambar 2.2** Struktur Kitin

(<http://matzakaria.com/kitosan/struktur2.html>. diakses 15 Feb 2008)

Beberapa sifat kimia kitosan yang khas (Rismana, 2001) :

- merupakan polimer poliamina berbentuk linear.
- mempunyai gugus amino aktif.
- mempunyai kemampuan mengkelat beberapa logam.

Sifat biologi kitosan antara lain :

- bersifat *biocompatible* artinya sebagai polimer alami sifatnya tidak mempunyai efek samping, tidak beracun, tidak dapat dicerna, mudah diuraikan oleh mikroba (*biodegradable*).
- dapat berikatan dengan sel mamalia dan mikroba secara agresif.
- mampu meningkatkan pembentukan yang berperan dalam pembentukan tulang.
- bersifat hemostatik, fungistatik, spermisidal, antitumor, antikolesterol.
- bersifat sebagai depresan pada sistem saraf pusat.

### 2.1.1 Sumber-sumber Kitin dan Kitosan

Seperti telah dijelaskan pada Bab sebelumnya, bahwa bahan baku untuk mensintesis kitosan cukup mudah diperoleh. Di alam, kitin merupakan salah satu penyusun kulit keras atau cangkang *crustacea* (jenis udang-udangan), kelompok *shellfish* (ikan bercangkang), serangga, dan terdapat dalam dinding sel *yeast* dan jamur seperti *Aspergillus Niger* (Austin, dkk, 1981). Kitin tidak hanya terdapat pada kulit dan kerangka saja, tetapi juga terdapat pada trakea, insang, dinding usus, dan pada bagian dalam kulit pada cumi-cumi (Marganof, 2003). Tabel 2.1

menunjukkan jumlah komoditas dua jenis *crustacea* yang dihasilkan Indonesia serta kandungan kitin yang dihasilkan.

**Tabel 2.1** Perbandingan Komoditas Udang dan Rajungan di Indonesia serta Kandungan Kitinnya.

Parameter	Udang	Rajungan
Komoditas <i>crustacea</i> tahun 2006	684.440 ton*	11.008 ton*
Limbah cangkang	40-60%*	75-85%*
Kandungan kitin	42-57%**	50-60%**
Limbah kitin	114.986 ton	4.128 ton

Sumber : \*<http://www.lampungpost.com> diakses 25 April 2009, \*\*Margarof (1997)

Dari tabel di atas, terlihat bahwa Indonesia menghasilkan limbah *crustacea* yang cukup besar. Meskipun produksi rajungan masih lebih rendah daripada produksi udang, namun produksi rajungan setiap tahunnya mengalami peningkatan. Produksi kitin dan kitosan dunia saat ini mencapai 2000 ton setiap tahunnya dengan negara utama penghasil kitin adalah Jepang dan Amerika Serikat. Di pasar internasional, harga kitin dapat mencapai US\$ 5-10 per kilogram, sedangkan untuk kitosan US\$ 15-40 per kilogram tergantung kualitas dan jenisnya (Ariola, 2006).

### 2.1.2 Proses Preparasi Kitosan

Secara umum, proses preparasi kitosan terdiri dari tiga tahap utama (Gambar 2.3), yakni:

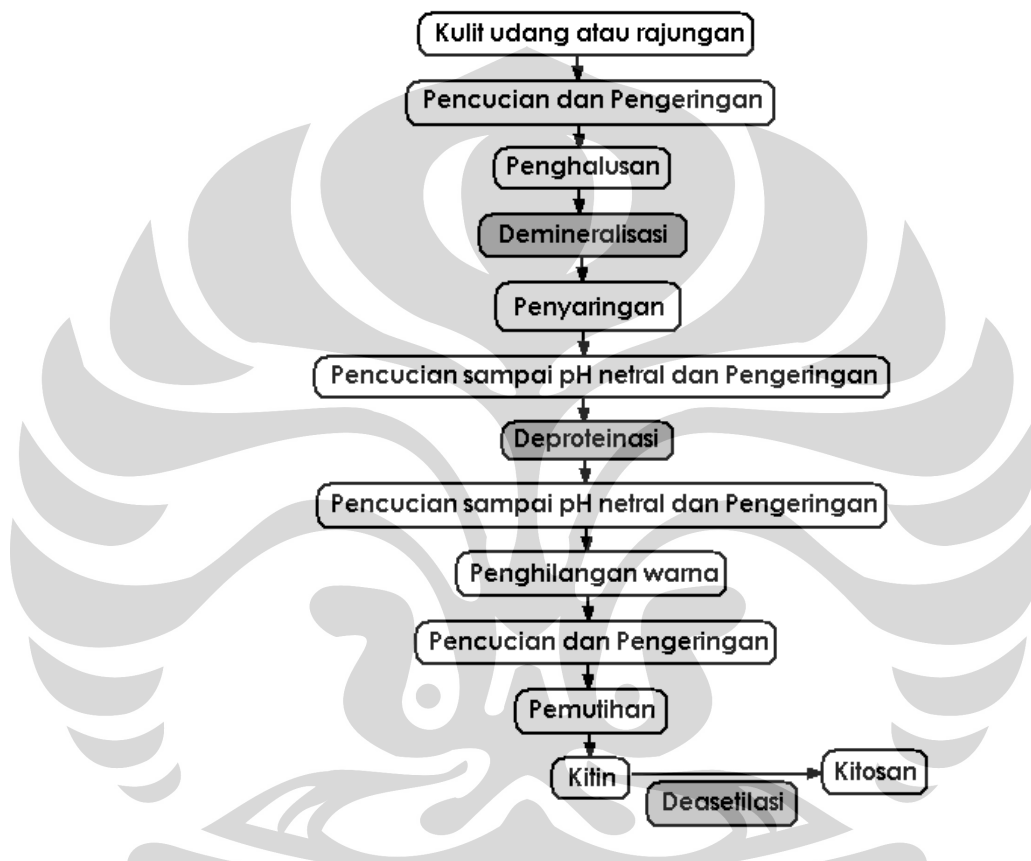
#### 1) Demineralisasi

Limbah cangkang rajungan/udang yang telah dicuci, dikeringkan, serta dihaluskan, maka selanjutnya akan mengalami proses demineralisasi yakni proses pelepasan garam mineral yang umumnya berupa senyawa garam  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Tahap demineralisasi dilakukan dengan melarutkan cangkang *crustacea* dengan asam kuat dengan suhu antara  $60-80^\circ\text{C}$ . Larutan asam kuat yang umum digunakan adalah HCl.

#### 2) Deproteinasi

Setelah melalui proses demineralisasi, maka campuran limbah dan asam kuat disaring (filtrasi). Hasil penyaringan kemudian dicuci dan dikeringkan, untuk selanjutnya mengalami proses pemisahan protein menggunakan larutan basa.

NaOH biasa digunakan dalam proses deproteinasi. Deproteinasi adalah proses penghilangan protein yang terdapat dalam cangkang *crustacea*. Proses deproteinasi biasanya berlangsung pada suhu antara 50-80<sup>0</sup>C dengan konsentrasi NaOH yang tidak terlalu tinggi (Dewi, 2006). Hasil dari proses ini kembali dicuci, dikeringkan, dan mengalami tahap depigmentasi (penghilangan warna) dengan menggunakan aseton dan natrium hipoklorit.



**Gambar 2.3** Diagram Alir Isolasi Kitin dan Kitosan (Morganof, 2003)

### 3) Deasetilasi

Proses ini bertujuan untuk mentransformasi kitin menjadi kitosan dengan menggunakan basa berkonsentrasi tinggi. Kitosan yang telah terbentuk kemudian dilakukan pencucian, pengeringan, dan penepungan hingga menjadi kitosan bubuk.

#### 2.1.3 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan

Kitin mempunyai kegunaan yang sangat luas, tercatat sekitar 200 jenis penggunaannya, dari industri pangan, bioteknologi, farmasi dan kedokteran, serta lingkungan. Di industri penjernihan air, kitin telah banyak dikenal sebagai bahan

penjernih. Dalam kehidupan, kitosan digunakan untuk memenuhi berbagai kebutuhan dari segala sektor, antara lain :

◆ Kosmetik

Kitosan dapat digunakan sebagai bahan kosmetik, pasta gigi, krim tubuh, serta produk perawatan rambut. Kitosan dapat mempengaruhi kelembaban kulit serta memberi perlindungan terhadap kerusakan mekanik serta efek anti elektrostatik pada rambut, tergantung pada berat molekul dan derajat deasetilasinya. Pasta gigi yang mengandung kitosan akan menurunkan permeabilitas dentin, sehingga dapat memperkuat gigi dan melindunginya dari infeksi mikroba (Kaban, 2008).

◆ Penyembuh luka

Kitin dan kitosan menunjukkan potensi yang besar dalam meredakan dan mencegah penyakit (Kaban, 2008). Membran yang dihasilkan dari bahan kitosan bersifat kuat, agak elastis, dan menyerupai pembuluh darah, sehingga kitosan dapat mempercepat proses penyembuhan luka.

◆ Proses teknik pengolahan air

Pada proses filtrasi yang merupakan bagian dari tahap pengolahan air, kitosan dapat mengikat partikel endapan halus. Kemudian bersama dengan partikel endapan, kitosan dipindahkan dari sistem. Kitosan juga berfungsi sebagai aditif pada proses filtrasi karena mampu mengoptimalkan filtrasi pasir dari 50% kekeruhan menjadi 99%.

◆ Pertanian

Kitosan mampu menghambat pertumbuhan jamur dan bakteri yang bersifat patogen, dan menyebabkan resistensi tumbuhan terhadap infeksi jamur dan virus. Tanaman yang disemprot dengan kitosan cair hampir seluruhnya terlindung terhadap infeksi virus. Penambahan kitosan dalam tanah, efektif mengurangi beberapa penyakit tanaman (Kaban, 2008).

◆ Proses pengambilan kembali logam.

Kemampuan kitosan untuk mengikat logam dari limbah dikarenakan adanya kandungan nitrogen yang cukup besar dalam kitosan. Pada industri tekstil, kitosan dimanfaatkan sebagai koagulan dalam pengolahan limbah cair. Prinsip



penukar ion menjadi prinsip dasar dalam mekanisme pengikatan antara kitosan dan logam berat.

◆ Teknologi immobilisasi sel

Hal ini dikarenakan kitosan yang cenderung bermuatan positif sehingga mikroorganisme mudah melekat pada kitosan.

## 2.2 LOGAM NIKEL DAN SENYAWANYA

Nikel (Ni) merupakan salah satu logam reaktif transisi golongan VIII B yang bersifat keras dan berwarna putih keperakan serta dapat ditempa. Nikel memiliki sifat menghantarkan panas dan listrik yang baik. Dalam larutan asam, nikel tidak mudah diuraikan (lambat terurai) terutama dalam asam nitrat. Meskipun termasuk logam reaktif, nikel tidak mudah bereaksi dengan udara. Logam nikel diperoleh dari tambang dengan kandungan nikel sebesar 0,5-2,5% *ore grade*. Pada pertengahan 2007, nikel diperdagangkan seharga US\$52,30 per kilogram ([www.en.wikipedia.org/nickel](http://www.en.wikipedia.org/nickel) diakses 5 Mei 2008). Karakteristik logam nikel dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Karakteristik Logam Nikel

<b>Nama, simbol, nomor atom</b>	Nikel, Ni, 28
<b>Massa atom relatif</b>	58,6934 g/mol
<b>Isotop</b>	10
<b>Fasa</b>	Solid
<b>Densitas</b>	8,9 g.cm <sup>-3</sup> pada 20°C
<b>Elektronegativitas (skala Pauling)</b>	1,91
<b>Radius atom</b>	135 pm
<b>Struktur kristal</b>	Kubus ( <i>face centered</i> )
<b>Titik lebur</b>	1453 °C
<b>Titik didih</b>	2913 °C
<b>Kapasitas kalor</b>	26,07 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (pada 25 °C)
<b>Kalor penguapan</b>	377,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Penampilan fisik</b>	Logam berwarna perak keemasan 

Sumber : [www.en.wikipedia.org/nickel](http://www.en.wikipedia.org/nickel) diakses 5 Mei 2008.

Pada umumnya senyawa nikel berbentuk bivalen dan trivalen. Contoh oksida nikel adalah nikel monoksida NiO, sedangkan hidroksida nikel berupa Ni(II) hidroksida yang berwarna hijau dan Ni(III) hidroksida yang berwarna coklat kehitaman. Beberapa senyawa nikel yang lain (Hertel, 1991) :

- Nikel asetat,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  : berbentuk kristal hijau yang larut dalam air dan alkohol.
- Nikel fosfat,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_3$  : berbentuk serbuk hijau terang yang tidak larut dalam air, namun larut dalam asam.
- Nikel klorida,  $\text{NiCl}_2$  : berbentuk kristal kuning yang larut dalam air.

### 2.2.1 Penggunaan Logam Nikel

Pada umumnya, nikel digunakan dalam preparasi *alloy* karena *alloy* yang dihasilkan bersifat cukup kuat dan tahan terhadap korosi pada temperatur yang tinggi. Sebanyak 65% nikel dikonsumsi untuk kebutuhan pembuatan *stainless steel* dengan komposisi yang bervariasi. Sementara 12% nikel digunakan untuk pembuatan *superalloy* dan sisanya 23% digunakan untuk baterai, katalis, pembuatan uang logam, serta pengecoran. Nikel juga diaplikasikan pada monel yang merupakan *alloy* hasil pencampuran logam nikel dan tembaga, dengan komposisi 70% nikel dan 30% tembaga ([www.en.wikipedia.org/nickel](http://www.en.wikipedia.org/nickel) diakses 5 Mei 2008). Secara singkat, aplikasi logam nikel dan senyawanya dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Aplikasi Logam Nikel dan Senyawanya

Aplikasi Nikel dan Senyawanya	Elektroplating	Untuk melapisi logam.
	Katalis	Sebagai katalis pada proses hidrogenasi karena kemampuannya mengadsorb hidrogen.
	Pewarna	Sebagai pewarna komersial karena menghasilkan efek kemilau.
	Aditif plastik	Senyawa kompleksnya mampu membuat plastik memiliki sifat-sifat sesuai yang diinginkan dan meningkatkan stabilitas.
	Robotik	Bahan pembuat <i>smart wire</i> pada robot.

Selain aplikasi logam nikel pada berbagai aspek di atas, nikel juga sangat berperan dalam berbagai industri kimia, khususnya sebagai katalis dalam pengolahan minyak bumi seperti yang terlihat pada Gambar 2.4. Katalis nikel biasanya terdiri dari butiran logam dalam ukuran atom yang menyerupai bintik di permukaannya. Katalis nikel dengan kandungan tinggi sekitar 15%-20% berat, akan cepat terdeaktivasi karena terbentuk deposit karbon. Namun dengan kandungan nikel yang rendah, menghasilkan aktivitas katalis yang juga sangat rendah. Oleh karena itu, dalam pembuatan katalis dengan kandungan nikel rendah namun memiliki dispersi inti aktif yang tinggi digunakan metode presipitasi dan perlakuan ultrasonik serta penambahan promotor.



**Gambar 2.4** Katalis Nikel pada *Steam Reforming*

Secara garis besar, pertumbuhan permintaan logam nikel rata-rata dunia adalah sebesar 7% setiap tahunnya. Hal ini diperkirakan masih akan meningkat hingga tahun 2014 yang diakibatkan oleh pertumbuhan industri di Cina, Amerika Serikat, Jepang, dan Eropa. Untuk tahun 2009, konsumsi nikel global diperkirakan semakin naik yang dipicu oleh lonjakan permintaan dari industri baja anti-karat 10% menjadi 1,47 juta ton (<http://www.antam.com> diakses 5 Mei 2008).

### 2.2.2 Industri Penghasil Limbah Nikel

Saat ini ada cukup banyak industri yang menggunakan logam nikel, dimana sektor-sektor industri tersebut antara lain :

- Industri pengolahan minyak bumi  
Proses *steam reforming* pada *Hydrogen Plant Unit* Pertamina UP-VI Balongan menggunakan katalis oksida nikel,  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Katalis yang telah terdeaktivasi akan berubah menjadi limbah *spent catalyst*. Persentase

kandungan unsur dalam limbah katalis NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terangkum dalam Tabel 2.4.

**Tabel 2.4** Persen Kandungan Unsur dalam Limbah Katalis NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dari Unit *Steam Reforming*.

Unsur	Persen kandungan di dalam limbah <i>spent</i> katalis
C	0,49
O	63,3
Al	23,75
K	0,28
Ca	4,07
Ni	8,29

Sumber : Ariola (2006)

- Industri methanol

Industri methanol menggunakan katalis nikel pada proses *steam-methane reforming* (SMR) untuk mereaksikan methane dengan uap air guna memproduksi *syngas* ([www.id.wikipedia.org/wiki/Metanol](http://www.id.wikipedia.org/wiki/Metanol) diakses 17 Mei 2008).

- Industri *squalane* dari minyak ikan hiu

Pada proses hidrogenasi minyak ikan hiu, jenis katalis yang digunakan adalah katalis yang mengandung komponen utama nikel, baik dalam bentuk suspensi maupun dalam bentuk serbuk dengan *support* katalis Kieselguhr (Wuryaningsih, 2002).

### 2.2.3 Nikel bagi Lingkungan dan Kesehatan

Material organik memiliki kemampuan yang besar untuk menyerap logam. Hal ini yang menyebabkan minyak bumi dan batu bara memiliki kandungan logam yang besar. Kandungan nikel pada tanah sedikitnya 0,2 ppm dan mencapai 450 ppm pada tanah lempung. Kandungan rata-ratanya sekitar 20 ppm. Nikel juga bergabung dengan sulfur membentuk milerit dan dengan arsenik membentuk mineral nikit ( [www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm](http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm) diakses 23 Feb 2008).

Di alam, logam nikel tersebar bebas. Dalam jumlah besar, nikel memiliki dampak negatif bagi kesehatan, antara lain :

- Berpotensi menyebabkan kanker paru-paru (kerusakan saluran pernapasan).

Asap nikel dapat mengganggu proses pernafasan yang pada akhirnya akan menyebabkan pneumonia. Dengan kadar 30 ppm di udara, nikel akan dapat menyebabkan kematian bila asapnya terhirup selama hampir 30 menit. *The International Agency for Research on Cancer* (IARC) mendata senyawa nikel dalam grup 1 yang berarti telah terbukti dapat menyebabkan kanker bagi manusia, sedangkan logam nikel dalam grup 2B yang berarti terdapat kemungkinan bersifat karsinogenik bagi manusia.

- Pencemaran lingkungan

Pada konsentrasi yang cukup tinggi, efek ion logam nikel dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan. Efek ini dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh di lingkungan, selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan.

- Cacat pada bayi
- Asma dan bronkitis
- Reaksi alergi pada kulit

Kontak dengan nikel dapat menyebabkan infeksi pada kulit atau dermatitis. Gejala umumnya antara lain timbul rasa gatal dan kulit bernanah.

- Gangguan hati.

### 2.3 METODE PENGAMBILAN LOGAM (*RECOVERY*)

Ada beberapa metode yang dapat dilakukan untuk mengambil kandungan logam dari berbagai limbah, seperti metode *leaching*, ekstraksi cair-cair, presipitasi, membran separasi, adsorpsi, dan *electrowinning*.

#### 2.3.1 *Leaching*

Proses *leaching* merupakan peristiwa pelarutan terarah satu atau lebih senyawa dari campuran padatan dengan cara mengontakkan dengan pelarut cair. Metode ini merupakan metode pemisahan padat-cair yang menggunakan prinsip dasar kelarutan. Untuk memisahkan atau mengambil komponen zat terlarut yang diinginkan, maka fasa padat dikontakkan dengan fasa cair. Hal ini akan menyebabkan zat terlarut berdifusi dari fasa padat ke fasa cair sehingga terjadi pemisahan dari komponen padat. Metode *leaching* bisa digunakan untuk

mengambil kembali logam dari limbah padatan, seperti limbah baterai dan limbah katalis.

Jika komponen yang dapat larut dikelilingi oleh komponen yang tidak dapat larut, maka pelarut harus berdifusi ke dalam untuk mengontakkan diri dan melarutkan komponen yang dapat larut. Selanjutnya pelarut harus kembali berdifusi keluar dengan kandungan komponen yang diinginkan di dalamnya. Proses *leaching* terbagi menjadi dua, yaitu (Gozan, 2006) :

1. *Percolation (liquid ditambahkan ke solid)*

Pelarut dikontakkan dengan padatan dengan proses tunak atau tak tunak. Metode ini banyak digunakan untuk pemisahan campuran *solid-liquid* yang jumlah padatannya jauh lebih besar dibandingkan cairannya.

2. *Dispersed Solids (solid ditambahkan ke liquid)*

Sebelum dikontakkan dengan pelarut, padatan dihaluskan menjadi partikel-partikel yang lebih kecil. Dengan proses ini akan dihasilkan tingkat kemurnian hasil proses yang tinggi.

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi proses *leaching*, yakni :

◆ *Leaching agent*

Jenis *leaching agent* yang digunakan turut mempengaruhi kinerja *leaching*. *Leaching agent* yang biasa digunakan adalah larutan asam kuat, seperti HCl, HNO<sub>3</sub>, dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pada limbah baterai yang menggunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebanyak 90% logam nikel dapat diperoleh dengan waktu kontak selama 5 jam (Nan, 2005). Sementara pada proses *leaching* yang menggunakan HNO<sub>3</sub> diperoleh 97% persentase *recovery* logam nikel (Kim, 2005).

◆ *Konsentrasi leaching agent*

Pada umumnya, semakin tinggi konsentrasi *leaching agent*, maka akan semakin besar pula fraksi logam yang terambil. Pada percobaan *recovery* limbah kapasitor keramik menggunakan HNO<sub>3</sub>, konsentrasi *leaching agent* dibuat bervariasi dari 0,1 M sampai 2 M dengan temperatur yang dibuat tetap. Dari penelitian terlihat bahwa fraksi nikel yang ter-*leaching* meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi HNO<sub>3</sub>. Fraksi nikel yang diperoleh pada konsentrasi lebih dari 0,5 M mencapai 94% (Kim, 2005). Namun dengan

peningkatan konsentrasi terus menerus justru akan memperbesar pelarutan pengotor-pengotor yang ada.

◆ Perbandingan *solid-liquid*

Meningkatnya perbandingan *solid-liquid* akan menurunkan persentase *leaching*. Hal dikarenakan semakin besarnya perbandingan *solid-liquid* maka partikel *liquid* yang dibutuhkan untuk *leaching* akan semakin sedikit.

◆ Temperatur proses

Dalam proses *leaching*, terdapat kondisi temperatur optimum dimana pada saat itu reaksi pelarutan akan berlangsung sangat cepat dan semakin banyak terjadi tumbukan antar partikel. Oleh karena itu, biasanya temperatur akan dinaikkan sehingga akan meningkatkan efisiensi *leaching* logam. Pada *leaching* yang temperaturnya divariasikan antara 30<sup>0</sup>C sampai 90<sup>0</sup>C, diperoleh temperatur optimum pada saat 90<sup>0</sup>C dengan persentase nikel sebanyak 97% (Kim, 2005). Semakin tinggi temperatur *leaching*, maka waktu yang dibutuhkan akan semakin kecil. Pada suhu yang sangat tinggi terdapat kemungkinan terjadinya dekomposisi *leaching agent* yang harus dihindari.

◆ Ukuran partikel (luas permukaan kontak)

Ukuran partikel juga sangat mempengaruhi proses *leaching*. Semakin kecil ukuran partikel, maka semakin besar pula luas permukaan kontak partikel dengan *leaching agent*. Pada banyak proses *hydrometallurgy* logam, dimana garam logam dilepaskan dari bijih mineral, dilakukan proses penghancuran dan penggilasan bijih mineral untuk meningkatkan laju *leaching* dikarenakan untuk menambah luas permukaan kontak antara material dengan pelarut (Geankoplis, 1995).

◆ Waktu kontak

Semakin lama waktu kontak, maka akan semakin besar pula persentase logam yang diperoleh. Hal ini disebabkan karena kontak antara partikel *leaching agent* dan partikel logam semakin bertambah hingga mencapai kondisi optimum. Setelah kondisi tersebut tercapai, maka penambahan waktu pelarutan tidak akan meningkatkan persentase *leaching* karena telah mencapai titik kesetimbangan.

◆ Kecepatan agitasi (pengadukan)

Kecepatan pengadukan akan mempengaruhi homogenisasi konsentrasi pada larutan *leaching*. Dengan meningkatnya kecepatan pengaduk, maka kondisi larutan akan semakin homogen sehingga persentase *leaching* juga akan meningkat. Pada proses *leaching* yang memvariasikan kecepatan pengadukan 100 sampai 600 rpm, diperoleh hasil yang menunjukkan bahwa suspensi partikel efektif terjadi pada kecepatan 400 rpm (Kim, 2005).

### 2.3.2 Ekstraksi Cair-cair

Metode ekstraksi cair-cair merupakan metode pemisahan campuran berdasarkan koefisien distribusi zat terlarut dalam dua larutan yang berbeda fasa dan tidak saling larut (Ariola, 2006). Metode ini merupakan salah satu metode lanjutan dari proses *leaching*, karena padatan pada proses *leaching* dilarutkan hingga terbentuk fasa cair. Ekstraksi cair-cair menggunakan separator berbentuk corong sehingga dua larutan dapat kembali dipisahkan setelah proses ekstraksi. Pelarut dimasukkan ke dalam bejana yang berisi larutan akuatik. Bejana tersebut selanjutnya disumbat dan dikocok untuk menghasilkan emulsi sementara. Emulsi tersebut terdiri dari butiran-butiran larutan yang sangat kecil dalam fasa akuatik. Luas permukaan kontak antar fasa harus cukup besar untuk menaikkan laju perpindahan massa zat terlarut dari satu fasa ke fasa yang lain.

Terdapat dua jenis ekstraksi cair-cair, yaitu (Herminna, 2005) :

- Ekstraksi dengan pelarut organik

Metode ini menggunakan pelarut dengan kelarutan yang tinggi terhadap komponen yang diinginkan sebagai pengekstrak komponen tersebut dari campuran.

- Ekstraksi asam-basa

Asam atau basa organik diekstrak dari pelarut organik menggunakan larutan akuatik dari asam atau basa anorganik.

Secara umum metode ini memiliki beberapa kelebihan, antara lain (Bukhari, 2002) :

- Mudah dilakukan
- Kemurnian produk yang cukup tinggi

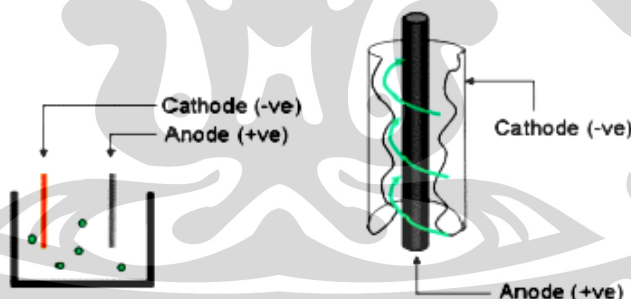


- Rendah polusi
- Biaya operasional relatif murah karena pada metode ini tidak melibatkan perubahan fasa, sehingga tidak memerlukan tambahan energi.

Akan tetapi, metode ini juga memiliki kekurangan, yakni logam yang dihasilkan bukan merupakan logam dalam fasa padat sehingga masih diperlukan metode pemisahan selanjutnya, yakni *electrowinning*.

### 2.3.3 *Electrowinning*

*Electrowinning* atau elektroekstraksi merupakan proses ekstraksi elektrolit dimana terjadi reduksi katodik yang bertujuan untuk mengambil logam dalam bentuk padat dari suatu larutan yang mengandung ion logam. Anoda yang digunakan harus dalam bentuk yang tidak larut (*inert*). Dalam *electrowinning*, arus listrik bergerak dari anoda inert melewati larutan yang mengandung logam, sehingga logam akan terekstraksi dan tersimpan di katoda. Larutan yang akan diambil logamnya dielektrolisis sehingga pelarut akan terdekomposisi dan dilepas dalam bentuk oksigen (penguapan), sehingga yang tersisa dalam larutan adalah logam. Skema sederhana proses *electrowinning* dapat dilihat pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5** Peralatan *Electrowinning* Konvensional

Kelebihan dari metode ini adalah *electrowinning* mudah dilakukan karena tidak membutuhkan bahan kimia. Metode ini juga mampu menghasilkan logam bebas yang diinginkan. Sedangkan kekurangannya adalah jumlah biaya awal yang harus dikeluarkan cukup besar karena diperlukannya energi yang intensif. Pada konsentrasi yang rendah, proses ini memiliki efisiensi yang cukup rendah (Ariola, 2006). Kinerja *electrowinning* dipengaruhi oleh beberapa variabel proses, seperti pemilihan jenis elektroda, konsentrasi larutan *rich solution*, temperatur, jarak

antar kedua elektroda, luas permukaan elektroda, dan rapat arus yang digunakan (Herminna, 2005).

#### 2.3.4 Presipitasi

Dalam metode presipitasi kimia dilakukan penambahan sejumlah zat pengendap hingga dicapai pH tertentu dimana kelarutannya minimum. Tujuan dari metode ini adalah untuk mengubah senyawa yang mudah larut ke bentuk padatan yang tak larut. Metode presipitasi merupakan salah satu metode pengolahan limbah yang banyak digunakan untuk memisahkan logam berat dari limbah cair. Salah satunya adalah seperti yang dilakukan Andaka (2008), yakni menurunkan kadar Cu pada limbah cair dengan presipitasi menggunakan NaOH menurut reaksi :



Proses pengendapan  $\text{Cu}^{2+}$  dengan NaOH menghasilkan endapan yang berwarna biru, yaitu endapan tembaga (II) hidroksida (Vogel, 1985). Pada proses pengendapan terjadi pembentukan koloid yang mengikat  $\text{Cu}^{2+}$  dan akan mengendap menjadi  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  karena adanya gaya gravitasi (Andaka, 2008). Endapan tembaga hidroksida yang terbentuk kemudian dipisahkan dari larutan dengan proses sedimentasi atau filtrasi. Cairan yang tersisa dari hasil filtrasi dianalisa kadar logamnya menggunakan AAS.

Logam yang biasa dipresipitasi dari limbah cair, antara lain kromium, mangan, barium, kadmium, nikel, merkuri, dan tembaga. Dalam penelitian pemisahan logam berat dengan menggunakan soda kaustik, biasanya dilakukan presipitasi bertahap dimana tiap tahapan dilakukan peningkatan pH (Soemantojo, 2000). Kelebihan dari metode ini adalah mudah dilakukan dan harga senyawa kimia yang digunakan relatif murah. Kekurangannya adalah metode ini memerlukan senyawa kimia dalam jumlah besar dan kemurnian logam yang dihasilkan masih sangat rendah.

#### 2.3.5 Membran Separasi

Metode ini dilakukan dengan cara meletakkan suatu membran di antara kedua fasa cairan. Membran tersebut akan melewatkan suatu larutan namun tetap menahan logam atau ion tertentu. Membran yang digunakan harus bersifat

fleksibel dan memiliki ketebalan sekitar  $\sim 0.5$  mm . Sekitar 90% bagian membran tersusun dari partikel-partikel sorben yang posisinya berdekatan satu sama lain (Fritz, 1999).

Dalam metode ini, ukuran partikel juga mempengaruhi efisiensi. Partikel yang lebih kecil akan mempermudah analit untuk diadsorpsi. Kelebihan metode ini adalah cepat dan efisien, serta memiliki tingkat selektivitas yang tinggi. Namun membran yang digunakan pada umumnya memiliki ketahanan yang kurang baik karena sangat sensitif terhadap kondisi pH yang ekstrem.

### 2.3.6 Adsorpsi

Pada proses pengambilan kembali (*recovery*) logam nikel dalam penelitian ini, digunakan dua tahap proses. Tahap pertama merupakan tahap adsorpsi-desorpsi. Adsorpsi merupakan proses dimana cairan zat terlarut terakumulasi di permukaan adsorben dan membentuk lapisan tipis atom atau molekul. Adsorpsi merupakan proses eksotermik yang terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan zat padat atau cair. Hal ini terjadi karena molekul-molekul pada permukaan zat padat mempunyai gaya dalam keadaan yang tidak seimbang yang cenderung tertarik ke arah dalam (gaya kohesi > gaya adhesi). Ketidakseimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan zat padat tersebut menarik zat lainnya yang bersentuhan dengan permukaannya. Fenomena konsentrasi zat pada permukaan disebut fasa adsorpsi. Kalor adsorpsi ( $\Delta H_{ads}$ ) selalu bertanda positif, berbeda dengan entalpi proses eksotermik lain yang bernilai negatif.

Zat yang dapat melakukan penyerapan di permukaannya disebut adsorben. Permukaan material tempat terjadinya proses adsorpsi disebut sebagai substrat, sedangkan zat-zat yang diserap pada permukaan padatan atau cairan disebut adsorbat. Substrat-adsorbat memiliki ikatan yang lebih kuat dibandingkan dengan ikatan antar molekul yang diadsorpsi. Hal ini menyebabkan lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat yang terikat dengan substrat menjadi sulit dipisahkan (Somorjai, 1994).

Berdasarkan interaksi molekular antar permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua, yakni :

- Adsorpsi fisika

Proses ini terjadi akibat adanya gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, yaitu gaya Van Der Waals. Karena ikatannya yang lemah, maka ini akan dengan mudah terputus dan menyebabkan adsorbat dapat berpindah ke bagian lain dari permukaan adsorben.

- Adsorpsi kimia

Proses ini terjadi akibat adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben yang membentuk ikatan ion dan ikatan kovalen. Adsorpsi kimia bersifat *irreversible*, hanya membentuk lapisan tunggal, dan terjadi pada temperatur di atas temperatur kritis adsorbat, sehingga akan menghasilkan kalor adsorpsi yang tinggi.

Perbedaan-perbedaan antara adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia yang lain, terangkum dalam Tabel 2.5.

**Tabel 2.5** Rangkuman Perbedaan Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia

PARAMETER	ADSORPSI FISIKA	ADSORPSI KIMIA
Adsorben	Semua jenis	Terbatas
Adsorbat	Semua gas	Kecuali gas mulia
Jenis ikatan	Fisika	Kimia
Kalor adsorpsi	Rendah (5-10 kkal/gmol gas)	Tinggi (10-100 kkal/gmol gas)
Temperatur operasi	Rendah, dibawah temperatur kritis	Lebih tinggi, diatas temperatur kritis
Energi aktivasi	Kecil, mendekati nol	Besar (10-60 kkal/gmol)
Reversibilitas	<i>Reversible</i>	Tidak selalu <i>reversible</i>
Tebal lapisan	<i>Multilayer</i>	<i>Monolayer</i>
Kecepatan adsorpsi	Besar	Kecil
Jumlah zat yang teradsorp	Sebanding dengan kenaikan tekanan	Sebanding dengan banyaknya inti aktif yang dapat bereaksi dengan adsorbat.

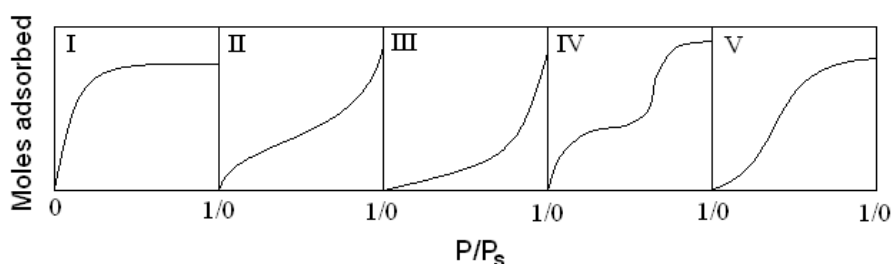
Sumber : Ruthven (1984)

Salah satu jenis adsorpsi kimia, yakni adsorpsi pertukaran ion merupakan adsorpsi yang terjadi di antara permukaan padatan dengan larutan elektrolit. Proses ini tergantung pada sifat adsorben dan ion yang dipertukarkan. Kemampuan pertukaran ion bergantung pada muatan listrik ion, jari-jari atom, dan tingkat hidrasi. Semakin besar muatan ion, maka akan semakin besar pula gaya tarik adsorben terhadap ion tersebut. Hal ini mengakibatkan kemampuan pertukaran ion juga semakin besar.

### 2.3.6.1 Adsorpsi *Monolayer* dan *Multilayer*

Brunauer membagi adsorpsi fisika isotermis menjadi lima tipe seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6 :

- ◆ Tipe 1  $\Rightarrow$  Isoterm pada adsorben yang memiliki mikropori sebenarnya, dimana ukuran pori tidak jauh lebih besar dari diameter molekul sorbat. Hal ini dikarenakan pada adsorben jenis itu terdapat batas kejenuhan yang berhubungan dengan telah terisinya (kapasitas) mikropori. Terkadang, jika efek daya tarik intermolekular cukup besar, maka selanjutnya akan ditinjau dengan isoterm tipe 5.
- ◆ Tipe 2 dan 3  $\Rightarrow$  Isoterm yang hanya terjadi pada adsorben yang memiliki ukuran pori dengan rentang yang cukup besar. Pada sistem ini terdapat deret kontinu dengan kenaikan pemuatan dari *monolayer* menjadi *multilayer* dan selanjutnya menjadi kondensasi kapiler. Kenaikan kapasitas pada tekanan tinggi dikarenakan terjadinya kondensasi kapiler di dalam pori yang menaikkan diameter ketika tekanan dinaikkan.
- ◆ Tipe 4  $\Rightarrow$  pembentukan dua permukaan *layer*, di atas bidang permukaan atau di dinding pori, yang sangat jauh lebih lebar dibandingkan dengan diameter molekul sorbat.



**Gambar 2.6** Klasifikasi Isotermis Brunauer (Ruthven, 1984)

### 2.3.6.2 Kinetika Adsorpsi

Kinetika pada proses adsorpsi menunjukkan orde reaksi yang terjadi, konstanta laju, dan konstanta kesetimbangan. Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, sebagian besar kinetika proses adsorpsi logam berat akan mengikuti model kinetika adsorpsi Langmuir.

### Isoterm Langmuir

Model Langmuir merupakan model teoritis adsorpsi *monolayer* yang paling sederhana. Beberapa asumsi dasar yang digunakan :

1. Molekul diadsorpsi pada jumlah yang tetap pada suatu tempat.
2. Setiap tempat dapat menangani satu molekul adsorbat.
3. Setiap tempat memiliki daya adsorpsi yang sama besar.
4. Tidak terdapat interaksi antara molekul yang diadsorpsi pada tempat yang berdekatan.

Selanjutnya, Langmuir mengembangkan suatu model kuantitatif untuk menjelaskan fenomena isoterm adsorpsi dengan pendekatan kinetika. Analog dari penurunan persamaan adsorpsi pada gas, Langmuir mengasumsikan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs-situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Tabel 2.6 di bawah ini menunjukkan beberapa proses adsorpsi logam berat yang pernah dilakukan oleh beberapa peneliti beserta kinetiknya.

**Tabel 2.6** Berbagai Proses Adsorpsi Logam Berat beserta Model Kinetikanya

PROSES	ADSORBEN	MODEL KINETIKA	PENELITI
Adsorpsi Ion Logam Na (I) dan Cd(II) dalam Medium Air	Zeolit alam	Langmuir - Hinshelwood	Pardoyo, 2004
Adsorpsi Cu(II) dari Limbah Elektroplating Reaktor <i>Fluidized Bed</i>	Karbon aktif	Langmuir	Afiatun, 2004
Adsorpsi Cd(II), Ni(II), dan Mg(II)	2-Merkaptobenzimidazol yang diimobilisasikan pada Silika gel	Langmuir	Nuzula, 2004

**Tabel 2.6** Berbagai Proses Adsorpsi Logam Berat beserta Model Kinetikanya (lanjutan)

PROSES	ADSORBEN	MODEL KINETIKA	PENELITI
Adsorpsi Hg(II)	Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonite	Freundlich	Setiabudi, 2005
Adsorpsi Tembaga dengan Penambahan Sodium Silika	Lumpur Sidoarjo	Freundlich - Langmuir	Setiakurniasih, 2007
Adsorpsi Krom	Kitosan	Langmuir - Hinshelwood (orde 1)	Arifianto, 2008

### 2.3.6.3 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi

Efisiensi dari suatu proses adsorpsi dinilai dari banyaknya adsorbat yang dapat teradsorpsi pada permukaan adsorben. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi, antara lain :

#### ◆ Jenis adsorbat

Ukuran molekul adsorbat sangat mempengaruhi daya adsorpsi. Apabila ukuran molekul adsorbat sama, maka molekul-molekul yang bersifat polar akan lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul yang bersifat kurang polar. Dengan demikian, posisi molekul-molekul yang kurang polar di adsorben (yang telah diserap terlebih dahulu), dapat digantikan oleh molekul-molekul yang lebih polar.

Jenis adsorbat juga ditinjau dari polaritas molekulnya. Selain itu, rongga tempat terjadinya adsorpsi dapat dicapai melalui ukuran yang sesuai, sehingga molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang berdiameter sama atau lebih kecil daripada diameter pori adsorben.

#### ◆ Sifat adsorben

Sifat adsorben ditinjau dari kemurnian dan luas permukaan adsorben. Adsorben yang lebih murni akan memiliki daya adsorpsi yang lebih baik. Sementara itu, semakin luas permukaan adsorben, maka jumlah adsorbat yang dapat diserap juga akan semakin banyak.

◆ Temperatur

Karena adsorpsi merupakan proses yang berlangsung secara isoteremis, maka jumlah adsorbat akan bertambah dengan berkurangnya temperatur adsorbat.

◆ Tekanan

Pada adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat akan menyebabkan kenaikan jumlah zat yang teradsorpsi. Sedangkan pada adsorpsi kimia, daya adsorpsi akan menurun seiring dengan naiknya tekanan adsorbat (Fritz, 1999).

◆ pH larutan

Kelarutan kitosan sangat bergantung pada pH larutan. Di atas pH 7, kestabilan kelarutan kitosan tidak baik. Pada pH itu, cenderung terjadi presipitasi dan kitosan membentuk poli-ionik kompleks dengan hidrokoloid anionik sehingga terbentuk gel yang mengakibatkan proses adsorpsi tidak berlangsung efektif. Pada pH asam, kitosan terprotonasi dan dapat berasosiasi dengan polianion untuk membentuk kompleks. Pada pH di atas 4, kitosan dapat membentuk kompleks dengan zat warna dan logam berat (Guibal, dkk, 1999).

#### 2.3.6.4 Adsorben

Secara umum, penentuan adsorben yang sesuai merupakan langkah pertama dalam pengembangan proses separasi dengan adsorpsi. Adsorben merupakan substansi yang memiliki luas permukaan yang cukup besar dan mampu menyerap komponen lain ke permukaannya dengan didorong gaya intermolekular. Kebutuhan akan kapasitas adsorpsi yang memadai, membatasi pilihan adsorben untuk proses pemisahan terhadap adsorben mikropori dengan rentang diameter pori dari 1 Å hingga puluhan kali Å, termasuk adsorben mikropori silika gel, *activated alumina*, karbon aktif, dan zeolit. Pada adsorben tradisional terdapat distribusi ukuran mikropori, dan baik diameter mikropori rata-rata maupun rentang distribusinya, seluruhnya diatur oleh proses manufakturnya. Tabel 2.7 menunjukkan sejumlah adsorben yang kerap digunakan pada berbagai proses adsorpsi.



**Tabel 2.7** Adsorben yang Umumnya Digunakan pada Metode Adsorpsi

Kategori	Adsorben	Polutan Organik
Kolom Packing Bahan dari Kromatografi Gas	Karbon Aktif Frosil PR Sep-Pak C18	Pestisida (Pestisida Karbonat) Melamin Hidrokarbon
Biji polimer berpori	XAD-4 Sep-Pak PS	Nitrosoamin Nitrophenol Fosfat Polibromobifenil PAHs
Karbon saringan molekuler	Carbosieve S-III Carbosieve G	Alkohol (berat molekul rendah) Halokarbon

Sumber : <http://www.menlh.go.id> diakses 15 Maret 2008.

Biasanya adsorben tersedia dalam bentuk butiran dengan diameter antara 0,5 sampai 10 mm. Adsorben yang baik harus tahan terhadap abrasi tinggi dan memiliki diameter pori yang relatif kecil, yang pada akhirnya dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. Selain itu adsorben juga harus mampu berinteraksi secara ilmiah dengan adsorbat serta memiliki laju perpindahan massa yang tinggi ([www.en.wikipedia.org/wiki/adsorption](http://www.en.wikipedia.org/wiki/adsorption) diakses 14 Maret 2008).

Secara umum, adsorben yang biasa digunakan terbagi menjadi tiga golongan :

- ◆ Senyawa yang mengandung oksigen → bersifat hidrofilik dan polar.  
Contoh : silika gel dan zeolit.
- ◆ Senyawa berbahan dasar karbon → bersifat hidrofobik dan non-polar.  
Contoh : karbon aktif.
- ◆ Senyawa berbahan dasar polimer → bersifat polar atau non-polar.

Sementara jika dilihat dari dari struktur pembangunnya, adsorben digolongkan menjadi dua, yakni adsorben berpori (*porous adsorbent*) dan adsorben tidak berpori (*non-porous adsorbent*).

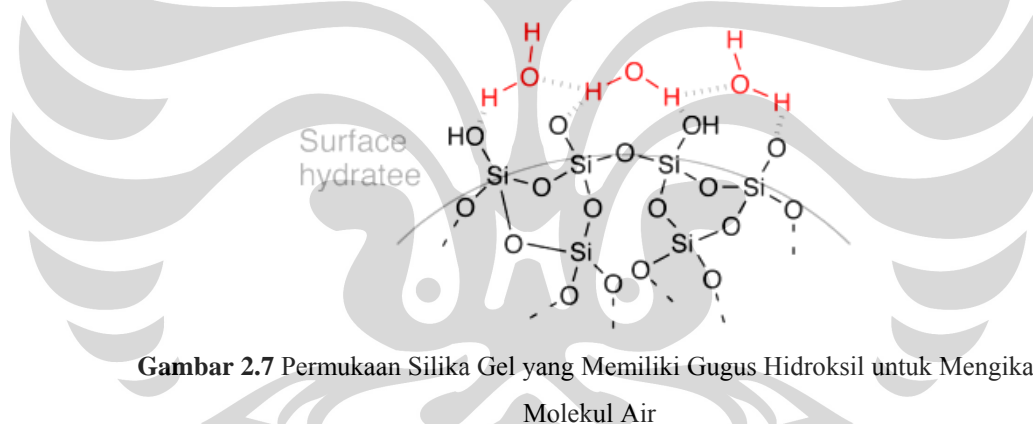
Dari ketiga golongan adsorben tersebut, adsorben polimer memiliki sejumlah kelebihan jika dibandingkan dengan adsorben lainnya. Adsorben polimer dapat digunakan dalam berbagai kondisi pH dan tidak mengandung gugus silanol. Pada umumnya, adsorben polimer juga memiliki luas permukaan yang

lebih besar dibandingkan dengan partikel silika dan mampu mengambil lebih banyak zat yang diinginkan (Fritz, 1999).

Jenis adsorben yang biasa digunakan antara lain :

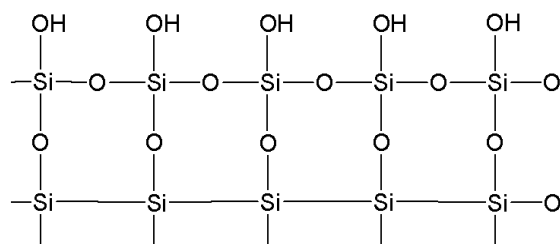
◆ **Silika gel**

Adsorben ini memiliki *water content* sebesar 5% berat. Ada beberapa metode pembuatan silika gel, dimana dua diantaranya adalah dengan hidrolisis *soluble alkali metal silicate* (sodium silikat) dengan asam (Ruthven, 1984). Hasil reaksi selanjutnya akan mengalami proses penyimpanan dan pengasaman yang mengakibatkan terjadi variasi distribusi ukuran pori di permukaan. Cara lainnya adalah dengan penghilangan secara langsung sodium dari larutan sodium silikat dengan metode pertukaran ion. Ukuran mikropartikel yang asli dan ukuran mikropori hasil pengeringan tahap akhir akan cenderung sensitif terhadap pH dan terhadap kehadiran kation lain dalam larutan.

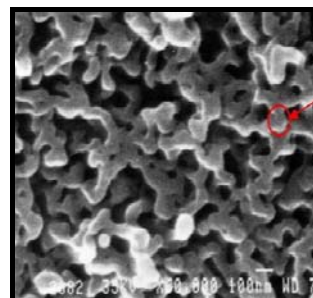


**Gambar 2.7** Permukaan Silika Gel yang Memiliki Gugus Hidroksil untuk Mengikat Molekul Air

Gambar 2.7 menunjukkan gugus hidroksil yang berikatan di permukaan silika gel. Kehadiran gugus hidroksil memberikan tingkat polaritas permukaan, sehingga molekul-molekul seperti air, alkohol, fenol, amine, dan hidrokarbon tak jenuh akan lebih cenderung diadsorpsi, dibandingkan dengan molekul nonpolar seperti hidrokarbon jenuh. Gambar 2.8 dan Gambar 2.9 menunjukkan struktur kimia dan stuktur pori silika gel berdasarkan hasil *Scanning Electron Micrographs* (SEM).



**Gambar 2.8** Ikatan Kimia pada Silika Gel



**Gambar 2.9** Hasil SEM Silika Gel

Sebagai perbandingan, Tabel 2.8 menyajikan data mengenai berbagai properti dari silika gel komersial pada dua kondisi, yaitu silika gel dengan luas area besar dan kecil.

**Tabel 2.8** Properti dari Silika Gel Komersial

	Area besar	Area kecil
Volume pori spesifik (cm <sup>3</sup> /g)	0,43	1,15
Diameter pori rata-rata (Å)	22	140
Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /g)	800	340
Densitas partikel (g/cm <sup>3</sup> )	1,09	0,62

Sumber : Fritz (1999)

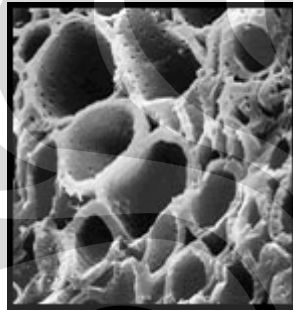
Kebanyakan silika bersifat hidrofilik, dan oleh karena itu silika banyak digunakan sebagai adsorben untuk berbagai zat terlarut organik dan inorganik dari sampel gas dan cairan. Silika banyak diaplikasikan pada proses pengeringan udara (seperti oksigen, gas alam), dan adsorpsi hidrokarbon polar dari gas alam.

#### ◆ **Karbon aktif**

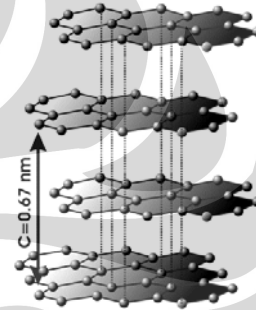
Karbon aktif merupakan padatan tidak berbentuk (amorf) yang terdiri dari mikrokristalit. Karbon aktif dapat dibuat dari material yang mengandung karbon, seperti batu bara, kayu, dan kulit kacang. Pada umumnya, karbon aktif terbuat dari dekomposisi material mengandung karbon yang diikuti dengan aktivasi dengan menggunakan *steam* atau karbon dioksida pada temperatur yang dinaikkan. Proses pembuatan karbon aktif terdiri dari dua tahap, yaitu karbonisasi dan aktivasi. Proses karbonisasi meliputi pengeringan yang dilanjutkan dengan pemanasan untuk pemisahan produk samping (tar dan hidrokarbon) dari bahan mentah. Kemudian proses karbonisasi diselesaikan

dengan pemanasan bahan pada suhu 400–600°C pada kondisi atmosfer dengan kandungan oksigen yang lebih sedikit sehingga tidak akan menyebabkan terjadinya pembakaran.

Pada dasarnya, permukaan karbon adalah nonpolar, meskipun sedikit polaritas dapat terjadi akibat adanya oksidasi permukaan. Adsorben karbon akan cenderung hidrofobik dan organofilik, dan oleh karena itu banyak digunakan untuk adsorpsi organik pada proses penghilangan warna pada gula, pemurnian air, dan juga pada pengolahan gas buang (Ruthven, 1984). Gambar 2.10 dan 2.11 menunjukkan struktur karbon aktif.



Gambar 2.10 Hasil SEM Karbon Aktif



Gambar 2.11 Struktur Kimia Karbon Aktif

Terdapat tiga jenis ukuran pori karbon aktif yang biasa digunakan. Tabel 2.9 menunjukkan properti detail untuk karbon aktif dengan berbagai jenis ukuran pori. Karbon aktif yang digunakan untuk proses adsorpsi fasa liquid akan memiliki ukuran pori yang lebih besar daripada karbon aktif yang digunakan untuk adsorpsi dari fasa gas.

Tabel 2.9 Ukuran Pori pada Karbon Aktif

	Mikropori	Mesopori (Pori Transisi)	Makropori
Diameter (Å)	< 20	20 - 500	> 500
Volume pori (cm <sup>3</sup> /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2

Sumber : Fritz (1999)

#### ◆ *Activated alumina*

*Activated alumina* merupakan bentuk dari aluminium oksida yang memiliki luas area pori yang cukup besar. Adsorben ini dipreparasi secara langsung dari bauksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O) atau dari monohidrat dengan dehidrasi

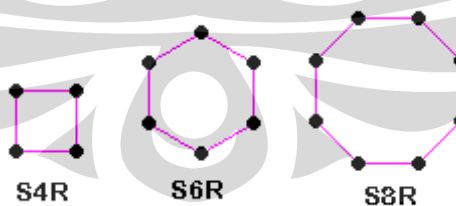
dan rekristalisasi pada temperatur yang dinaikkan. Permukaannya lebih polar dibandingkan dengan silika gel dan memiliki karakteristik asam dan basa. Pada temperatur yang dinaikkan, kapasitas dari *activated alumina* lebih tinggi daripada silika gel. Gambar 2.11 menunjukkan bentuk *activated alumina* yang ada di pasaran.



**Gambar 2.12** Bentuk *Activated Alumina*

#### ◆ Zeolit

Zeolit merupakan kristalin aluminosilikat berpori. Rangka zeolit terdiri dari kumpulan  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  tetrahedra, yang bergabung dalam variasi susunan yang membentuk kisi-kisi kristal terbuka. Karena struktur mikropori ditentukan dari kisi-kisi kristalnya, maka ukuran mikropori sangat seragam tanpa adanya distribusi ukuran pori. Terdapat sekitar 38 jenis zeolit yang memiliki struktur kerangka yang berbeda. Gambar 2.13 menunjukkan garis-garis yang menggambarkan letak dari atom Si dan Al, dimana diameter atom atau ion oksigen jauh lebih besar dari atom Al atau Si tetrahedral.



**Gambar 2.13** *Secondary Building Unit* Berbagai Struktur Zeolit

Zeolit memiliki kemampuan untuk menyerap molekul, menukar ion, dan menjadi katalis. Zeolit juga dapat digunakan untuk mendapatkan gas metan yang murni dari limbah yang berupa sampah yang membusuk ataupun limbah dari suatu peternakan (Saputra, 2006). Terdapat beberapa jenis zeolit, baik yang alami maupun yang sintetik. Jenis-jenis zeolit tersebut antara lain :

- ◆ Zeolit A, Zeolit X, dan Zeolit Y
- ◆ Mordenite
- ◆ Pentasil zeolit

Selain keempat jenis adsorben di atas, masih ada beberapa adsorben yang umumnya digunakan dalam berbagai proses adsorpsi yang memiliki luas permukaan dan diameter pori yang berbeda-beda yang terangkum dalam Tabel 2.10.

**Tabel 2.10** Berbagai Jenis Adsorben

Adsorben	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Diameter pori rata-rata (Å)
Karbon aktif murni (VACN)	1173	17.3
Au-silika (Au-Si)	174	30.7
Ag-silika (Ag-Si)	14	72.2
Thiol SAMMS (TS)	854	NA
XAD-2 (Polystirene/DVB)	300	90
DAX-8 (Polymetakrilat)	160	225
CG-161 (Polystirene/DVB)	900	150

Sumber : Fritz (1999), Mullet (2006)

### 2.3.6.5 Regenerasi Adsorben

Proses regenerasi adalah proses untuk mendapatkan kembali kemampuan adsorpsi dari adsorben yang telah jenuh. Proses ini dilakukan pada saat adsorben telah mencapai kapasitas adsorpsi maksimum. Terdapat dua jenis metode regenerasi, yaitu :

- ◆ Regenerasi fisika

Untuk mendapatkan kembali daya adsorpsi adsorben pada regenerasi fisika biasanya adalah dengan membersihkan pengotor atau adsorbat dengan meletakkan adsorben pada unggun yang dilewati gas panas. Pada proses ini, temperatur dan tekanan proses disesuaikan dengan karakteristik adsorben.

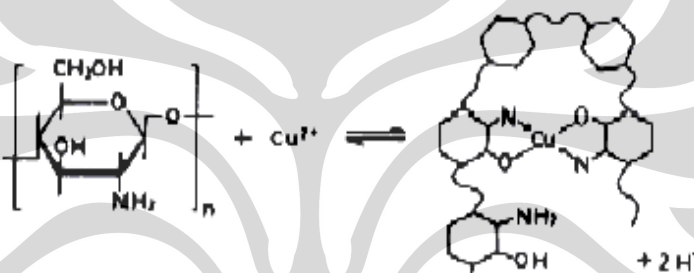
- ◆ Regenerasi kimia

Metode ini dilakukan dengan cara pertukaran ion berdasarkan deret keaktifan ion. Regenerasi kimia tidak hanya mampu mengembalikan daya adsorpsi, namun juga mampu meningkatkan daya adsorpsi dari adsorben. Hal

ini dikarenakan oleh ion regenerasi yang dapat meningkatkan *driving force* adsorben sehingga kinerja adsorben setelah diregenerasi menjadi lebih baik.

### 2.3.6.6 Kitosan sebagai Adsorben Logam

Kitosan dapat mengikat logam berat dengan menggunakan prinsip koagulasi. Prinsip koagulasi kitosan adalah penukaran ion dimana garam amina yang terbentuk karena reaksi amina dengan asam akan mempertukarkan proton yang dimiliki logam pencemar dengan elektron yang dimiliki oleh nitrogen (N). Larutan logam berat apabila direaksikan dengan reagen yaitu kitosan khususnya dengan gugus aminanya maka akan berubah menjadi koloid dan koloid inilah yang disebut flok. Proses koagulasi logam berat oleh kitosan dapat dilihat dalam Gambar 2.14.



**Gambar 2.14** Mekanisme Pengikatan Logam Berat oleh Kitosan (Widodo, 2005)

Logam berat tersebut akan terikat atau terserap, terkumpul, dan membentuk flok-flok logam. Polielektrolit merupakan bagian dari polimer khusus yang dapat terionisasi dan mempunyai kemampuan untuk membuat terjadinya suatu flokulasi dalam medium cair. Kitosan merupakan salah satu contoh dari polielektrolit. Koagulasi yang disebabkan oleh polielektrolit meliputi empat tahap, yaitu (Kennedy, 1994):

- 1) dispersi dari polielektrolit dalam suspensi,
- 2) adsorpsi antara permukaan solid-liquid,
- 3) kompresi atau pemeraman dari polielektrolit yang teradsorpsi
- 4) koalisi atau penyatuan dari masing-masing polielektrolit yang telah terlingkupi oleh partikel untuk membentuk flok-flok kecil dan berkembang menjadi flok yang lebih besar.

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 LOKASI PENELITIAN**

Penelitian ini akan dilaksanakan di Laboratorium Dasar Proses Kimia Departemen (LDPK) Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok dan laboratorium Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA) Universitas Indonesia.

#### **3.2 BAHAN DAN ALAT PENELITIAN**

Pada penelitian ini, semua bahan dan peralatan yang dibutuhkan akan digunakan pada beberapa tahap penelitian, yang terdiri dari tahap pembuatan bubuk kitosan, adsorpsi menggunakan kitosan, deadsorpsi logam nikel dari kitosan, dan *electrowinning*.

##### **3.2.1 Bahan Penelitian**

Bahan-bahan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Preparasi kitosan

Bahan-bahan yang dibutuhkan pada proses pembuatan kitosan terangkum dalam Tabel 3.1.

2. Adsorpsi Logam dengan Kitosan

Pada proses adsorpsi logam nikel (padatan  $\text{NiSO}_4$ ) dengan kitosan dibutuhkan bahan-bahan seperti kristal padatan  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (asam sulfat) sebagai pengkondisi pH larutan, dan aquades sebagai pengencer larutan.

3. Desorpsi logam nikel

Pada proses desorpsi logam nikel dari kitosan, digunakan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (asam sulfat) pekat dengan pH antara 1 sampai 3.



#### 4. *Electrowinning* logam

Pada proses ini, bahan yang digunakan adalah larutan yang kaya akan ion logam nikel dari prosedur sebelumnya. Elektroda yang digunakan adalah aluminium dan grafit.

**Tabel 3.1** Bahan-bahan yang Diperlukan pada Proses Preparasi Kitosan

BAHAN	KEGUNAAN
Limbah cangkang rajungan	Sebagai bahan baku pembuatan kitosan
HCl	Larutan untuk proses demineralisasi
NaOH	Larutan untuk proses deproteinasi, deasetilasi.
Aseton	Larutan untuk proses depigmentasi
NaOCl 0,315%	Larutan untuk proses depigmentasi
Aquades	Untuk melakukan pencucian <i>crude</i> kitin pada akhir setiap tahap proses

#### 3.2.2 Peralatan Penelitian

Peralatan yang akan digunakan pada keseluruhan tahap penelitian ini terangkum dalam Tabel 3.2 di bawah ini :

**Tabel 3.2** Peralatan Penelitian yang Dibutuhkan

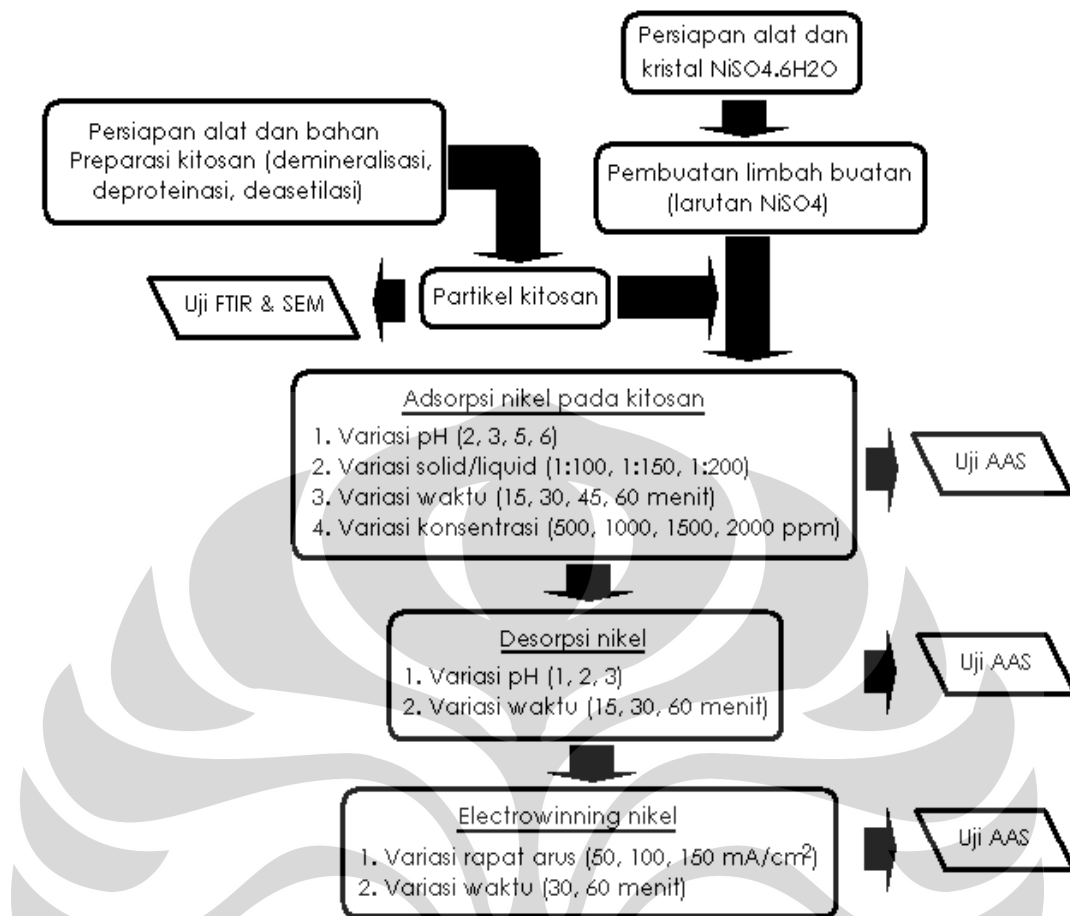
PERALATAN	KEGUNAAN
Labu ukur 1000 ml 2 buah	Untuk pembuatan dan penyimpanan larutan.
<i>Beaker glass</i> 250 ml 6 buah	Bejana untuk menampung larutan
<i>Beaker glass</i> 500 ml 2 buah	Tempat terjadinya reaksi.
<i>Hot plate</i> 1 buah	Untuk memanaskan larutan.
<i>Magnetic Stirrer</i> 1 buah	Untuk pengadukan larutan
Batang pengaduk	Untuk pengadukan larutan
Pipet volume 10 ml + <i>bulb</i> 1 buah	Untuk mengukur volume cairan
Pipet tetes 5 buah	Untuk mengambil cairan dalam jumlah kecil
Gelas Ukur	Untuk mengukur volume larutan

**Tabel 3.2** Peralatan Penelitian yang Dibutuhkan (lanjutan)

<b>PERALATAN</b>	<b>KEGUNAAN</b>
Blender	Untuk proses penghancuran partikel cangkang
Oven	Untuk pengeringan kitin dan kitosan
Cawan penguap	Sebagai wadah meletakkan bahan sebelum dimasukkan ke oven
Corong Buchner	Untuk menyaring kitin dan kitosan
Kertas saring 100 buah	Untuk penyaringan partikel cangkang.
Timbangan	Untuk mengukur massa bahan
pH meter	Untuk pengukuran pH
Kertas pH	Untuk pengukuran pH
Pengayak	Untuk menyaring partikel
Kompresor	Untuk mengeringkan peralatan
<i>Stopwatch</i> 1 buah	Untuk mencatat waktu
Plastik penutup	Untuk melindungi bahan dari pengotor
AAS ( <i>Atomic Absorption Spectrophotometer</i> )	Untuk menguji sampel
FTIR ( <i>Fourier Transform Infra Red</i> )	Untuk mengukur derajat deasetilasi
SEM ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )	Untuk mengetahui ukuran diameter pori kitosan

### 3.3 RANCANGAN PENELITIAN

Rancangan penelitian yang akan dilakukan terangkum dalam bagan berikut:



**Gambar 3.1** Diagram alir

### 3.4 TAHAPAN PENELITIAN

Penelitian ini terbagi menjadi beberapa tahap besar, yakni :

- Preparasi kitosan
- Adsorpsi logam nikel pada kitosan
- Deadsorpsi logam dari kitosan
- *Electrowinning* logam

#### 3.4.1 Preparasi Kitosan

Dalam tahap ini akan dibuat kitosan dari limbah rajungan dengan kondisi optimum yang telah diperoleh dari penelitian sebelumnya. Adapun spesifikasinya adalah kitosan yang memiliki kadar abu 0,65%, kadar protein 6,78%, dan derajat deasetilasi sebesar 52,58%.

Pembuatan kitosan ini terdiri dari 3 tahap, yakni :

1. Proses demineralisasi dengan larutan HCl 1 M, temperatur konstan 60<sup>0</sup>C, dan waktu kontak 1 jam.
2. Proses deproteinasi dengan larutan NaOH 1 M, temperatur konstan 70<sup>0</sup>C, dan waktu kontak 2 jam.
3. Proses deasetilasi dengan larutan NaOH 50%, temperatur konstan 100<sup>0</sup>C, kecepatan pengadukan 500 rpm, perbandingan *solid:liquid* = 1:15, dan waktu kontak 45 menit.

Setelah kitosan terbentuk, maka akan dilakukan karakterisasi kitosan dengan uji FTIR untuk mengetahui derajat deasetilasinya, serta dilanjutkan dengan uji SEM untuk mengetahui besar ukuran diameter partikel kitosan yang terbentuk.

### 3.4.2 Adsorpsi Logam Nikel pada Kitosan

Tahapan adsorpsi logam nikel oleh kitosan terdiri dari empat tahap besar, yaitu :

1. Persiapan larutan logam

Pada tahap ini akan dibuat larutan logam sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan. Namun akan lebih mudah jika dibuat larutan nikel NiSO<sub>4</sub> induk, yaitu larutan yang memiliki konsentrasi cukup besar, sekitar 2000 ppm. Dengan menggunakan persamaan  $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ , maka akan dapat diketahui berapa jumlah pelarut yang perlu ditambahkan agar diperoleh larutan logam dengan konsentrasi yang diinginkan.

2. Adsorpsi dengan Kitosan

Kitosan yang telah dipreparasi kemudian dicampurkan dengan larutan NiSO<sub>4</sub> sesuai dengan perbandingan *solid/liquid* yang telah ditentukan ke dalam sebuah *beaker glass*. Selanjutnya dilakukan pengadukan pada larutan. Pengadukan ini bertujuan agar distribusi partikel terlarut menjadi merata ke setiap bagian larutan dan untuk mempercepat proses adsorpsi. *Beaker glass* ditutup dengan plastik untuk mencegah terjadinya evaporasi pelarut organik selama proses. Pengadukan ini

menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah proses pengadukan, maka akan terbentuk dua fasa yang terpisah (atas dan bawah), yaitu fasa organik dan fasa akuatik.

### 3. Pemisahan fasa akuatik dan fasa organik

Untuk tahap ini akan dilakukan pemisahan fasa akuatik dengan metode konvensional. Jika fasa akuatik terletak di sebelah atas larutan, maka akan digunakan pipet tetes untuk pengambilan fasa akuatik sebanyak kurang lebih 10-20 ml. Namun jika fasa akuatik terletak di sebelah bawah, maka akan digunakan labu pemisah.

### 4. Uji AAS pada fasa akuatik

Uji AAS ini bertujuan untuk mengetahui kandungan logam yang dapat diserap. Kandungan logam yang terserap dapat diketahui dengan menghitung selisih konsentrasi awal dengan konsentrasi fasa akuatik hasil adsorpsi.

Dalam proses adsorpsi logam nikel, maka akan ada sejumlah variabel proses yang dijaga konstan. Variabel-variabel tersebut adalah :

1. Temperatur sistem adalah temperatur ruang.
2. Kecepatan pengadukan dijaga konstan, yaitu 300 rpm.
3. Konsentrasi logam nikel dibuat konstan pada 40 ppm.

Prosedur adsorpsi logam terdiri dari tiga tahap, yaitu :

#### ▪ Percobaan 1 (Pengaruh pH larutan)

- a) Melakukan variasi pH pada 2, 3, 5, 6.
- b) Waktu adsorpsi selama 2 jam.
- c) Perbandingan *solid/liquid* yang digunakan adalah 1:50.
- d) Variabel temperatur, konsentrasi, dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

#### ▪ Percobaan 2 (Pengaruh perbandingan *solid/liquid*)

- a) pH larutan yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- b) Waktu adsorpsi selama 2 jam.

- c) Melakukan variasi perbandingan *solid/liquid* pada 1:50, 1:100, 1:150.
- d) Variabel temperatur, konsentrasi, dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

▪ **Percobaan 3 (Pengaruh waktu adsorpsi)**

- a) pH larutan yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- b) Perbandingan *solid/liquid* yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan kedua.
- c) Waktu adsorpsi divariasikan pada 15, 30, 45, 60 menit.
- d) Variabel temperatur, konsentrasi, dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

▪ **Percobaan 4 (Pengaruh konsentrasi awal logam)**

- a) pH larutan yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- b) Perbandingan *solid/liquid* yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- c) Waktu adsorpsi yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan ketiga.
- d) Konsentrasi logam divariasikan pada 500, 1000, 1500, dan 2000 ppm.
- e) Variabel temperatur dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

### 3.4.3 Desorpsi Logam dari Kitosan

Pada proses desorpsi logam nikel dari dari kitosan, maka juga akan ada sejumlah variabel proses yang dijaga konstan. Variabel-variabel tersebut adalah :

1. Temperatur sistem dijaga konstan pada 50<sup>0</sup>C.
2. Kecepatan pengadukan dijaga konstan pada 300 rpm.
3. *Stripping agent* yang digunakan adalah larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Prosedur desorpsi logam ini terdiri dari dua tahap, yaitu :

▪ **Percobaan 1 (Pengaruh pH larutan)**

- a) Melakukan variasi pH pada 1, 2, 3.

- b) Waktu desorpsi selama 2 jam
- c) Variabel temperatur, *stripping agent*, dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

▪ **Percobaan 2 (Pengaruh waktu desorpsi)**

- a) pH larutan limbah yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- b) Waktu deadsorpsi divariasikan pada 15, 30, 60 menit.
- c) Variabel temperatur, *stripping agent*, dan kecepatan pengadukan dijaga konstan seperti di atas.

Setelah melalui kedua tahap percobaan di atas, maka kedua fasa yang terbentuk akibat pengadukan selama proses, yaitu fasa organik dan fasa akuatik, akan dipisahkan dengan metode konvensional. Fasa akuatik yang telah dipisahkan kemudian diuji dengan metode AAS.

#### 3.4.4 *Electrowinning* Logam

Pada proses *electrowinning* ion Ni dari *rich solution*, maka juga akan ada sejumlah variabel proses yang dijaga konstan. Variabel-variabel tersebut adalah :

1. Temperatur sistem dijaga konstan pada suhu ruang.
2. Anoda yang digunakan adalah grafit, sedangkan katoda yang digunakan berupa plat aluminium.
3. Jarak antar elektroda 3 cm.
4. Derajat keasaman yang digunakan pada pH 3.

Prosedur *electrowinning* logam ini terdiri dari dua tahap, yaitu :

▪ **Percobaan 1 (Pengaruh rapat arus)**

- a) Melakukan variasi rapat arus pada 50, 100, 150 mA/cm<sup>2</sup>.
- b) Waktu *electrowinning* selama 30 menit.
- c) Variabel temperatur, anoda yang digunakan, jarak elektroda, dan pH dijaga konstan seperti di atas.

▪ **Percobaan 2 (Pengaruh waktu *electrowinning*)**

- a) Rapat arus yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan pertama.
- b) Waktu *electrowinning* divariasikan pada 30 dan 60 menit.
- c) Variabel temperatur, anoda yang digunakan, jarak elektroda, dan pH dijaga konstan seperti di atas.

Setelah melalui kedua tahap percobaan di atas, maka akan terbentuk deposit logam pada elektroda. Deposit tersebut kemudian ditimbang untuk mengetahui jumlah kandungan logam nikel yang dapat terambil.





## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas mengenai hasil penelitian yang telah diperoleh, yaitu hasil preparasi kitosan serta kondisi optimum untuk proses pengambilan kembali logam nikel dari larutan nikel sulfat yang terdiri dari tahapan adsorpsi-desorpsi dan *electrowinning*.

#### 4.1 PREPARASI KITOSAN

Proses preparasi kitosan yang dilakukan pada penelitian ini berdasarkan pada kondisi optimum preparasi kitosan yang telah diperoleh Wiwiek Utami Dewi (2006) dari penelitian sebelumnya. Kitosan disintesis dari cangkang rajungan yang diperoleh dari limbah restoran *seafood*. Limbah cangkang rajungan dicuci hingga bersih, kemudian dihaluskan menggunakan blender. Dari proses penghalusan, diperoleh cangkang dengan rentang diameter partikel antara 5-10 mm, dimana rentang ini dianggap telah memenuhi spesifikasi diameter yang baik agar dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi (<http://www.en.wikipedia.org> diakses 15 Februari 2008).

Gambar 4.1 menunjukkan serpihan cangkang rajungan yang telah dihaluskan. Dengan ukuran partikel yang lebih kecil, maka diharapkan kitosan akan memiliki luas permukaan adsorpsi yang lebih besar. Cangkang yang telah dihaluskan kemudian akan melalui proses isolasi kitosan yang terdiri dari demineralisasi, deproteinasi, depigmentasi, dan deasetilasi.

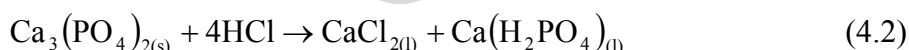


**Gambar 4.1** Cangkang Rajungan yang telah Mengalami Proses Penghalusan (*grinding*)

#### 4.1.1 Tahap Demineralisasi

Sesuai dengan definisi dari proses demineralisasi, yakni proses pelarutan garam-garam mineral, maka pada tahap ini cangkang rajungan dilarutkan dengan larutan HCl 1 M pada temperatur 60°C selama 1 jam yang bertujuan untuk melepaskan garam mineral CaCO<sub>3</sub> dan Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Penggunaan kondisi ini untuk tahap demineralisasi adalah karena pada kondisi tersebut *crude* kitin hasil proses demineralisasi telah memiliki kadar abu <1% (Dewi, 2006). Oleh karena komposisi mineral pada cangkang rajungan yang cukup besar, yakni sekitar 30-50%, maka proses demineralisasi menjadi sangat penting (Knorr, 1984). Kandungan mineral dalam cangkang sebisa mungkin harus dikurangi. Jika kandungan mineral masih cukup besar, maka hal ini akan berdampak buruk pada kualitas kitosan yang dihasilkan. Hal ini disebabkan oleh kandungan mineral yang tersisa akan berikatan dengan ion-ion OH<sup>-</sup> pada proses deasetilasi, yang pada akhirnya akan mengganggu proses pelepasan gugus asetil.

Tahap demineralisasi dilakukan dengan mencampurkan cangkang rajungan dengan larutan HCl 1 M, berdasarkan perbandingan *solid/solvent* (w/v) 1:15. Pada awal proses pencampuran, terjadi reaksi yang cukup signifikan. Selanjutnya terbentuk banyak buih dan gelembung-gelembung udara dengan volume yang cukup besar (sekitar 500 ml) memenuhi erlenmeyer seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2, dan hal ini berlangsung selama ± 5 menit. Hal ini disebabkan oleh terbentuknya gas-gas CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O di permukaan larutan berdasarkan reaksi demineralisasi yang ditunjukkan oleh Persamaan (4.1) dan (4.2) berikut.



Beberapa waktu kemudian, buih menghilang dan larutan berubah menjadi berwarna kuning keruh. Larutan campuran dibiarkan beberapa saat agar pori-pori cangkang terbuka, sehingga garam-garam mineral akan lebih mudah larut. Tahap demineralisasi ini dimulai ketika temperatur larutan telah stabil pada ± 60°C. Kecepatan pengadukan yang digunakan adalah 400 rpm.



**Gambar 4.2** Tahap Demineralisasi Cangkang Rajungan dengan HCl 1 M.

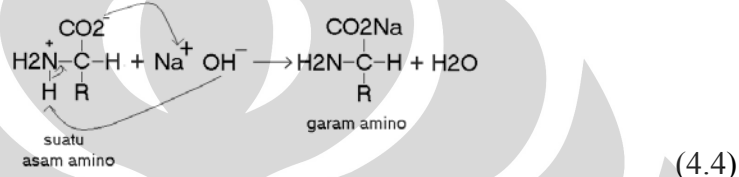
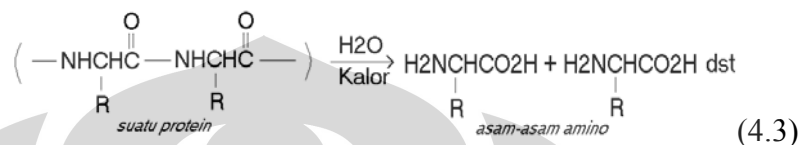
Setelah 1 jam, maka *crude* kitin dicuci dengan air distilasi untuk menghilangkan sisa HCl yang masih menempel pada *crude* kitin. Hal ini sangat penting agar kitin tidak rusak ketika akan direaksikan dengan NaOH pada tahap deproteinasi, yang diakibatkan oleh perubahan pH yang cukup drastis (Komariah, 2006). Selanjutnya dilakukan proses penyaringan menggunakan corong dan kertas saring untuk memperoleh *crude* kitin, untuk kemudian dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada temperatur  $110^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.2 Tahap Deproteinasi

*Crude* kitin yang telah dihilangkan kandungannya, selanjutnya dilakukan proses deproteinasi yang merupakan proses pemutusan ikatan protein dan kitin dengan menggunakan basa kuat. Deproteinasi sangat penting karena tahapan ini akan menentukan kualitas kitin selama proses penyimpanan. Kitin yang masih mengandung banyak protein akan cenderung mengalami kerusakan selama masa penyimpanan (Srijanto, 2003). Berdasarkan kondisi optimum proses deproteinasi dari peneliti sebelumnya, maka proses deproteinasi dilakukan menggunakan larutan NaOH 1 M dan waktu reaksi selama 2 jam (Dewi, 2006). Dari kondisi ini diharapkan *crude* kitin yang dihasilkan akan memiliki kandungan protein sekitar 6,77%, atau berada pada rentang 5-8% yang dianggap telah memenuhi spesifikasi teknis (Srijanto, 2003).

Pada tahap deproteinasi, *crude* kitin hasil dari tahapan demineralisasi dicampurkan dengan 500 ml NaOH 1 M dengan perbandingan *solid/solvent* (w/v) 1:10. Ketika proses pencampuran terjadi, terbentuk sedikit gelembung di permukaan larutan. Sementara itu larutan menjadi agak mengental dan berwarna

kemerahan. Larutan yang agak mengental tersebut mengindikasikan adanya kandungan protein dari dalam *crude* kitin yang terlepas dan berikatan dengan ion  $\text{Na}^+$  dalam larutan, membentuk natrium proteinat. Pada saat deproteinasi, ujung rantai protein (poliamida) yang bermuatan negatif akan bereaksi dengan basa ( $\text{NaOH}$ ) membentuk garam amino (Rochima, 2003). Persamaan 4.3 dan 4.4 menunjukkan reaksi kimia yang terjadi pada tahap deproteinasi :



Proses deproteinasi berlangsung selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Proses pencucian dan penyaringan dilakukan setelah tahap deproteinasi selesai, yang dilanjutkan dengan pengeringan *crude* kitin dalam oven pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

#### 4.1.3 Tahap Depigmentasi

Tahap ketiga dalam proses preparasi kitosan adalah tahap depigmentasi. Tahapan ini bertujuan untuk penghilangan warna (pigmen) yang terkandung dalam *crude* kitin, yaitu *red-orange astaxanthin*, suatu jenis karotenoid. Menurut Broussignac (1996), larutan yang digunakan untuk proses depigmentasi harus merupakan larutan yang tidak akan mempengaruhi sifat fisikokimia dan karakteristik fungsional kitin dan kitosan hasil. Untuk proses ini, digunakan larutan natrium hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) dengan konsentrasi 0,315% (Dewi, 2006). Proses pelarutan *crude* kitin dalam  $\text{NaOCl}$  berlangsung selama 10 menit. Gambar 4.3 menunjukkan proses depigmentasi *crude* kitin.



**Gambar 4.3** Tahap Depigmentasi *Crude* Kitin

Selanjutnya, *crude* kitin dicuci kembali hingga bersih dari larutan NaOCl dan dilakukan penyaringan. Kemudian *crude* kitin dilarutkan dengan aseton untuk melengkapi proses depigmentasi. *Crude* kitin yang dihasilkan dari proses depigmentasi berwarna krem muda yang menandakan bahwa sebagian besar kandungan pigmen *red-orange astaxanthin* telah terlarut ke dalam larutan NaOCl ataupun aseton. Sebelum memasuki tahap deasetilasi, maka *crude* kitin kembali dicuci hingga bersih, disaring, dan dikeringkan dalam oven selama 5 menit pada suhu  $112^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.4 Tahap Deasetilasi

Tahap deasetilasi merupakan tahapan transformasi kitin menjadi kitosan dengan melarutkan *crude* kitin pada larutan NaOH pekat 50%. Pemilihan konsentrasi NaOH 50% disebabkan oleh pada kondisi tersebut reaksi hidrolisis amida dan pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen berlangsung efektif. *Crude* kitin dari hasil demineralisasi, deproteinasi, dan depigmentasi, direaksikan selama 45 menit pada temperatur  $\pm 110^{\circ}\text{C}$  dan kecepatan pengadukan 400 rpm. Penggunaan suhu tinggi dikarenakan kitin memiliki struktur sel yang tebal dan tingginya ikatan hidrogen di antara atom nitrogen dan gugus karboksil (Dewi, 2006). Berdasarkan kondisi optimum dari penelitian sebelumnya, maka kitosan yang dihasilkan harus memiliki derajat deasetilasi  $\pm 52\%$ . Pada tahap ini, gugus asetil yang dimiliki kitin akan bereaksi dengan atom nitrogen untuk membentuk gugus amina. Gugus amina ini yang nantinya akan sangat berperan penting dalam proses pengikatan ion logam nikel pada adsorpsi. Gambar 4.4 menunjukkan fenomena yang terjadi selama proses deasetilasi.



**Gambar 4.4** Tahap Deasetilasi Kitin menjadi Kitosan dengan NaOH 50%

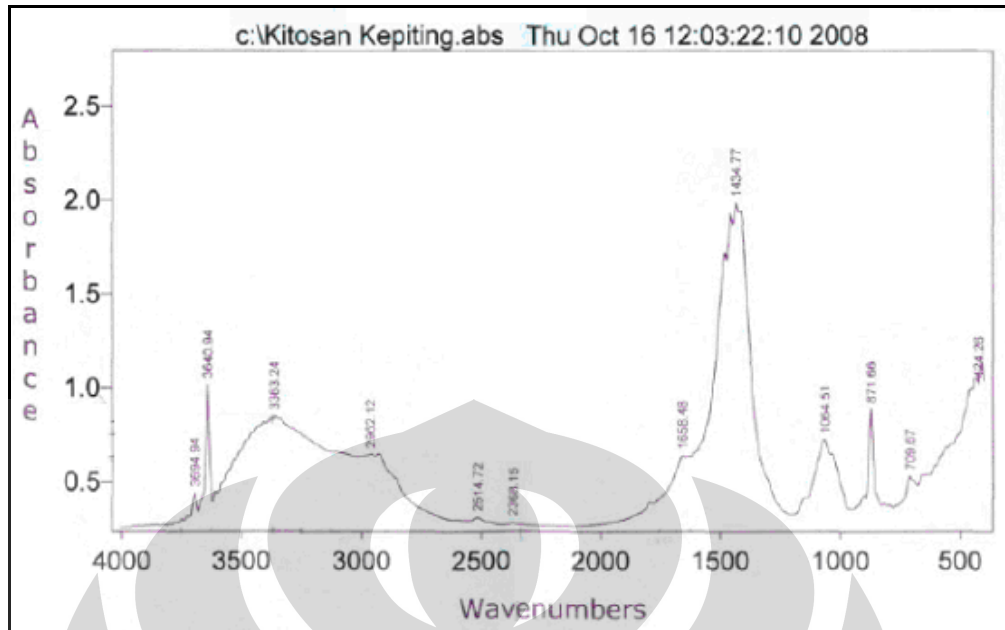
Dari gambar di atas terlihat bahwa proses deasetilasi menghasilkan larutan yang sangat keruh. Kekeruhan tersebut disebabkan oleh terbentuknya natrium asetat dalam larutan berdasarkan reaksi pada Persamaan (4.5). Pada awalnya terjadi reaksi adisi, dimana gugus  $\text{OH}^-$  masuk ke dalam gugus  $\text{NHCOCH}_3$  pada kitin. Kemudian terjadi eliminasi gugus  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sehingga menghasilkan suatu amina, yaitu kitosan (Djaeni, 2003).



Setelah proses deasetilasi, maka perlu diketahui kualitas kitosan yang dihasilkan dengan menghitung derajat deasetilasinya menggunakan spektrum infra merah.

#### 4.1.5 Karakterisasi Produk Kitosan

Kitosan yang telah selesai dipreparasi, selanjutnya akan diuji derajat deasetilasinya untuk memastikan apakah kitosan yang dihasilkan telah memenuhi spesifikasi (derajat deasetilasi  $> 50\%$ ) atau belum. Pengujian kitosan dilakukan dengan metode *FTIR (Fourier Transform Infra Red)*. Gambar 4.5 menunjukkan grafik absorbansi kitosan dengan spektrum infra merah.



**Gambar 4.5** Grafik FTIR Kitosan

Berdasarkan grafik di atas, maka dapat dihitung derajat deasetilasi kitosan dengan menggunakan Persamaan (4.6) berikut :

$$DD = 100 - \left[ \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \left( \frac{100}{1,33} \right) \right] \quad (4.6)$$

dimana :

$A_{1655}$  = absorbansi pada panjang gelombang 1655. Pada panjang gelombang ini menunjukkan kandungan ikatan amina untuk perhitungan kandungan gugus n-asetil.

$A_{3450}$  = absorbansi pada panjang gelombang 3450. Pada panjang gelombang ini menunjukkan ikatan hidrosil sebagai faktor koreksi untuk sampel ketebalan film dari kitosan tersebut.

Faktor 1,33 = nilai dari  $A_{1655}/A_{3450}$  untuk kitosan yang terdeasetilasi sempurna.

Berdasarkan perhitungan dengan persamaan di atas, maka diperoleh derajat deasetilasi untuk kitosan pada penelitian ini adalah 50,2%. Meski kitosan yang umumnya beredar di pasaran memiliki derajat deasetilasi 70-90% (Rochima dkk, 2004), namun kitosan yang dihasilkan dari penelitian ini telah memenuhi spesifikasi derajat deasetilasi minimum karena lebih besar dari 50%. Selain dengan metode FTIR, maka kitosan juga dikarakterisasi dengan uji SEM untuk

mengetahui diameter pori kitosan. Hasil uji SEM menunjukkan bahwa kitosan hasil penelitian memiliki distribusi diameter pori antara 1 hingga 10  $\mu\text{m}$ .

## 4.2 ADSORPSI NIKEL OLEH KITOSAN

Proses adsorpsi merupakan proses dimana gas atau *liquid* terakumulasi di permukaan adsorben dan membentuk lapisan molekular (adsorbat). Seperti telah dijelaskan di bab sebelumnya, bahwa adsorpsi logam dipengaruhi oleh beberapa variabel penting, seperti pH, perbandingan *solid/liquid*, waktu kontak, dan konsentrasi logam. Pada bagian ini, akan dibahas mengenai kinerja kitosan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam nikel dari larutan  $\text{NiSO}_4$ .

### 4.2.1 Pengaruh pH

Derajat keasaman atau pH larutan merupakan salah satu faktor penting yang menentukan kinerja adsorben dalam proses adsorpsi. Nilai pH yang terlalu rendah atau terlalu tinggi akan membuat kitosan tidak mampu bekerja optimum (Guibal, dkk, 1999). Oleh karena itu, faktor pH perlu diuji dan dicari kondisi optimumnya agar diperoleh kondisi dimana kitosan dapat mengikat logam nikel yang lebih banyak dan menghasilkan persentase adsorpsi yang terbesar.

Pada tahapan adsorpsi dengan pengujian pH larutan  $\text{NiSO}_4$ , maka nilai pH divariasikan antara 2 sampai 6. Pada rentang tersebut (kondisi asam) beberapa jenis adsorben, termasuk kitosan, akan mampu mengadsorpsi logam secara optimum. Pada kondisi pH rendah, semakin banyak jumlah ion  $\text{H}^+$  yang terkandung dalam larutan yang menyebabkan kitosan dapat terprotonasi. Sedangkan pada kondisi pH yang lebih tinggi, maka semakin banyak ion-ion  $\text{OH}^-$  yang justru dapat mengakibatkan terbentuknya presipitan yang dapat menurunkan kinerja adsorben. Sementara itu, beberapa variabel yang dijaga tetap adalah konsentrasi nikel dalam larutan, perbandingan *solid/liquid*, kecepatan pengadukan, temperatur adsorpsi, dan waktu kontak.

Larutan yang digunakan dalam proses adsorpsi adalah larutan  $\text{NiSO}_4$  dengan konsentrasi 40 ppm yang dibuat dari proses pelarutan kristal  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan air distilasi. Gambar 4.6 menunjukkan padatan kristal  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yang digunakan dalam penelitian ini. Larutan  $\text{NiSO}_4$  yang dihasilkan berwarna hijau



muda jernih seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Kemudian, kitosan hasil preparasi dari tahapan sebelumnya dicampurkan dengan larutan  $\text{NiSO}_4$  dengan perbandingan *solid/liquid* 1:100. Untuk mempercepat proses adsorpsi, maka dilakukan proses pengadukan dengan kecepatan 200 rpm yang berlangsung selama 60 menit pada kondisi temperatur ruang.



**Gambar 4.6** Padatan Kristal  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



**Gambar 4.7** Larutan  $\text{NiSO}_4$  Sebelum Digunakan untuk Proses Adsorpsi

Setelah proses adsorpsi selesai, larutan disaring menggunakan kertas saring hingga diperoleh larutan yang lebih jernih. Hasil penyaringan menunjukkan kondisi yang berbeda dari sebelum proses adsorpsi, baik itu kondisi kitosan maupun kondisi larutan. Kitosan yang awalnya berwarna putih kekuningan, maka setelah adsorpsi berubah menjadi kehijauan yang menandakan kitosan tersebut telah mengadsorpsi dari ion logam nikel dari larutan  $\text{NiSO}_4$ . Gambar 4.8 menunjukkan kondisi kitosan setelah proses adsorpsi.

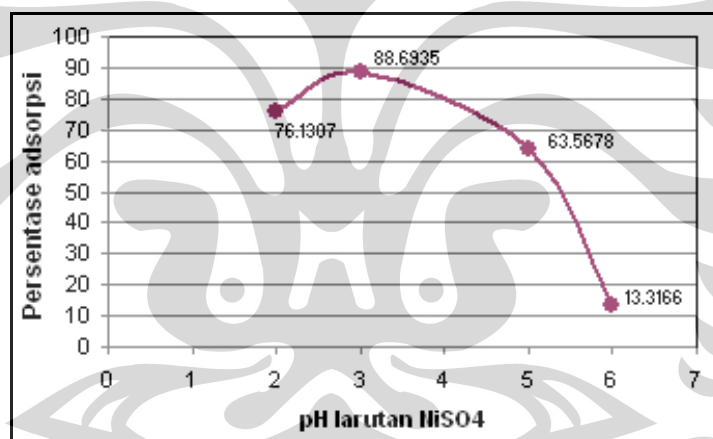


**Gambar 4.8** Kitosan yang Berubah Warna menjadi Kehijauan setelah Proses Adsorpsi Nikel.

Sementara itu, kondisi larutan hasil adsorpsi yang sebelumnya berwarna hijau terang, setelah adsorpsi menjadi sangat bening atau hampir tidak berwarna sama sekali. Sekilas, kondisi ini mengindikasikan bahwa kandungan logam nikel yang sebelumnya ada dalam larutan, telah teradsorpsi oleh kitosan. Untuk memastikannya, maka larutan kemudian diuji dengan metode AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) untuk mengetahui konsentrasi akhir nikel dalam larutan. Hasil pengujian dengan metode AAS menunjukkan grafik seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.1 dan Gambar 4.9 di bawah ini.

**Tabel 4.1** Hasil dari Optimasi pH pada Adsorpsi

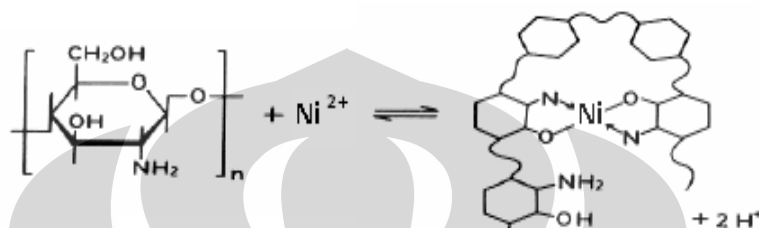
pH larutan	Nikel tersisa (ppm)	% Adsorpsi
2	9,5477	76,1307
3	4,5226	88,6935
5	14,5729	63,5678
6	34,6734	13,3166



**Gambar 4.9** Grafik Hubungan Pengaruh Variasi pH Larutan dengan Persentase Adsorpsi Nikel oleh Kitosan.

Pada pH 2 diperoleh persentase adsorpsi sebesar 76,13%. Nilai persentase adsorpsi yang tidak terlalu besar ini diperkirakan terjadi karena pada kondisi tersebut terlalu banyak ion  $H^+$  dalam larutan. Keberadaan ion  $H^+$  ini menyebabkan gugus amina pada kitosan terprotonasi, dan pada akhirnya mengganggu proses pengikatan ion logam  $Ni^{2+}$ . Sementara itu, persentase adsorpsi cenderung naik ketika pH larutan dinaikkan menjadi 3. Hal ini dikarenakan dengan naiknya pH, maka jumlah ion  $H^+$  dalam larutan pun berkurang yang menyebabkan gugus amina tidak akan terlalu terprotonasi dan dipengaruhi oleh ion  $H^+$  seperti pada pH

sebelumnya. Kondisi ini akan memudahkan gugus amina kitosan untuk memberikan dua elektron bebasnya untuk dapat membentuk ikatan kovalen koordinat dengan ion logam nikel. Selain itu, terjadi juga reaksi pemutusan atom H pada gugus hidroksil, yang menyebabkan O<sup>-</sup> berikatan ionik dengan ion logam nikel (Susilo, 2007). Reaksi pengikatan logam nikel oleh kitosan ditunjukkan oleh Gambar 4.10.



**Gambar 4.10** Reaksi Pengikatan Logam Nikel oleh Kitosan

Pada pH 5, terjadi penurunan persentase adsorpsi menjadi 63,56 %. Hal disebabkan oleh pada kondisi pH yang semakin tinggi, maka semakin banyak juga ion-ion OH<sup>-</sup> dalam larutan. Keberadaan ion OH<sup>-</sup> ini menyebabkan ion Ni<sup>2+</sup> terhidrolisis dan menghasilkan Ni(OH)<sub>2</sub>. Nikel yang tidak lagi berada dalam bentuk ionnya, semakin sulit untuk berikatan dengan gugus amina dan hidroksil pada kitosan. Akan tetapi, Ni(OH)<sub>2</sub> tersebut kemungkinan masih berada dalam fasa cair (bentuk koloid) sehingga masih terlarut dalam NiSO<sub>4</sub> dan tidak ikut tersaring bersama kitosan. Persentase adsorpsi semakin menurun tajam ketika pH dinaikkan kembali menjadi 6, dimana diperoleh persentase adsorpsi sebesar 13,31%. Kecenderungan penurunan kinerja adsorpsi kitosan pada pH yang semakin tinggi kemungkinan disebabkan oleh semakin banyaknya ion Ni<sup>2+</sup> yang terpresipitasi dengan ion-ion OH<sup>-</sup> dalam larutan. Kondisi pH optimum untuk proses adsorpsi ini ditetapkan pada kondisi pH 3, karena pada pH tersebut diperoleh persentase adsorpsi yang terbesar dibandingkan dengan kondisi pH lainnya.

#### 4.2.2 Pengaruh Perbandingan *Solid/Liquid*

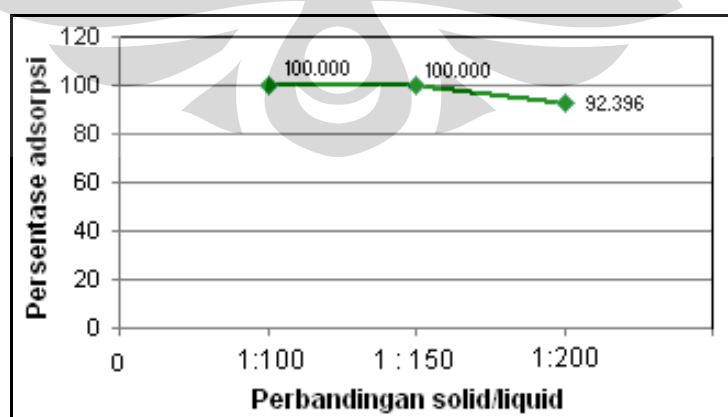
Faktor penting lainnya yang juga mempengaruhi kinerja proses adsorpsi adalah perbandingan massa padatan adsorben dengan volume larutan yang akan diadsorpsi. Rasio yang terlalu besar akan menurunkan kemampuan penyerapan

kitosan. Hal ini disebabkan sedikitnya ruang untuk melarutkan kitosan. Sebaliknya, rasio yang terlalu kecil juga akan menurunkan daya adsorpsi kitosan. Seperti diketahui, bahwa semakin luas permukaan adsorben, maka jumlah adsorbat yang dapat diserap juga akan semakin banyak. Dengan jumlah padatan kitosan yang terlalu sedikit, maka akan mengurangi luas daerah serapan yang berdampak pada bertambahnya waktu penyerapan. Oleh karena itu, pada pengujian tahap adsorpsi dilakukan variasi perbandingan *solid/liquid*, mulai dari 1:100 hingga 1:200.

Pada tahapan ini, konsentrasi awal larutan  $\text{NiSO}_4$  dibuat menjadi 400 ppm. Konsentrasi larutan dibuat menjadi lebih besar dari tahapan sebelumnya agar kandungan nikel dalam larutan menjadi lebih besar dan akan mempermudah proses pengujian larutan dengan AAS setelah adsorpsi. Nilai pH larutan yang digunakan adalah 3, berdasarkan pH optimum yang telah diperoleh dari tahapan sebelumnya. Dengan kecepatan pengadukan 200 rpm dan temperatur ruang, maka proses adsorpsi berlangsung selama 60 menit. Berdasarkan hasil pengujian AAS larutan hasil adsorpsi pada tahap ini, maka diperoleh penurunan persentase adsorpsi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.11 di bawah ini.

**Tabel 4.2** Hasil Optimasi Perbandingan *Solid/liquid* pada Adsorpsi

S/L	Nikel tersisa (ppm)	% Adsorpsi
1:100	0	100
<b>1:150</b>	<b>0</b>	<b>100</b>
1:200	30,4167	92,396



**Gambar 4.11** Grafik Pengaruh Perbandingan *Solid/liquid* pada Adsorpsi Nikel oleh Kitosan.

Dari grafik di atas terlihat bahwa pada adsorpsi dengan perbandingan *solid/liquid* 1:100, persentase adsorpsi telah mencapai 100% yang artinya kitosan berhasil mengadsorpsi semua kandungan logam nikel yang ada dalam larutan. Hal yang sama juga terjadi ketika perbandingan *solid/liquid* dinaikkan menjadi 1:150. Namun, persentase adsorpsi justru menurun menjadi 92,396% ketika perbandingan *solid/liquid* dinaikkan menjadi 1:200. Hal ini disebabkan oleh pada perbandingan *solid/liquid* 1:200, kadar nikel dalam larutan cukup besar sehingga kitosan tidak mampu bekerja secara efektif karena sempitnya ruang yang dimiliki oleh permukaan kitosan untuk mengadsorpsi ion-ion logam nikel tersebut. Dengan kata lain, kandungan nikel yang besar tidak diimbangi dengan kapasitas pori adsorben yang dimiliki oleh kitosan.

Karena kondisi pada saat rasio 1:150 merupakan perbandingan dimana persentase adsorpsi tepat akan turun dari 100%, maka ditetapkan bahwa perbandingan *solid/liquid* yang optimum untuk proses adsorpsi ini adalah 1:150. Meskipun pada rasio 1:100 juga diperoleh persentase adsorpsi 100%, namun rasio 1:150 tetap dipilih sebagai kondisi optimum karena pada kondisi tersebut lebih banyak volume larutan yang dapat diadsorpsi atau dengan kata lain efisiensi adsorpsi menjadi lebih besar. Perbandingan ini akan digunakan untuk tahapan adsorpsi selanjutnya.

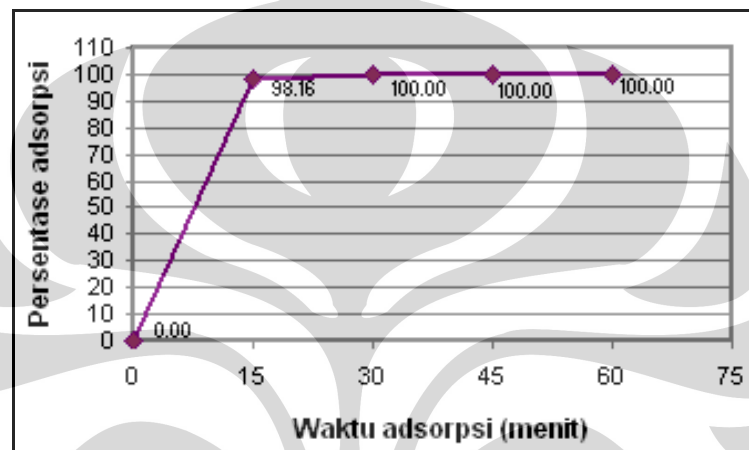
#### **4.2.3 Pengaruh Waktu Kontak**

Variabel lain yang diujikan dalam tahap adsorpsi adalah waktu kontak. Pada prinsipnya, semakin lama waktu kontak maka akan semakin banyak logam yang dapat diadsorpsi oleh kitosan. Waktu kontak divariasikan hingga diperoleh kondisi optimumnya. Kondisi optimum tersebut tercapai pada saat kenaikan jumlah zat yang teradsorpsi tidak lagi signifikan atau konstan seiring dengan bertambahnya waktu kontak. Pada tahapan ini, waktu kontak adsorpsi divariasikan menjadi 15 menit, 30 menit, 45 menit, dan 60 menit. Untuk variasi waktu kontak, maka larutan NiSO<sub>4</sub> dengan konsentrasi awal nikel 400 ppm dan pH 3, dicampurkan dengan kitosan dengan perbandingan *solid/liquid* 1:150 yang merupakan kondisi optimum yang telah diperoleh pada tahapan sebelumnya.

Tabel 4.3 dan Gambar 4.12 menunjukkan pengaruh waktu kontak terhadap persentase adsorpsi.

**Tabel 4.3** Hasil Optimasi Waktu Kontak pada Adsorpsi

Waktu kontak	Nikel tersisa (ppm)	% Adsorpsi
15 menit	8,2432	98,16
<b>30 menit</b>	<b>0,0000</b>	<b>100,00</b>
45 menit	0,0000	100,00
60 menit	0,0000	100,00



**Gambar 4.12** Grafik Hubungan Pengaruh Waktu Kontak terhadap Persentase Adsorpsi

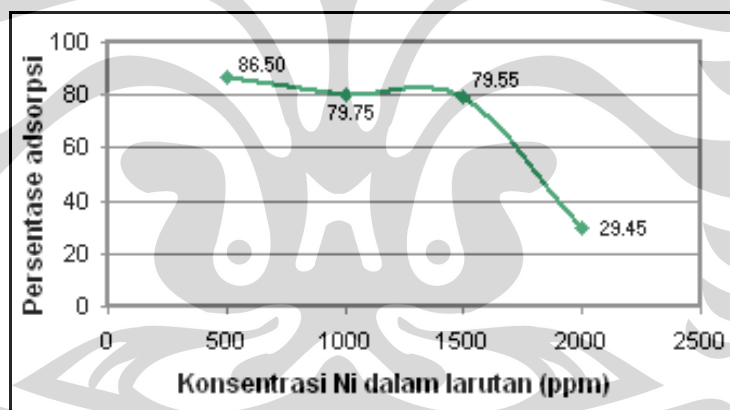
Dari tabel dan gambar di atas, terlihat bahwa kondisi optimum adsorpsi diperoleh pada saat adsorpsi berlangsung selama 30 menit. Pada saat itu, persentase adsorpsi telah mencapai 100%. Pemilihan kondisi ini didasarkan pada perolehan persentase adsorpsi terbesar, namun pada waktu yang paling singkat, guna mendapatkan kondisi operasi adsorpsi yang paling efektif. Pada saat adsorpsi hanya berlangsung selama 15 menit, ternyata persentase adsorpsi yang dihasilkan sudah cukup baik, yakni sekitar 98,16%. Kenaikan persentase adsorpsi dari waktu kontak 15 menit menjadi 30 menit, tidak lagi signifikan dan malah cenderung konstan pada saat waktu kontak menjadi 45 dan 60 menit. Hal ini menggambarkan bahwa pada saat adsorpsi berlangsung selama 45 menit, situs aktif permukaan kitosan telah berada dalam kondisi jenuh oleh ion logam nikel. Oleh karena itu, penambahan waktu kontak adsorpsi tidak akan terlalu mempengaruhi persentase adsorpsi.

#### 4.2.4 Pengaruh Konsentrasi Awal Logam

Variabel terakhir yang ingin dilihat pengaruhnya terhadap persentase adsorpsi adalah konsentrasi awal nikel dalam larutan  $\text{NiSO}_4$ . Pada tahap ini dilakukan variasi konsentrasi nikel dalam larutan dari 500 ppm hingga 2000 ppm. Masing-masing larutan mengalami proses adsorpsi dengan kondisi pH 3, perbandingan *solid/liquid* 1:150, dan waktu kontak selama 30 menit. Tabel 4.4 dan Gambar 4.13 menunjukkan pengaruh konsentrasi awal nikel dalam larutan terhadap persentase adsorpsi

**Tabel 4.4** Hasil Variasi Konsentrasi Awal pada Adsorpsi

Konsentrasi awal nikel (ppm)	Nikel teradsorpsi (ppm)	Nikel tersisa (ppm)	% Adsorpsi
500	432,5153	67,4847	86,50
1000	797,546	202,4540	79,75
1500	1193,2515	306,7485	79,55
2000	588,9571	1411,0429	29,45



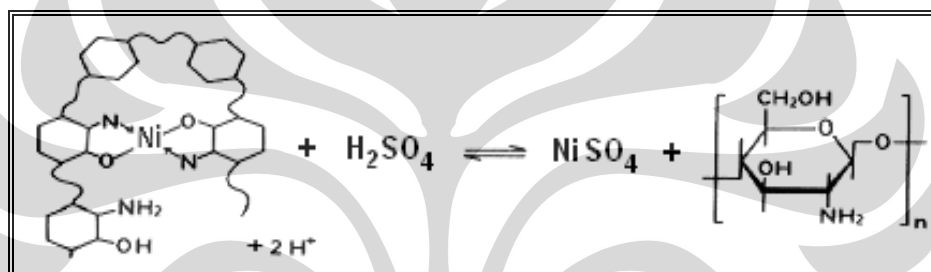
**Gambar 4.13** Grafik Pengaruh Konsentrasi Awal Nikel dalam Larutan terhadap Persentase Adsorpsi.

Gambar 4.13 menunjukkan tren bahwa persentase adsorpsi akan cenderung menurun seiring dengan kenaikan konsentrasi awal nikel dalam larutan. Pada rentang konsentrasi 500 hingga 1500 ppm, terjadi penurunan persentase adsorpsi yang tidak terlalu signifikan, dimana persentase adsorpsi berada dalam rentang 79-87%. Namun ketika konsentrasi nikel dinaikkan menjadi 2000 ppm, maka persentase adsorpsi menurun drastis hingga hanya sebesar 29,45%. Penurunan ini terjadi karena pada konsentrasi tersebut situs aktif yang dimiliki kitosan telah jenuh karena permukaannya telah terisi penuh oleh ion

nikel, serta tidak mampu lagi mengikat ion logam nikel yang kadarnya masih cukup banyak dalam larutan.

### 4.3 PROSES DESORPSI NIKEL

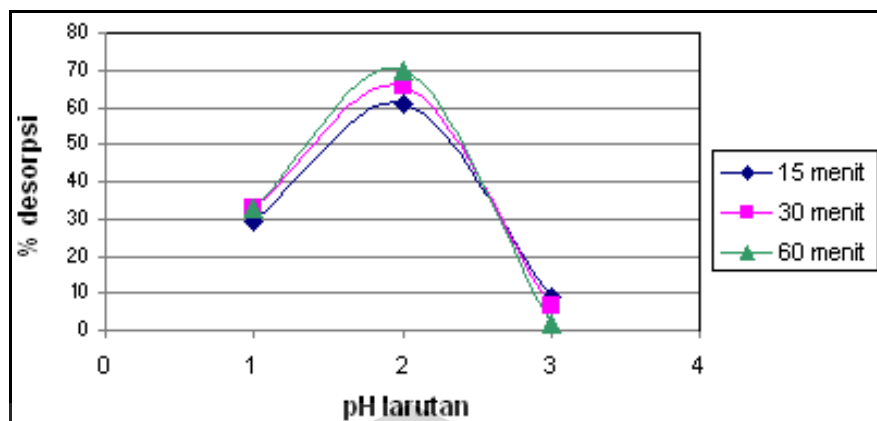
Tahap kedua proses *recovery* logam nikel dalam penelitian ini adalah tahap desorpsi logam. Larutan  $H_2SO_4$  digunakan sebagai *stripping agent*. Pada tahap desorpsi, ion-ion logam nikel yang telah teradsorpsi oleh kitosan akan ditarik kembali agar terlarut serta berikatan dengan ion-ion  $SO_4^{2-}$ . Hal ini dapat terjadi karena ion  $H^+$  dari larutan asam memiliki kemampuan untuk melepaskan ikatan ion logam Ni pada gugus amina (Paramita, 2006). Mekanisme proses desorpsi nikel dengan menggunakan  $H_2SO_4$  ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Mekanisme Reaksi Desorpsi Logam Nikel oleh Kitosan.

Untuk menentukan kondisi optimum proses desorpsi, maka terdapat dua variabel yang dilihat pengaruhnya terhadap persentase desorpsi. Variabel tersebut adalah pH dan waktu desorpsi. Nilai pH larutan  $H_2SO_4$  divariasikan dengan mengubah konsentrasi larutannya. Kitosan hasil proses adsorpsi dari kondisi optimumnya, dicampurkan dengan  $H_2SO_4$  dengan perbandingan *solid/liquid* (w/v) 1:150. Proses adsorpsi berlangsung pada temperatur  $50^{\circ}C$  dan dengan kecepatan pengadukan 200 rpm untuk mempercepat reaksi. Gambar 4.15 menunjukkan hasil desorpsi dengan variasi pH dan waktu.





Gambar 4.15 Grafik Hubungan Persentase Desorpsi dengan Kenaikan pH

Berdasarkan tabel dan gambar di atas, maka terlihat bahwa kondisi optimum proses desorpsi diperoleh pada kondisi pH 2 dan waktu desorpsi selama 30 menit. Pada pH 1, persentase desorpsi cukup rendah yakni hanya berada pada rentang 29-33%. Namun ketika pH larutan dinaikkan menjadi 2, ternyata persentase desorpsi pun meningkat tajam menjadi 60-70%. Kenaikan ini disebabkan oleh adanya ion-ion  $H^+$  dari larutan *stripping agent*  $H_2SO_4$  yang memiliki daya untuk melepaskan ikatan ion logam pada gugus amina dan ion  $O^-$ . Sementara itu, ketika pH larutan dinaikkan menjadi 3, maka persentase desorpsi justru menurun drastis menjadi kurang dari 10%. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya jumlah ion-ion  $H^+$  dalam larutan yang berakibat pada menurunnya daya untuk mendorong terjadinya pelepasan ion logam nikel yang telah berikatan dengan kitosan untuk berikatan dengan ion  $SO_4^{2-}$ .

#### 4.4 PROSES ELECTROWINNING

Proses *electrowinning* merupakan tahapan terakhir dalam proses *recovery* logam nikel dari larutan  $NiSO_4$ . Tujuan dari tahap *electrowinning* adalah untuk memperoleh logam nikel dalam fasa padat. Proses *electrowinning* lebih efektif bila dilakukan setelah proses desorpsi, karena *rich solution* yang digunakan lebih murni (bebas pengotor). Pada tahap ini dilakukan proses pengambilan logam nikel yang terkandung dalam larutan  $NiSO_4$  dengan menggunakan prinsip elektrolisis. Larutan yang digunakan pada proses ini adalah larutan hasil desorpsi pada kondisi optimum dari tahapan sebelumnya. Katoda yang digunakan adalah plat aluminium, sedangkan grafit yang berasal dari baterai bekas digunakan sebagai

anoda. Dasar pemilihan elektroda aluminium adalah karena aluminium tidak menghasilkan pengotor terhadap endapan nikel dan dapat menghasilkan overpotensial hidrogen yang besar pada berbagai kondisi rapat arus. Sedangkan grafit dipilih sebagai anoda karena tidak larut dalam larutan elektrolit, relatif murah, serta ramah lingkungan (Oktobianto, 2007).

Pada tahap ini, variabel yang dilihat pengaruhnya terhadap persentase *electrowinning* adalah rapat arus dan waktu kontak. Kedua variabel ini dilihat pengaruhnya secara simultan. Rapat arus divariasikan pada 50, 100, dan 150 mA/cm<sup>2</sup>. Sedangkan waktu divariasikan pada 30 dan 60 menit. Dengan jarak antar elektroda dibuat tetap 3 cm dan menggunakan temperatur ruang, maka proses *electrowinning* akan terlihat seperti pada Gambar 4.16. Selama proses *electrowinning*, maka larutan NiSO<sub>4</sub> hasil proses desorpsi akan terurai dan terjadi proses ionisasi membentuk ion Ni<sup>2+</sup> dan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



**Gambar 4.16** Proses *Electrowinning* Larutan NiSO<sub>4</sub>

Proses *electrowinning* pada kondisi rapat arus yang berbeda, maka akan menunjukkan fenomena yang berbeda. Pada saat *electrowinning* dialiri arus 150 mA/cm<sup>2</sup>, maka timbul gelembung-gelembung yang cukup besar dan banyak di sekeliling katoda (plat aluminium). Gelembung-gelembung udara ini merupakan gas H<sub>2</sub> sebagai akibat dari reaksi setengah sel yang terjadi pada katoda seperti ditunjukkan pada Persamaan (4.7) dan (4.8) berikut :

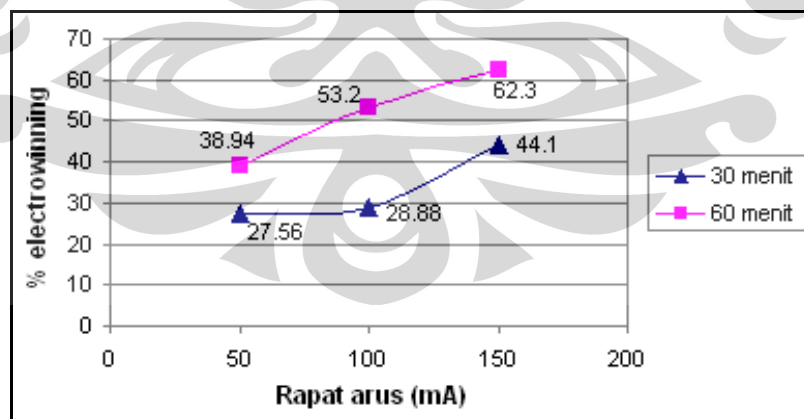


Sementara itu, karena ion  $\text{SO}_4^{2-}$  merupakan ion sisa asam yang mengandung oksigen, maka ion  $\text{SO}_4^{2-}$  tidak akan teroksidasi pada anoda, sehingga yang teroksidasi adalah air sesuai dengan Persamaan (4.9).



Banyaknya jumlah gelembung udara yang terbentuk, diperkirakan disebabkan oleh adanya arus listrik yang cukup besar yang semakin mendorong terjadinya reaksi reduksi pada katoda yang berimbas pada semakin banyak gas  $\text{H}_2$  yang terbentuk. Selain itu, dari persamaan di atas terlihat bahwa nikel memiliki nilai potensial reduksi yang lebih besar daripada air. Hal ini yang menyebabkan ion  $\text{Ni}^{2+}$  akan tereduksi menjadi logam nikel dan mengendap pada katoda aluminium dalam bentuk padatan.

Ketika kedua elektroda dialiri arus sebesar  $50 \text{ mA/cm}^2$ , maka tidak banyak gelembung udara yang terbentuk di sekitar katoda. Penurunan rapat arus tidak hanya berdampak pada gelembung udara yang terbentuk, namun juga berdampak pada jumlah logam nikel yang mengendap pada anoda. Berdasarkan Persamaan (4.4), maka arus listrik yang kecil akan memperlambat terjadinya reaksi reduksi pada katoda serta menghambat pembentukan padatan nikel. Gambar 4.17 dan Tabel 4.5 menunjukkan pengaruh rapat arus terhadap persentase *electrowinning*.



**Gambar 4.17** Grafik Hubungan Kenaikan Rapat Arus dengan Persentase *Electrowinning*.

**Tabel 4.5** Pengaruh Rapat Arus dan Waktu Kontak terhadap Persentase *Electrowinning*.

Rapat arus (mA/cm <sup>2</sup> )	Waktu (menit)	Massa awal katoda (gram)	Massa akhir katoda (gram)	Persentase <i>electrowinning</i> (%)
50	30	2.2298	2.2361	27,563
	60	2.0505	2.0594	38,938
100	30	2.1575	2.1641	28,875
	60	2.1724	2.18	53,2
150	30	2.2408	2.2471	44,1
	60	2.1532	2.1621	62,3

Dari Gambar 4.17 terlihat bahwa pada rapat arus yang semakin besar, maka persentase *electrowinning* juga semakin besar, atau dengan kata lain semakin banyak pula logam nikel yang mengendap di katoda. Arus listrik yang semakin besar yang mengalir dalam larutan, maka akan memberikan gaya yang lebih besar pula untuk mendorong terjadinya pergerakan ion-ion positif logam nikel menuju elektroda negatif aluminium. Semakin lama waktu kontak juga membuat persentase *electrowinning* semakin besar. Hal ini dikarenakan waktu reaksi yang lebih lama akan memberikan waktu yang lebih banyak untuk terjadinya reaksi reduksi, sehingga akan semakin banyak logam nikel yang terdeposit pada katoda.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan pada penelitian serta hasil yang diperoleh, maka dapat disusun beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Kitosan berbahan baku cangkang rajungan yang dipreparasi pada penelitian ini dengan menggunakan kondisi optimum yang telah diperoleh dari penelitian sebelumnya (Dewi, 2006), memiliki derajat deasetilasi sebesar 50,2 %.
2. Kondisi optimum proses adsorpsi logam nikel dari larutan NiSO<sub>4</sub> dengan menggunakan kitosan sebagai adsorben diperoleh pada kondisi pH 3, perbandingan *solid:liquid* (w/v) sebesar 1:150, dan waktu kontak selama 30 menit. Pada kondisi tersebut, dimana konsentrasi nikel sebesar 400 ppm, maka persentase adsorpsi telah mencapai 100 %.
3. Dari persentase adsorpsi yang sangat besar, maka telah terbukti bahwa kitosan berbahan dasar rajungan sangat efektif dalam menyerap logam berat, khususnya nikel.
4. Kenaikan konsentrasi awal logam nikel dalam larutan akan menurunkan persentase adsorpsi kitosan. Penurunan persentase yang paling signifikan terjadi pada saat konsentrasi nikel dalam larutan dinaikkan menjadi 2000 ppm.
5. Kondisi optimum proses desorpsi logam nikel dari kitosan dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai *stripping agent* diperoleh pada saat pH larutan 2 dan waktu desorpsi selama 60 menit. Pada kondisi tersebut, diperoleh persentase desorpsi sebesar 70 %.
6. Kondisi optimum proses *electrowinning* logam nikel dari larutan logam yang mengandung nikel, diperoleh pada kondisi rapat arus 150 mA/cm<sup>2</sup> dan waktu kontak selama 60 menit, dengan persentase *recovery* sebesar 62,3%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Afiatun, Evi dkk. 2004. *Perolehan Kembali Cu dari Limbah Elektroplating dengan Menggunakan Reaktor Unggun Terfluidisasi*. Pasundan : Infomatek Fakultas Teknik Universitas Pasundan.
- Andaka, Ganjar. 2008. *Penurunan Kadar Tembaga pada Limbah Cair Industri Kerajinan Perak dengan Presipitasi Menggunakan Natrium Hidroksida*. Jurnal Teknologi Vol.1 Nomor 2.
- Anonim. 2003. *Antara Tahun 2003 sampai 2014 Ekspor Baja Nirkarat ke Cina Diperkirakan akan Tumbuh Sebesar 4% per Tahun*. <http://www.antam.com>. Diakses 23 Mei 2008.
- \_\_\_\_\_. 2006. *Limbah Udang dan Rajungan : Potensi Devisa 80 Juta Dollar AS Setiap Tahun*. <http://www.lampungpost.com>. Diakses 25 April 2009.
- \_\_\_\_\_. 2006. *Struktur Kimia Kitin*. <http://matzakaria.com/kitosan/struktur2.html>. Diakses 15 Feb 2008.
- \_\_\_\_\_. 2007. *Chitosan*. [www.en.wikipedia.org/chitosan](http://www.en.wikipedia.org/chitosan). Diakses 15 Feb 2008.
- \_\_\_\_\_. 2007. *Nickel*. <http://www.en.wikipedia.org/nickel>. Diakses 5 Mei 2008.
- \_\_\_\_\_. 2008. *Adsorption*. [www.en.wikipedia.org/wiki/adsorption](http://www.en.wikipedia.org/wiki/adsorption). Diakses 14 Maret 2008.
- \_\_\_\_\_. 2008. *Metanol*. <http://www.id.wikipedia.org/wiki/Metanol>. Diakses 17 Mei 2008.
- \_\_\_\_\_. 2008. *Metode Adsorpsi/Ekstraksi Larutan*. <http://www.menlh.go.id>. Diakses 15 Maret 2008.
- \_\_\_\_\_. 2008. [www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm](http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm). Diakses 23 Feb 2008.
- Ariola, Anggia. 2006. Skripsi. Depok : Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.
- Austin, P.R, et.al.1981. *Chitin Solvent and Solubility Parameter*. Dept of Commerce, College of Marine Studies, The Univ. of Delaware. (Zikakis Eds). Acad. Press, Inc.
- Bukhari, Luthfi. 2002. *Ekstraksi Perak daru Limbah Fotografi*. Depok.

- Dewi, Wiwiek Utami. 2006. *Optimasi Sintesis Kitosan dan Studi Awal Pemanfaatannya sebagai Adsorben Logam Cu (II) pada Air Limbah*. Skripsi. Depok : Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.
- Fritz, James S. 1999. *Analytical Solid-Phase Extraction*. New York : Willey-VCH.
- Geankoplis, Christi J. 1995. *Transport Processes and Unit Operations*. London : Prentice-Hall International.
- Gozan, Misri. 2006. *Absorpsi, Leaching, dan Ekstraksi pada Industri Kimia*. Jakarta : UI Press.
- Guibal E, Millot C. 1999. *Personal Communication: Influence of Hydrolysis Mechanism on Molybdate Sorption Isotherm Using Chitosan*. France : Ecole des Mines d'Ales, Laboratoire Genie de l'Environnement. Industriel
- Herminna, D. 2005. *Pengambilan Kembali Logam Nikel dari Limbah NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan Metode Leaching H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan Ekstraksi Cair-cair Menggunakan Cyanex 302*. Skripsi. Depok : Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.
- Hertel, R. F. dkk. 1991. *Nickel Environmental Health Criteria*. Geneva.
- Kaban, Jamaran. 2008. *Modifikasi Kimia dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan*. Medan : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara.
- Kim, Eun-young, dkk. 2005. *Leaching Behavior of Nickel from Waste Multi-layer Ceramic Capacitors*. <http://www.sciencedirect.com>.
- Knorr, D. 1991. *Recovery and Utilization of Chitin and Chitosan in Food Processing Waste Management*. Jurnal. *Food Technology*, Vol 5.
- Marganof. 2003. *Potensi Limbah Udang sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium, dan Tembaga) di Perairan*. <http://rudycet.topcities.com/marganof.htm>. Diakses 5 Mei 2008.
- Mullet, Mark.dkk. 2006. *Removal of Mercury from an Alumina Refinery Aqueous Stream*. <http://www.sciencedirect.com>.

- Nan, Junmin. 2005. *Recovery of Metal Values from a Mixture of Spent Lithium-ion Batteries and Nickel-metal Hydride Batteries*.  
<http://www.sciencedirect.com>.
- Nuzula, Firdausi. 2004. *Adsorpsi  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , dan  $Mg^{2+}$  pada 2-Merkaptobenzimidazol yang Diimobilisasikan pada Silika Gel*.  
[http://puspasca.ugm.ac.id/files/\(2921-H-2004\).pdf](http://puspasca.ugm.ac.id/files/(2921-H-2004).pdf). Diakses 22 Maret 2008.
- Paramita, Dinarti. 2006. Skripsi. Depok : Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.
- Pardoyo. 2004. *Studi Pengaruh Dealuminasi pada Karakteristik Adsorpsi Zeolit Alam terhadap Ion Logam Na(I) dan Cd(II) dalam Medium Air*. Tesis. Yogyakarta : Program Pascasarjana Universitas Gajah Mada.
- Rismana, Eriawan. 2001. *Langsing dan Sehat Lewat Limbah Perikanan*.  
[www.sinarharapan.co.id/iptek/index.html](http://www.sinarharapan.co.id/iptek/index.html). Diakses 17 Mei 2008.
- Ruthven, Douglas. M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Canada : John Willey & Sons.
- Saputra, Rodhie. 2006. *Pemanfaatan Zeolit Sintetis sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri*.
- Setiakurniasih, Yanti. 2007. *Pengaruh Penambahan Sodium Silika terhadap Mekanisme Adsorpsi Logam Tembaga ( $Cu^{2+}$ ) dalam Proses Solidifikasi Lumpur Sidoarjo*. <http://adolfms.multiply.com>. Diakses 5 Juni 2008.
- Soemantojo, Roekmijati W. dkk. 2000. *Presipitas Bertahap Logam Berat Limbah Cair Industri Pelapisan Logam Menggunakan Larutan Kaustik Soda*.  
<http://www.chemeng.ui.ac.id>. Diakses 22 Maret 2008.
- Somorjai, Gabor A. 1994. *Introduction to Surface Chemistry and Catalyst*. New York : Willey.
- Susilo, Prabowo N. 2007. Studi Awal Pemanfaatan Kitosan sebagai Adsorben dalam Pengambilan Kembali Logam Nikel dari Spent Katalis NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Skripsi. Depok : Departemen Teknik Gas dan Petrokimia.
- Vogel, G. 1985. *Analisa Anorganik Kuantitatif Makro dan Semi Mikro*. London.



Widodo, Agus. dkk. 2005. *Potensi Kitosan dari Sisa Udang sebagai Koagulan Logam Berat Limbah Cair Industri Tekstil*. Surabaya : Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh November.

Wuryaningisih dan Hilyati. 2002. *Teknologi Produksi Squalane dari Minyak Ikan Hiu dengan Proses Hidrogenasi*.

<http://www.inovasi.lipi.go.id/hki/paten/view.php>. Diakses 8 April 2008.



## LAMPIRAN 1

### DATA DAN PERHITUNGAN

#### 1.1 Tahap Demineralisasi

Larutan HCl 1 M dibuat dengan pengenceran HCl pekat 18 M dengan air distilasi. Rumus pengenceran yang digunakan :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{1 \text{ M} \times 500 \text{ ml}}{18 \text{ M}} = 27,78 \text{ ml.}$$

Sebanyak 27,78 ml HCl 18 M diencerkan hingga volume larutan 500 ml.

#### 1.2 Tahap Deproteinasi

Larutan NaOH 1 M dibuat dengan pelarutan padatan kristal NaOH dalam air distilasi. Jumlah NaOH yang dibutuhkan adalah berdasarkan perhitungan berikut :

$$\text{mol NaOH} = M \times V = 1 \text{ M} \times 0,5 \text{ L} = 0,5 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{gr NaOH} &= \text{mol NaOH} \times \text{Mr NaOH} \\ &= 0,5 \text{ mol} \times 40 \text{ gram/gmol} \end{aligned}$$

$$\text{gr NaOH} = 20 \text{ gram.}$$

#### 1.3 Tahap Depigmentasi

Proses pengenceran larutan NaOCl 10% diawali dengan perhitungan masing-masing konsentrasi awal dan akhir larutan NaOCl dengan persamaan berikut :

$$M = \frac{\rho \times 10 \times \%}{Mr}$$

$$M_{10\%} = \frac{(1,07)(10)(10)}{(74,4)} = 1,438 \text{ M}$$

$$M_{0,315\%} = \frac{(1,07)(10)(0,315)}{(74,4)} = 0,0453 \text{ M}$$

Rumus pengenceran :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{0,0453 \text{ M} \times 1000 \text{ ml}}{1,438 \text{ M}} = 31,5 \text{ ml.}$$

Sebanyak 31,5 ml NaOCl 10% diencerkan hingga volume larutan 1000 ml.

## 1.4 Tahap Deasetilasi

Persamaan untuk menghitung derajat deasetilasi kitosan :

$$DD = 100 - \left[ \left( \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \left( \frac{100}{1,33} \right) \right]$$

Dari Gambar 4.5, diperoleh :

$$A_{1655} = 0,58$$

$$A_{3450} = 0,85$$

$$\text{Maka : } DD = 100 - \left[ \left( \frac{0,58}{0,85} \right) \times \left( \frac{100}{1,33} \right) \right] = 50,2\%$$

## 1.5 Adsorpsi

### 1.5.1 Pembuatan Larutan Induk NiSO<sub>4</sub>

Berikut ini merupakan perhitungan pembuatan larutan NiSO<sub>4</sub> dengan konsentrasi nikel 1000 ppm sebanyak 1000 ml.

$$\text{Ni} = \frac{1000}{10^6} = \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ gr}} = \frac{1 \text{ gr}}{1000 \text{ ml}}$$

$$\text{mol Ni} = \frac{\text{gr}}{\text{Mr}} = \frac{1 \text{ gr}}{58,69 \text{ gr/gmol}} = 0,01703 \text{ mol}$$

$$\text{mol Ni} = \text{mol NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,01703 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{gr NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \text{Mr NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,01703 \text{ mol} \times 262,75 \text{ gram/gmol} \end{aligned}$$

$$\text{gr NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4,4746 \text{ gram.}$$

Sebanyak 4,4746 gram NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O dilarutkan dengan air distilasi hingga volume larutan 1000 ml.

### 1.5.2 Pembuatan Larutan NiSO<sub>4</sub> 40 ppm

Karena sebelumnya telah dipersiapkan larutan induk NiSO<sub>4</sub> dengan konsentrasi 1000 ppm, maka selanjutnya akan dilakukan pengenceran hingga diperoleh konsentrasi 40 ppm. Perhitungannya adalah sebagai berikut :

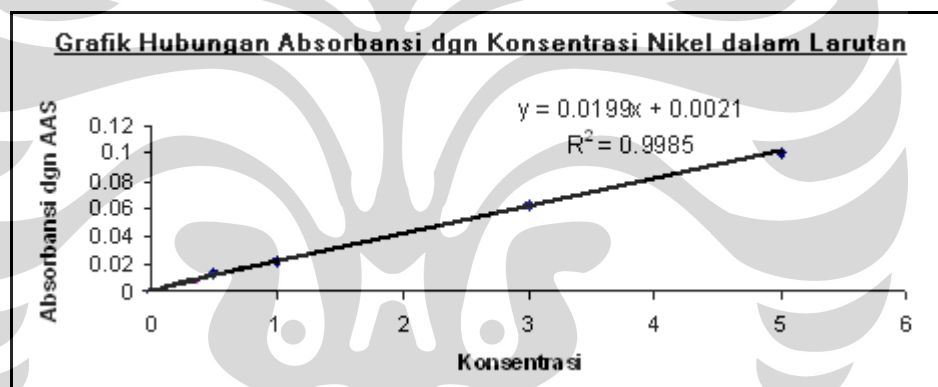
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{40 \text{ ppm} \times 50 \text{ ml}}{1000 \text{ ppm}} = 2 \text{ ml.}$$

Sebanyak 2 ml larutan NiSO<sub>4</sub> 1000 ppm diencerkan hingga volume larutan 50 ml.

### 1.5.3 Pengaruh Variasi pH untuk Adsorpsi

Larutan hasil adsorpsi dengan variasi pH dilakukan pengujian dengan metode AAS. Sebelum dilakukan pengujian, maka terlebih dahulu mesin alat AAS dikalibrasi dengan larutan standar Ni (II). Berikut ini merupakan tabel dan kurva kalibrasi larutan standar Ni (II).

Std (ppm)	Abs
0	0
0,5	0,014
1	0,022
3	0,063
5	0,101



Dari persamaan garis yang diperoleh, maka larutan hasil adsorpsi dengan variasi pH juga diuji dan nilai absorbansinya disubstitusikan ke persamaan garis tersebut,

pH	Abs	Konsentrasi	Volume larutan (ml)	Faktor Pengenceran	Kadar ppm	% Adsorpsi
2	0,004	0,0955	50	100	9,5477	76,1307
3	0,003	0,0452	50	100	4,5226	88,6935
5	0,005	0,1457	50	100	14,5729	63,5678
6	0,009	0,3467	50	100	34,6734	13,3166

Persentase adsorpsi dihitung dengan persamaan :

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{\text{ppm awal} - \text{ppm akhir}}{\text{ppm awal}}$$

$$\text{Contoh perhitungan : \% adsorpsi} = \frac{40 \text{ ppm} - 9,5477 \text{ ppm}}{40 \text{ ppm}} = 76,1307 \%$$

#### 1.5.4 Pembuatan Larutan NiSO<sub>4</sub> 400 ppm

Pengenceran larutan induk menjadi 400 ppm dilakukan berdasarkan perhitungan berikut :

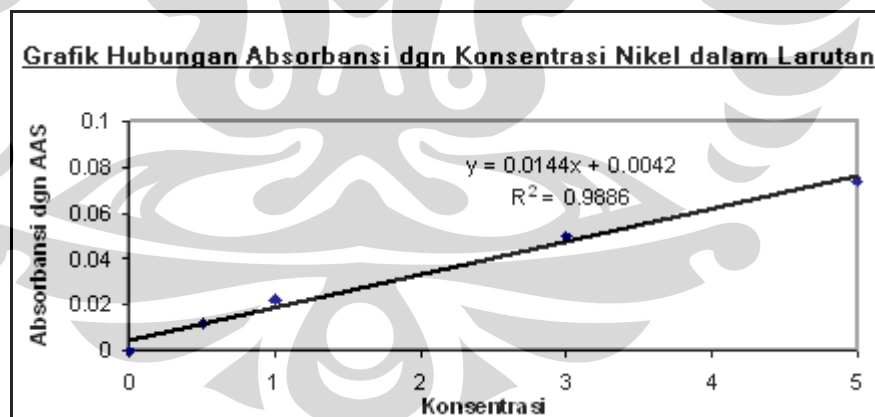
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{400 \text{ ppm} \times 240 \text{ ml}}{1000 \text{ ppm}} = 96 \text{ ml.}$$

Maka, sebanyak 96 ml larutan NiSO<sub>4</sub> 1000 ppm diencerkan hingga volume larutan 240 ml.

#### 1.5.5 Perhitungan Variasi Perbandingan *Solid/liquid* untuk Adsorpsi

Berikut ini merupakan tabel dan kurva kalibrasi larutan standar Ni (II),

Std (ppm)	Abs
0	0
0,5	0,012
1	0,022
3	0,05
5	0,074



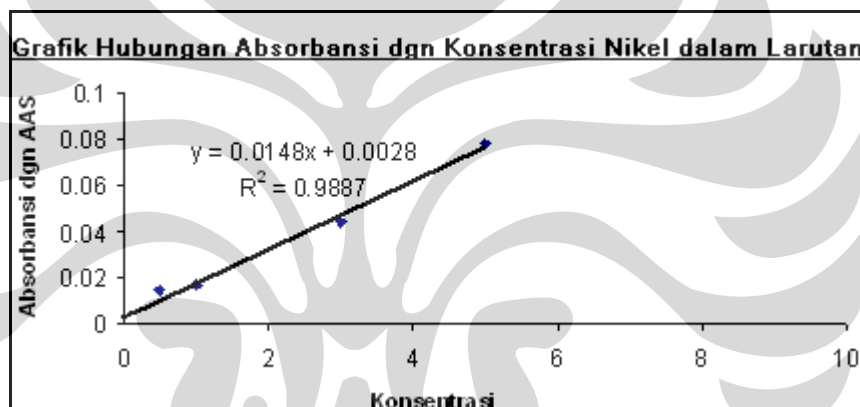
Dari persamaan garis yang diperoleh, maka larutan hasil adsorpsi dengan variasi perbandingan *solid/liquid* juga diuji dan nilai absorbansinya disubstitusikan ke persamaan garis tersebut :

S/L	Abs	Konsentrasi	Volume larutan (ml)	Faktor Pengenceran	Kadar ppm	% Adsorpsi
1:100	0	0	50	10	0	100
1:150	0	0	75	10	0	100
1:200	0,048	3,0417	100	10	30,4167	92,396

### 1.5.6 Pengaruh Waktu Kontak untuk Adsorpsi

Berikut ini merupakan tabel dan kurva kalibrasi larutan standar Ni (II) :

Std (ppm)	Abs
0	0
0,5	0,015
1	0,017
3	0,044
5	0,078



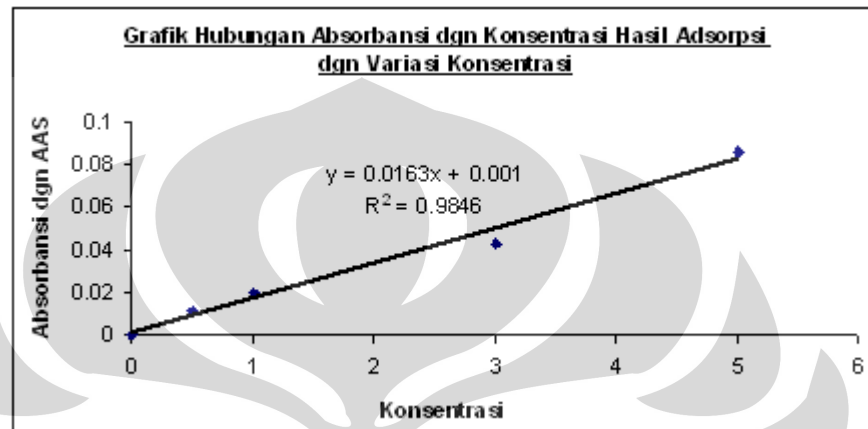
Dari persamaan garis yang diperoleh, maka larutan hasil adsorpsi dengan variasi waktu kontak juga diuji dan nilai absorbansinya disubstitusikan ke persamaan garis tersebut :

Waktu	Abs	Konsentrasi	Volume larutan (ml)	Faktor Pengenceran	Kadar ppm	% Adsorpsi
15 menit	0,015	0,8243	75	10	8,2432	98,16
30 menit	0	0	75	10	0,0000	100,00
45 menit	0	0	75	10	0,0000	100,00
60 menit	0	0	75	10	0,0000	100,00

### 1.5.7 Pengaruh Konsentrasi Awal Logam untuk Adsorpsi

Berikut ini merupakan tabel dan kurva kalibrasi larutan standar Ni (II) :

Std (ppm)	Abs
0	0
0,5	0,011
1	0,02
3	0,043
5	0,086



Dari persamaan garis yang diperoleh, maka larutan hasil adsorpsi dengan variasi konsentrasi awal logam diuji dan nilai absorbansinya disubstitusikan ke persamaan garis tersebut.

ppm	Abs	Konsentrasi	Kadar ppm (ugram/g)	Kadar %	% adsorpsi	Kadar yg teradsorpsi
500	0.012	0.6748	67.4847	0.006748	86.50	432.5153
1000	0.034	2.0245	202.4540	0.020245	79.75	797.5460
1500	0.006	0.3067	306.7485	0.030675	79.55	1193.2515
2000	0.024	1.4110	1411.0429	0.141104	29.45	588.9571

## 1.6 Tahap Desorpsi

Untuk proses desorpsi, maka terlebih dahulu dibuat larutan adsorpsi sesuai dengan kondisi optimum yang telah diperoleh. Larutan hasil adsorpsi kemudian diuji untuk mengetahui kadar Ni yang tersisa dalam larutan. Terdapat 3 buah larutan dengan volume masing-masing 75 ml. Hasil absorbansi ketiga larutan dapat dilihat pada tabel berikut :

Larutan	Abs	Konsentrasi	Fak. Pengenceran	Kadar tersisa (ppm)	Kadar yang teradsorp (ppm)
1	0.008	0.6250	1000	625	875
2	0.014	1.1250	1000	1125	375
3	0.010	0.7917	1000	791.6667	708

- ◆ Kitosan dari proses adsorpsi larutan 1 digunakan untuk desorpsi pada kondisi pH = 1.
- ◆ Kitosan dari proses adsorpsi larutan 2 digunakan untuk desorpsi pada kondisi pH = 2.
- ◆ Kitosan dari proses adsorpsi larutan 3 digunakan untuk desorpsi pada kondisi pH = 3.

#### **Desorpsi pada pH = 1**

- ◆ Digunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan konsentrasi 0.061688 M (nilai ini diperoleh dari pengenceran H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M dimana selama pengenceran dilakukan pengukuran pH hingga diperoleh pH = ± 1).

#### **Desorpsi pada pH = 2**

- ◆ Digunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan konsentrasi 0.05 M (nilai ini diperoleh dari pengenceran H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M dimana selama pengenceran dilakukan pengukuran pH hingga diperoleh pH = ± 2).

#### **Desorpsi pada pH = 3**

- ◆ Digunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan konsentrasi 0.01875 M (nilai ini diperoleh dari pengenceran H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M dimana selama pengenceran dilakukan pengukuran pH hingga diperoleh pH = ± 3).

Proses desorpsi dilakukan dengan memvariasikan variabel pH dan waktu desorpsi. Variabel yang dijaga tetap adalah :

- ◆ Temperatur operasi = ± 50<sup>0</sup>C.
- ◆ Kecepatan pengadukan = 200 rpm.
- ◆ Perbandingan solid/liquid = 1 : 150.



pH	Waktu (menit)	Abs	Konsentrasi	Fak. Pengenceran	Kadar (ppm)	% desorpsi
1	15	0.031	2.5417	100	254.1667	29.0476
	30	0.035	2.8750	100	287.5000	32.8571
	60	0.035	2.8750	100	287.5000	32.8571
2	15	0.028	2.2917	100	229.1667	61.1111
	30	0.03	2.4583	100	245.8333	65.5556
	60	0.032	2.6250	100	262.5000	70.0000
3	15	0.008	0.6250	100	62.5000	8.8235
	30	0.006	0.4583	100	45.8333	6.4706
	60	0.002	0.1250	100	12.5000	1.7647

### 1.7 Tahap *electrowinning*

Untuk proses *electrowinning*, maka terlebih dahulu dibuat larutan adsorpsi (dengan kondisi optimum yang telah diperoleh dari tahap sebelumnya), diikuti dengan proses desorpsi kitosan (juga dengan kondisi optimum) menggunakan asam sulfat.

- ◆ Konsentrasi awal larutan  $\text{NiSO}_4 = 1500$  ppm

Larutan ini kemudian digunakan untuk proses adsorpsi dengan kondisi optimum. Hasil pengujian AAS menunjukkan bahwa larutan hasil adsorpsi mengandung konsentrasi nikel 625,8503 ppm, dengan persentase adsorpsi sebesar 58,28% (kitosan menyerap nikel sebanyak 874,15 ppm).

- ◆ Larutan awal  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untuk desorpsi memiliki pH = 2.

Larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ini kemudian digunakan untuk proses desorpsi kitosan untuk melepaskan kembali nikel yang telah teradsorpsi. Hasil pengujian AAS menunjukkan bahwa larutan  $\text{NiSO}_4$  hasil desorpsi mengandung konsentrasi nikel 285,714 ppm, dengan persentase desorpsi sebesar 32,68%.

- ◆ Larutan hasil desorpsi kemudian digunakan untuk proses *electrowinning* dengan variasi waktu dan rapat arus.

Sampel	Arus (mA)	Waktu (menit)	Berat awal (gr)	Berat akhir (gr)	Nikel yang terambil (gr)	% electrowinning
1	50	30	2.2298	2.2361	0.0063	27.5625
2	50	60	2.0505	2.0594	0.0089	38.9375
3	100	30	2.1575	2.1641	0.0066	28.875
4	100	60	2.1724	2.18	0.0076	53.2
5	150	30	2.2408	2.2471	0.0063	44.1
6	150	60	2.1532	2.1621	0.0089	62.3

