



UNIVERSITAS INDONESIA

**OPTIMASI METODE PENGAMBILAN KEMBALI LOGAM
NIKEL DARI *SPENT CATALYST* NiO/Al₂O₃
MENGUNAKAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN
SEBAGAI ADSORBEN**

SKRIPSI

AMERIA EVIANY

0405060091

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



UNIVERSITAS INDONESIA

**OPTIMASI METODE PENGAMBILAN KEMBALI LOGAM
NIKEL DARI *SPENT CATALYST* NiO/Al₂O₃
MENGUNAKAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN
SEBAGAI ADSORBEN**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana

AMERIA EVIANY

0405060091

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 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 : Ameria Eviany
NPM : 0405060091
Tanda Tangan :
Tanggal : 5 Januari 2009



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Ameria Eviany
NPM : 0405060091
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Optimasi Metode Pengambilan Kembali Logam
Nikel
dari *Spent Catalyst* NiO/Al₂O₃ Menggunakan
Kitosan dari Cangkang Rajungan Sebagai Adsorben

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 : Ir. Eva Fathul Karamah, MT (.....)
Penguji : Dr. Ir. Nelson Saksono, MT (.....)

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

Tanggal : 5 Januari 2009

KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur kehadiran Allah SWT karena atas berkat rahmatNya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Skripsi yang berjudul “**OPTIMASI METODE PENGAMBILAN KEMBALI LOGAM NIKEL DARI *SPENT CATALYST* NiO/Al₂O₃ MENGGUNAKAN KITOSAN DARI CANGKANG RAJUNGAN SEBAGAI ADSORBEN**” bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dari *recovery* logam nikel dari *spent catalyst* NiO/Al₂O₃.

Dalam kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Allah SWT yang memberikan kesempatan pada penulis untuk dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik dan tepat pada waktunya.
2. Bapak Widodo selaku Ketua Departemen Teknik Kimia sekaligus pembimbing akademik penulis.
3. Bapak Yuliusman selaku pembimbing skripsi penulis, yang telah membimbing dan meluangkan waktunya untuk memberikan arahan-arahan kepada penulis hingga skripsi dapat terselesaikan dengan baik.
4. Mom and Dad. Thank you for guiding me into this way, giving me big motivation in everything, giving me lessons to face up any case that happen to me.
5. Genius Sister and Greatest Brother ever after : Wina and Fikri.
6. Prof. dr. Abdul Bari Saifuddin, MPH, SpOG (alm). The person who gives me a very big inspirations.
7. Adelina Putri Widyanti, as my research and discussion partner. Always rise up your spirit, girl. Thank you for this great cooperation. Best friends (Ithink, Lila, Ayu, Yendha, Adel) serta seluruh teman-teman GP 2005.
8. Mas Eko, Kang Jajat, Mang Ijal, dan seluruh penghuni departemen Teknik Kimia. Mas Puji dan Arya Marcell yang telah membantu dalam pengujian sampel penelitian penulis.

Semoga semua yang memberikan dukungan dan doa yang diberikan kepada penulis baik yang disebutkan maupun yang tidak mendapatkan balasan pula dari Allah SWT.

Depok, 5 Januari 2009

Penulis,

AMERIA EVIANY



HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Ameria Eviany
NPM : 0405060091
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 Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Optimasi Metode Pengambilan Kembali Logam Nikel dari *Spent Catalyst* NiO/Al₂O₃ Menggunakan Kitosan dari Cangkang Rajungan Sebagai Adsorben.

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 5 Januari 2009
Yang Menyatakan

(Ameria Eviany)

ABSTRAK

Nama : Ameria Eviany
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Optimasi Metode Pengambilan Kembali Logam Nikel dari *Spent Catalyst* NiO/Al₂O₃ Menggunakan Kitosan dari Cangkang Rajungan Sebagai Adsorben

Limbah katalis dari proses *steam reforming* dimana menggunakan katalis berbasis nikel yaitu NiO/Al₂O₃ memiliki kandungan berbahaya karena dapat mencemarkan lingkungan dan juga bersifat karsinogenik. Oleh sebab itu, diperlukan solusi untuk menanggulangi limbah tersebut agar keberadaan kandungan nikel dalam katalis dapat diserap dan dipergunakan kembali dalam bentuk logam murni. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan pengambilan kembali logam nikel dari *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dengan menggunakan kitosan sebagai adsorben.

Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum proses *leaching* diperoleh pada konsentrasi H₂SO₄ 1M, waktu kontak 90 menit dan temperatur 80°C. Optimum dari proses adsorpsi dengan kitosan diperoleh pada pH 4,3, waktu adsorpsi 90 menit, dan perbandingan *solid-liquid* 1:100. Pada desorpsi penggunaan asam H₂SO₄ 1,5 M sebagai *stripping agent* dalam waktu 90 menit mampu mengekstrak logam nikel dari kitosan secara optimum. Kondisi optimum proses *electrowinning* diperoleh pada rapat arus 140,8 mA dalam waktu 90 menit.

Kata kunci: Nikel, Kitosan, *Spent Catalyst* NiO/Al₂O₃, *Leaching*, Adsorpsi, Desorpsi, *Electrowinning*

ABSTRACT

Name : Ameria Eviany
Study Program: Chemical Engineering
Title : Optimization Nickel Recovery Methods from Spent Catalyst
NiO/Al₂O₃ Using Chitosan from Crab's Shells as the Adsorbent

Catalyst wastes from steam reforming process which use catalyst with nickel base, NiO/Al₂O₃, has dangerous contents which are carcinogenic and could pollutes the environment. Thus, the environment needs solutions to overcome the problems which could turn the existing of nickel from wastes to be reused as a pure nickel metals. The purpose of this research is to recovery nickel from spent catalyst NiO/Al₂O₃ using chitosan as the adsorbent.

The results show the optimum conditions of leaching process are at concentration of H₂SO₄ 1M, operation time 90 minutes and temperature at 80°C. Meanwhile, the optimum of adsorption process using chitosan are at pH 4.3, adsorption time 90 minutes, and ratio of solid and liquid 1:100. For stripping process, the using of sulfate acid 1.5 M as the stripping agent could optimally extract nickel metal from chitosan. The electro winning optimum conditions are at 140.8 mA and in 90 minutes as the operation time.

Keyword: Nickel, Chitosan, Spent Catalyst NiO/Al₂O₃, Leaching, Adsorption, Desorption, Electrowinning

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Sistematika Penulisan	5
2. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Logam Nikel	7
2.1.1 Senyawa Nikel	8
2.1.2 Aplikasi Logam Nikel	10
2.1.3 Faktor Kesehatan dan Keselamatan	11
2.2 Limbah <i>spent catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃	11
2.3 Kitin	12
2.3.1 Sumber-sumber Kitin	14
2.3.2 Kitosan	14
2.3.3 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan	16
2.3.4 Potensi Limbah Rajungan Sebagai Kitosan	18
2.3.5 Potensi Ekonomi Produksi Kitosan	19
2.4 Proses Pembuatan Kitin dan Kitosan	20
2.4.1 Demineralisasi	21
2.4.2 Deproteinasi	22
2.4.3 Depigmentasi	22
2.4.4 Deasetilasi	23
2.5 Mekanisme Adsorpsi dalam Limbah Cair Oleh Kitosan Sebagai Adsorben	23
2.6 Industri Pengolahan Minyak Bumi	25
2.6.1 <i>Catalytic Cracking</i>	25
2.6.2 <i>Hydrotreating</i>	25
2.6.3 <i>Steam Reforming</i>	26
2.7 Metode Separasi	27
2.7.1 <i>Leaching</i>	27
2.7.1.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi <i>Leaching</i>	29
2.7.2 Adsorpsi	30
2.7.2.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi	31
2.7.2.2 Keseimbangan Adsorpsi	32

2.8 Hasil Penelitian Beberapa Sumber Dalam Pengambilan Logam dari Berbagai Sumber Limbah	33
2.9 Proses Desorpsi Logam	33
2.10 <i>Electrowinning</i>	34
2.11 <i>Atomic Absorption Spectrometer (AAS)</i>	37
2.12 <i>X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)</i>	40
2.13 <i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>	40
3. METODOLOGI PENELITIAN.....	42
3.1 Lokasi Penelitian.....	42
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	42
3.2.1 Bahan Penelitian.....	42
3.2.2 Peralatan Penelitian	43
3.3 Diagram Alir Penelitian.....	44
3.3.1 Preparasi kitosan.....	46
3.3.2 Preparasi <i>spent catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃ dan sampel.....	46
3.3.3 Preparasi larutan <i>leaching agent</i>	47
3.3.4 Proses <i>leaching</i>	47
3.3.5 Proses Penyaringan dan Uji AAS.....	51
3.3.6 Adsorpsi Logam oleh Kitosan.....	51
3.3.7 Proses Desorpsi Kitosan	53
3.3.8 Proses <i>Electrowinning</i>	53
4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	56
4.1 Karakterisasi <i>Spent Catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃	56
4.2 Karakterisasi Kitosan	58
4.2.1 Tahap dan Fenomena Dalam Pembuatan Kitosan.....	59
4.2.2 Produk Kitosan.....	63
4.3 Kondisi Optimum Dalam Proses <i>Leaching</i>	64
4.3.1 Pengaruh Konsentrasi <i>Leaching Agent</i> (H ₂ SO ₄).....	65
4.3.2 Pengaruh Variabel Temperatur	67
4.4 Proses Adsorpsi Logam Nikel Pada Kitosan	69
4.4.1 Pengaruh Variasi pH Terhadap Persentase Adsorpsi	70
4.4.2 Pengaruh Variasi Solid-Liquid Terhadap Persentase Adsorpsi	73
4.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Kontak Terhadap Persentase Adsorpsi	74
4.5 Kondisi Optimum Pada Proses Desorpsi.....	76
4.6 Kondisi Optimum Dalam Proses <i>Electrowinning</i>	78
4.6.1 Pengaruh Rapat Arus dan Waktu Kontak.....	80
5. KESIMPULAN DAN SARAN.....	82
DAFTAR REFERENSI.....	84

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Potensi Nikel di Indonesia	9
Gambar 2.2 Struktur Kitin dengan Gugus Asetamida	12
Gambar 2.3 Struktur Kitosan	15
Gambar 2.4 Diagram Alir Metode Isolasi kitin dan kitosan dari Limbah <i>Crustacea</i>	21
Gambar 2.5 Mekanisme Pengikatan Logam Berat Nikel oleh Kitosan	24
Gambar 2.6 Tahap Tahap Koagulasi Polielektrolit Kitosan	24
Gambar 2.7 Mekanisme Koagulasi Perbedaan Muatan	25
Gambar 2.8 Alat Proses <i>Electrowinning</i>	35
Gambar 2.9 Rangkaian Alat Elektrolisis	36
Gambar 2.10 Hubungan Konsentrasi dengan Absorbansi	39
Gambar 2.11 Alat Uji <i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>	39
Gambar 3.1 Diagram alir keseluruhan proses penelitian	45
Gambar 3.2 Skema diagram dari aparatus <i>leaching</i>	48
Gambar 3.3 Skema Proses <i>Leaching</i>	50
Gambar 3.4 Proses Adsorpsi dengan Kitosan	52
Gambar 3.5 Sel <i>Electrowinning</i>	54
Gambar 4.1 Katalis NiO/Al ₂ O ₃ dari Hydrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan	56
Gambar 4.2 <i>Spent Catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃ dari Hydrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan	57
Gambar 4.3 Cangkang Setelah Tahapan <i>Grinding</i>	59
Gambar 4.4 Tahapan Demineralisasi	60
Gambar 4.5 Tahapan Depigmentasi	62
Gambar 4.6 Gelembung Hasil Reaksi Dengan NaOCl	62
Gambar 4.7 Tahapan Deasetilasi	63
Gambar 4.8 Grafik FTIR Kitosan	64
Gambar 4.9 Larutan Hasil <i>Leaching</i>	66
Gambar 4.10 Grafik Optimasi Konsentrasi <i>Leaching Agent</i> terhadap % <i>Leaching</i>	67
Gambar 4.11 Grafik Optimasi Temperatur terhadap % <i>Leaching</i>	68
Gambar 4.12 Larutan Hasil Adsorpsi	70
Gambar 4.13 Grafik Optimasi pH terhadap % <i>Adsorpsi</i>	72
Gambar 4.14 Grafik Optimasi Perbandingan <i>solid-liquid</i> terhadap % <i>Adsorpsi</i>	74
Gambar 4.15 Grafik Optimasi Waktu Kontak terhadap % <i>Adsorpsi</i>	75
Gambar 4.16 Reaksi Desorpsi Logam Nikel	76
Gambar 4.17 Larutan Hasil Desorpsi	77
Gambar 4.18 Grafik Optimasi Konsentrasi <i>Stripping Agent</i> & Waktu terhadap % <i>Desorpsi</i>	78
Gambar 4.19 Susunan Peralatan Proses <i>Electrowinning</i>	79
Gambar 4.20 Grafik Optimasi Rapat Arus & Waktu terhadap % <i>Electrowinning</i>	80
Gambar 4.21 Larutan Hasil Proses <i>Electrowinning</i>	81

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Beberapa Jenis Senyawa dari Nikel	9
Tabel 2.2 Statistik Produksi dan Potensi Nikel di Indonesia	9
Tabel 2.3 Aplikasi Berbasis Nikel.....	10
Tabel 2.4 Persen Kandungan Unsur-unsur di Dalam Limbah Katalis dari Unit Hidrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan (Uji EDX)	11
Tabel 2.5 Kualitas Standar Kitin	13
Tabel 2.6 Kandungan Kitin	14
Tabel 2.7 Kualitas Standar Kitosan	15
Tabel 2.8 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan	16
Tabel 2.9 Persen Perbandingan Produksi Kitosan Dari Udang dan Rajungan	18
Tabel 2.10 Aplikasi Menggunakan Metode <i>Leaching</i>	29
Tabel 2.11 Perbedaan Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia	31
Tabel 2.12 Hasil Penelitian dari Berbagai Sumber Limbah.....	33
Tabel 3.1 Bahan penelitian yang dibutuhkan	42
Tabel 3.2 Peralatan dalam penelitian.....	43
Tabel 4.1 Spesifikasi Katalis NiO/Al ₂ O ₃ Pertamina UP-VI Balongan	57
Tabel 4.2 Hasil Analisis X-Ray Fluorescence (XRF) pada <i>Spent Catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃	58
Tabel 4.3 Hasil Optimasi Konsentrasi H ₂ SO ₄ sebagai <i>Leaching Agent</i>	66
Tabel 4.4 Hasil Optimasi Temperatur dalam <i>Leaching</i>	68
Tabel 4.5 Hasil Optimasi pH dalam <i>Adsorpsi</i>	71
Tabel 4.6 Hasil Optimasi Perbandingan <i>Solid:Liquid</i> dalam <i>Adsorpsi</i>	73
Tabel 4.7 Hasil Optimasi Waktu Kontak dalam <i>Adsorpsi</i>	75
Tabel 4.8 Optimasi Waktu Kontak dan Konsentrasi <i>Stripping Agent</i> Dalam Desorpsi	77
Tabel 4.9 Hasil Optimasi Rapat Arus dan Waktu Kontak Dalam <i>Electrowinning</i>	80

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Logam nikel merupakan logam berwarna putih perak yang keras namun dapat dibentuk. Karena sifatnya yang fleksibel dan mempunyai karakteristik-karakteristik yang unik seperti tidak berubah sifatnya bila terkena udara, ketahanannya terhadap oksidasi dan kemampuannya untuk mempertahankan sifat-sifat aslinya di bawah suhu yang ekstrim, nikel lazim digunakan dalam berbagai aplikasi komersial dan industri. Pertumbuhan permintaan nikel berkaitan sangat erat dengan pertumbuhan industri *stainless steel* serta sektor-sektor diatas, yang mempunyai korelasi tinggi dengan produksi industri.

Logam nikel memiliki nilai jual yang tinggi karena kelebihan yang dimilikinya terutama yaitu ketahanan terhadap korosi. Sekitar 70% dari produksi nikel digunakan untuk produksi *stainless steel*, sementara sisanya digunakan untuk berbagai penggunaan industri seperti baterai, elektronika, aplikasi industri pesawat terbang, turbin-turbin pembangkit listrik bertenaga gas, pembuatan magnet, dan bahan paduan pelapis logam dalam industri *electroplating* (<http://id.wikipedia.org/wiki/Berkas:Ni-Aplikasi.png>, diakses 21 Maret 2008). Nikel juga dikonsumsi dunia sebagai katalis sebanyak 3% (Nursusilo, 2007). Salah satu contoh katalis berbasis nikel adalah katalis NiO/Al₂O₃, dimana biasa digunakan untuk proses *dehydrogenasi* pada Unit Pengolahan VI *Hydrogent Plant* Pertamina Balongan. Katalis tersebut juga biasa digunakan dalam industri pupuk untuk proses *steam reforming* dan proses metanasi, salah satunya yaitu pada industri pupuk Sriwijaya dimana dalam rentang waktu tertentu akan terdeaktivasi (*spent*). Pada Unit Pengolahan VI Balongan membuang limbah *spent* katalis NiO/Al₂O₃ sebesar 30m² setiap tahunnya yang mana merupakan limbah dari katalis yang dipakai dan tidak dapat digunakan kembali (Ariola, 2004).

Sejak tahun 2004 telah dimulai penelitian mengenai pengambilan kembali logam berat oleh Anggia Ariola, dimana dari penelitian tersebut digunakan

metode ekstraksi sebagai metode pengambilan kembali logam berat dimana logam berat yang diambil adalah logam nikel. Akan tetapi, dari penelitian tersebut disimpulkan metode tersebut tidak cukup efektif untuk digunakan dikarenakan persentase logam berat yang terambil dianggap tidak efisien. Pada tahun 2006 dilakukan penelitian bertajuk optimasi pembuatan kitosan, dimana bahan bakunya adalah cangkang rajungan. Dari optimasi beberapa kondisi diperoleh persentase derajat deasetilasi kitosan sebesar 52%. Persentase ini menunjukkan kualitas suatu kitosan sebagai adsorben. Pada tahun 2007, oleh Prabowo Nursusilo, dilakukan penelitian menggunakan metode *leaching*, adsorpsi, dan desorpsi dengan mempergunakan *spent catalyst* dari Pupuk Sriwijaya. Dalam pengambilan kembali logam nikel menggunakan metode tersebut, diperoleh persentase untuk optimasi *leaching* nikel sebesar 82%, optimasi adsorpsi nikel 78%, dan optimasi untuk proses desorpsi 95% (Nursusilo, 2007). Pengambilan logam berat tersebut menggunakan kitosan berbahan baku kulit udang. Apabila dilihat dari persentasenya, hasil yang didapat menandakan keefektifan dalam metode *recovery* nikel yang digunakan, akan tetapi, dari penelitian tersebut masih diperoleh nikel dengan fasa *liquid* (NiSO_4) sehingga masih dibutuhkan metode tambahan untuk dapat diperoleh nikel murni yang dapat dipergunakan kembali untuk diaplikasikan. Oleh sebab itu, dilakukan penelitian lanjutan dengan mempergunakan kitosan dengan bahan baku dan limbah yang berbeda. Dalam penelitian kali ini, kitosan yang digunakan berbahan baku cangkang rajungan dimana kondisi-kondisi dalam pembuatannya mengacu pada penelitian yang dilakukan pada tahun 2004 (oleh Komariah, 2004). Dengan menggunakan kitosan berbasis cangkang rajungan dianggap mampu menyerap logam berat dengan lebih efektif dikarenakan jumlah zat kitin dalam cangkang tersebut lebih banyak dibandingkan kulit udang, sedangkan limbah yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah *spent catalyst* Unit Pengolahan VI Pertamina Balongan.

Limbah katalis tersebut berbahaya karena dapat mencemarkan lingkungan oleh karena kandungan nikel didalamnya. Logam nikel apabila terlarut bisa bersifat racun bagi tumbuhan, serta semua komponen dalam logam nikel bersifat karsinogenik. Oleh sebab itu, dibutuhkan solusi untuk menanggulangi limbah tersebut agar keberadaan kandungan nikel dalam katalis dapat diserap dan

dipergunakan kembali dalam bentuk logam murni sehingga limbah yang awalnya berbahaya, pada akhirnya mampu menjadi material yang bernilai komersial tinggi.

Dalam proses pengambilan nikel dapat dilakukan dengan beberapa metode, antara lain presipitasi, metode *leaching*, ekstraksi cair-cair, *electrowinning*, teknologi membran, penguapan dan pengendapan hidroksida dan adsorpsi-desorpsi. Dalam penelitian ini, *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ akan mendapat perlakuan *leaching* dimana menggunakan prinsip dasar kelarutan yang merupakan suatu metode ekstraksi padat-cair dengan limbah padatnya yaitu *spent catalyst* NiO/Al₂O₃. Prinsip kerjanya yaitu limbah katalis yang berupa padatan dicampur dengan *leaching agent* sehingga nikel yang terkandung di dalamnya dapat terambil. *Leaching agent* yang dipergunakan yaitu H₂SO₄.

Dalam pengolahan *spent catalyst* NiO/Al₂O₃, terdapat suatu alternatif dengan menggunakan biomaterial yaitu kitosan. Berdasarkan sifat dari kitosan, selain berperan sebagai penyalut silika gel dan juga sebagai penukar ion, kitosan memiliki kemampuan dalam menyerap logam berat seperti tembaga (Cu), krom (Cr), dan nikel (Ni) (<http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-Flocculation>, diakses 21 Maret 2008). Di alam, biomaterial tersedia dalam jumlah yang banyak sehingga mudah diperoleh. Bahan baku kitosan yang berpotensi tinggi sebagai penyerapan logam berat yaitu kulit udang, rajungan atau jenis hewan lainnya yang memiliki zat kitin pada cangkangnya. Kitosan merupakan produk turunan dari polimer kitin, yakni produk samping atau limbah dari pengolahan industri perikanan, khususnya udang dan rajungan, yang diperoleh dengan cara mengasetilasi kitin.

Pemanfaatan kitosan dan turunannya sebagai penyalut silika gel dan penyaring (*filter fiberglass*) mampu untuk menyerap logam berat nikel (Ni) dan krom (Cr) yang berpotensi menyebabkan kanker apabila masuk ke dalam tubuh dalam jumlah yang melebihi ambang konsentrasi. Limbah kulit rajungan yang tidak termanfaatkan dapat diolah lebih lanjut menjadi kitin, yang kemudian diubah menjadi kitosan.

Kitosan memiliki keunggulan-keunggulan seperti tidak beracun, mudah terbiodegradasi meskipun memiliki massa relatif yang besar, tidak larut dalam air, tidak larut dalam H₂SO₄, dan mudah dalam pengoperasian dibandingkan dengan metode-metode lain. Kitosan memiliki sifat ionik positif dimana dapat secara

kimiawi mengikat lemak (bersifat negatif), kolesterol, ion logam, protein, dan gugus makromolekul. Kitosan berperan dalam beberapa hal, seperti sebagai penukar ion, bahan pengemulsi koagulasi, dan sebagai *adsorbent* terhadap logam berat dalam air limbah. Oleh karena itu, beberapa permasalahan berkenaan dengan limbah akan tertanggulangi, salah satunya yaitu produk berupa limbah kulit rajungan dapat tereduksi.

Metode selanjutnya adalah mengadsorpsi hasil *leaching* katalis tersebut dengan kitosan. Pada proses adsorpsi diharapkan kitosan yang berperan sebagai *adsorbent* melakukan selektifitas terhadap ion logam, dalam hal ini ialah ion logam nikel yang teradsorpsi ke dalam kitosan. Kitosan memiliki gugus fungsional yaitu gugus amina dan hidroksil. Gugus amina membentuk ikatan kovalen koordinasi sedangkan gugus hidroksil membentuk ikatan pada ion logam nikel dimana ion logam nikel berperan sebagai ion pusat sehingga terjadi suatu ikatan antara kitosan dan ion logam nikel tersebut. Tahapan setelah adsorpsi usai dilakukan yaitu tahap desorpsi.

Dalam proses desorpsi akan digunakan *stripping agent* yaitu H_2SO_4 . Tujuan dari digunakannya asam sulfat dalam proses ini agar dapat menambah daya *driving force* H^+ untuk mensubstitusi logam dalam kitosan dan memprotonasi gugus amina sehingga dapat memutus ikatan kovalen koordinat logam dengan gugus amina dan ikatan ionik ion logam dengan gugus O^- . Selain itu, dengan menggunakan H_2SO_4 akan lebih efektif, sebab tidak melarutkan kitosan dan lebih efisien dibandingkan asam kuat lainnya.

Untuk memperoleh kembali logam murni berupa nikel, digunakan proses *electrowinning*. *Electrowinning* merupakan proses pengambilan logam kembali dari suatu larutan dengan menggunakan prinsip elektrolisis yaitu dekomposisi larutan senyawa ionik dengan mengalirkan arus listrik pada kutub anoda dan katoda sehingga pada kutub-kutubnya terjadi reaksi kimia, sehingga prinsip elektrolisis sendiri merupakan suatu reaksi reduksi – oksidasi yang tidak spontan. Adapun keunggulan yang dapat dicapai dengan proses ini adalah terletak pada produk yang dihasilkan, karena tingkat kemurnian endapan logam nikel yang didapat cukup tinggi dan juga dikarenakan tingginya efisiensi dari logam yang akan terambil.

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan mengenai limbah katalis dalam industri pengolahan minyak bumi menyebabkan perlu dicari proses untuk memperoleh kembali logam berharga dalam limbah dengan memanfaatkan cangkang rajungan. Rumusan permasalahan dalam penelitian ini adalah bagaimana kondisi optimum dalam pengambilan logam nikel dari *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dengan menggunakan metode *leaching*, adsorpsi-desorpsi kitosan, dan *electrowinning*.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain:

1. Memperoleh dan menganalisis kondisi optimum dalam proses *leaching* pada limbah *spent* katalis NiO/Al₂SO₃.
2. Memperoleh dan menganalisis kondisi optimum dalam proses adsorpsi menggunakan kitosan.
3. Memperoleh dan menganalisis kondisi optimum dalam proses desorpsi logam nikel.
4. Memperoleh dan menganalisis kondisi optimum dalam proses *electrowinning* dan jumlah padatan nikel maksimum yang diperoleh dari proses ini.

1.4 Batasan Masalah

Ruang lingkup masalah pada penelitian ini antara lain:

1. Metode pembuatan kitosan mengikuti langkah yang telah digunakan peneliti sebelumnya (Komariah, 2006).
2. Limbah katalis pengolahan minyak bumi yang diuji coba adalah katalis NiO/Al₂O₃ dari proses pada *Hydrogen Plant unit*, UP VI Balongan Pertamina.
3. Kondisi pada proses *leaching* limbah *spent* katalis NiO/Al₂O₃ menggunakan kondisi optimum yang dan menggunakan *leaching agent* H₂SO₄.

4. Variabel – variabel dalam pencapaian kondisi optimum dalam proses adsorpsi adalah pH larutan, perbandingan berat kitosan dengan volume limbah, dan waktu adsorpsi.
5. Variabel yang dipergunakan pada proses desorpsi adalah variabel konsentrasi dari asam sulfat (H_2SO_4) dan variabel waktu kontak.
6. Analisa yang akan dilakukan mengenai:
 - Pengaruh variabel-variabel yang dipergunakan dalam proses adsorpsi-desorpsi.
 - Hasil atau kandungan yang diperoleh yakni berupa logam nikel dari proses yang dilakukan.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam makalah ini adalah dengan membagi tulisan menjadi lima bagian antara lain:

1. BAB I PENDAHULUAN

Dalam bab ini dipaparkan latar belakang masalah, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

2. BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab ini berisi studi literatur yang menerangkan secara global mengenai logam nikel, katalis yang digunakan (NiO/Al_2SO_3), kitosan dan kitin, proses pengambilan kembali logam nikel, *leaching*, kitosan sebagai *adsorbent*, proses desorpsi dari kitosan, serta proses *electrowinning*.

3. BAB III METODE PENELITIAN

Bab ini berisikan lokasi, bahan, alat, rancangan atau skema penelitian, serta prosedur penelitian.

4. BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam bab ini berisikan pembahasan terhadap hasil dan fenomena-fenomena yang terjadi selama penelitian.

5. BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

Bab ini berisi kesimpulan dari penelitian yang telah dilakukan.

6. LAMPIRAN

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab ini akan dikaji secara umum mengenai proses perolehan limbah katalis NiO/Al₂O₃ dari industri pengolahan minyak bumi, logam nikel dan aplikasinya, proses *leaching* dan penerapan metode *leaching* pada beberapa penelitian yang telah ada, proses adsorpsi-desorpsi, dan metode-metode dalam penentuan kandungan logam dalam padatan ataupun cairan.

2.1 Logam Nikel

Nikel adalah logam berwarna putih perak yang keras namun dapat dibentuk. Karena sifatnya yang fleksibel dan mempunyai karakteristik-karakteristik yang unik seperti tidak berubah sifatnya bila terkena udara, ketahanannya terhadap oksidasi dan kemampuannya untuk mempertahankan sifat-sifat aslinya di bawah suhu yang ekstrim, nikel lazim digunakan dalam berbagai aplikasi komersial dan industri. Nikel terutama sangat berharga untuk fungsinya dalam pembentukan logam campuran (*alloy* dan *superalloy*), terutama baja tidak berkarat (*stainless steel*).

Sekitar 70% dari produksi nikel digunakan untuk produksi *stainless steel*, sementara sisanya digunakan untuk berbagai penggunaan industri seperti baterai, elektronika, aplikasi industri pesawat terbang, dan turbin-turbin pembangkit listrik bertenaga gas (<http://id.wikipedia.org/wiki/Berkas:Ni-Aplikasi.png>, diakses 21 Maret 2008). Pertumbuhan permintaan akan nikel dengan demikian sangat erat dengan pertumbuhan industri *stainless steel* serta sektor-sektor tersebut diatas, yang mempunyai korelasi tinggi dengan Produksi Industri (*Industrial Production*). Produksi Industri global mencatat pertumbuhan 5,1% didukung oleh pertumbuhan yang tinggi di berbagai ekonomi negara maju maupun berkembang – terutama Cina – di tahun 2006 (<http://antam/annualreport/nikel.mht>). Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, nikel memiliki kekerasan yang cukup tinggi, berwarna putih mengkilat, mudah dibentuk, selain itu nikel bersifat-

ferromagnetis, dapat membentuk ion kompleks dengan beberapa gugus fungsional, baik sebagai konduktor listrik, memiliki titik didih yaitu 2913 °C dan titik leleh 1455 °C. Di dalam tabel periodik unsur, nikel (Ni) termasuk logam transisi VIII B dengan nomor atom 28 dan memiliki massa relatif 58,69. Nikel memiliki beberapa bilangan oksidasi yaitu 0, +1, +2, +3 dan +4. Nikel tidak teroksidasi di udara bebas dan tidak larut dalam air (Petrucci, 1982). Logam ini diperoleh dari tambang dengan kandungan nikel sebesar 0,5 – 2,5% *ore grade*.

Nikel digunakan sebagai bahan paduan logam yang banyak digunakan diberbagai industri logam. Nikel biasanya terbentuk bersama-sama dengan kromit dan platina dalam batuan ultrabasa seperti peridotit, baik termetamorfkan ataupun tidak. Terdapat dua jenis endapan nikel yang bersifat komersil, yaitu: sebagai hasil konsentrasi residual silika dan pada proses pelapukan batuan beku ultrabasa serta sebagai endapan nikel-tembaga sulfida, yang biasanya berasosiasi dengan pirit, pirotit, dan kalkopirit. Potensi nikel terdapat di Pulau Sulawesi, Kalimantan bagian tenggara, Maluku, dan Papua ([http://nikel/Data Pertambangan Mineral & Batubara NIKEL Ulasan.mht](http://nikel/Data%20Pertambangan%20Mineral%20&%20Batubara%20NIKEL%20Ulasan.mht)).

Selain itu kehadiran nikel di alam dalam bentuk bijih tambang atau curah nikel yang ditambang berasal dari dua jenis deposit bijih yaitu:

- Laterit dimana mineral bijih yang utama adalah *nickeliferous limonite* (Fe,Ni)O(OH) dan *garnierite* (suatu hidrous silikat nikel): (Ni,Mg)₃Si₂O₅(OH).
- Sulfida magmatic dimana bijih nikel yang terkandung yaitu pentlandite (Ni,Fe)₉S₈.

2.1.1 Senyawa Nikel

Nikel dalam bentuk lazimnya bivalen dan trivalen. Adapun persenyawaan dari nikel dapat dilihat pada Tabel 2.1 berikut ini:

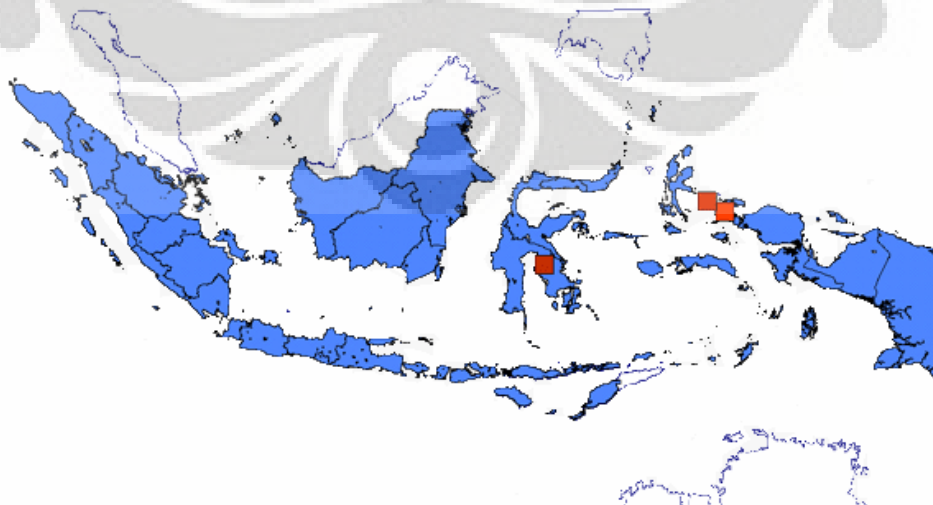
Tabel 2.1 Beberapa Jenis Senyawa dari Nikel (Hertel, 2001)

Nama Senyawa	Rumus Kimia	Keterangan
Nikel monoksida	NiO	Berwarna Hijau
Nikel hidroksida	(Ni(OH) ₂)	Berwarna Hijau
Nikel fosfat	Ni ₃ (PO ₄) ₃	Serbuk hijau terang
Nikel sulfat	NiSO ₄	Kristal tetragonal biru-hijau alpha.
Nikel tetrakarbonil	(Ni(CO) ₄)	Beracun dan tidak berwarna
Nikel asetat	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	Padatan atau serbuk hijau.
Nikel karbonat	2NiCO ₃	Kristal hijau terang.
Ni(III)hidroksida	(Ni(OH) ₃)	Berwarna Coklat kehitaman
Nikel klorida	NiCl ₂	Kristal berwarna kuning
Nikel sulfat	(NiSO ₄ .7H ₂ O)	Merupakan garam yang sering digunakan.

Berikut ini merupakan data produksi nikel beserta ekspor dan impor Indonesia dari tahun 1997 hingga 2003.

Tabel 2.2 Statistik Produksi dan Potensi Nikel di Indonesia (*Central Bureau of Statistics*, 2003)

	2003	2002	2001	2000	1999	1998	1997
PRODUKSI, tons	43.894,00	4.216.936,00	3.677.212,00	3.222.501,00	3.392.353,00	2.867.409,00	2.962.019,00
KONSUMSI, tons	5.335,00	13.722.250,00	1.401.425,00	1.616.652,00	158.025,00	524.204,00	936.785,00
EKSPOR, tons		2.735.780,70	2.346.448,85	1.545.829,89	1.775.525,54	2.299.964,33	1.983.233,30
IMPOR, tons	24,39	1,03	17,43	23,86	354,23	114,42	230,36

**Gambar 2.1** Potensi Nikel di Indonesia

2.1.2 Aplikasi Logam Nikel

Logam ini memiliki nilai jual yang tinggi karena kelebihan-kelebihan yang dimilikinya yakni ketahanan terhadap korosi. Nikel terutama sangat berperan dalam fungsinya mempertahankan mikrostruktur dan sifat “austenitis” dari *stainless steel* yang membuat *stainless steel* memiliki fleksibilitas dan sifat mudah dibentuk yang baik. Nikel terutama sangat berharga untuk fungsinya dalam pembentukan logam campuran (*alloy* dan *superalloy*), terutama baja tidak berkarat (*stainless steel*).

Sekitar 70% dari produksi nikel digunakan untuk produksi *stainless steel*, sementara sisanya digunakan untuk berbagai penggunaan industri seperti baterai, elektronika, aplikasi industri pesawat terbang, turbin-turbin pembangkit listrik bertenaga gas, pembuatan magnet, dan bahan paduan pelapis logam dalam industri *elektroplating*.

Tabel 2.3 Aplikasi Berbasis Nikel (<http://www.wikipedia.org>)

Aplikasi Berbasis Nikel	Penjelasan Mengenai Aplikasi
Pewarna	Sebagai pewarna hijau pada gelas atau kaca; untuk komersial dengan kemilau yang luar biasa, stabil dengan panas secara baik (Nikel <i>Azo Yellow</i>).
Keramik	Digunakan dalam industri keramik → Nikel oksida hitam dan hijau serta nikel karbonat.
Elektroplating	Nikel memiliki ketahanan korosi dan properties yang baik sehingga digunakan untuk melapisi logam (Hertel, 1991).
Unit desalinasi	Campuran logam tembaga nikel dalam pembuatan tabung pada unit desalinasi.
Katalis	Nikel merupakan katalis hidrogenasi penting karena kemampuannya meng- <i>chemisorb</i> hidrogen. Selain itu telah dikembangkan katalis nikel-alumunium.
Aditif plastik	Merupakan suatu bahan yang ditambahkan ke dalam plastik sehingga plastik memiliki sifat-sifat seperti yang diinginkan. Satu contoh aditif nikel yaitu <i>0,0-dimethylcyclohexyldithiophosphate</i> .
Pestisida	Contoh pestisida dengan nikel yaitu nikel sulfat yang digunakan sebagai melawan jamur pada lapisan kayu.
Bahan dasar uang logam	Digunakan dalam negara barat sebagai uang koin 50 sen.

2.1.3 Faktor Kesehatan dan Keselamatan

Dibalik kelebihan-kelebihan yang dimiliki logam nikel, bentuk dari senyawa nikel dapat memberikan dampak negatif terhadap kesehatan dan keselamatan makhluk hidup, antara lain:

- Jika senyawa nikel masuk ke dalam perairan bisa memberikan efek racun.
- Pada peralatan rumah tangga yang menggunakan nikel sebagai bahan dasar pelapis logam peralatan rumah tangga bisa menimbulkan iritasi pada kulit. Selain itu pula beberapa garam nikel dan larutan garam-garam seperti sulfat dan klorida, dapat menyebabkan reaksi iritasi primer pada mata dan kulit.
- Senyawa nikel yang berbentuk gas yaitu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ jika terhirup dapat menyebabkan kanker (karsinogenik) dan kematian (konsentrasi 30 ppm selama 30 menit)

2.2 Limbah *spent catalyst* $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Pada unit *Hydrogent Plant* UP VI Pertamina Balongan menghasilkan limbah *spent catalyst* $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang mana merupakan katalis telah digunakan oleh industri tersebut. Katalis $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbentuk padatan keras seperti cincin berwarna hitam-abu-abu. Adapun pada katalis ini memiliki kandungan unsur dan senyawa seperti yang dilihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Persen Kandungan Unsur-unsur di Dalam Limbah Katalis dari Unit Hidrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan (Uji EDX) (Ariola, 2004)

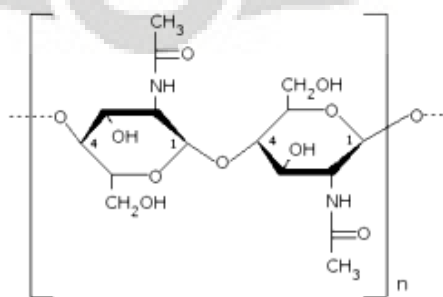
Unsur	Persen Kandungan di dalam Limbah <i>spent catalyst</i>
C	0.49
O	63.3
Al	23.75
K	0.28
Ca	4.07
Ni	8.29

Katalis $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ merupakan katalis berbasis nikel yang banyak digunakan proses *steam reforming* dan proses metanasi. Katalis $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang telah terdeaktivasi biasa disebut dengan *spent catalyst*.

2.3 Kitin

Kitin adalah suatu jenis biopolimer seperti selulosa yang secara kimiawi merupakan polimer dari N-asetil-D-glukosamin. Kitin merupakan biopolimer terbanyak kedua di alam setelah selulosa. Di alam, polimer ini terdapat sebagai penyusun binatang berkulit keras atau kulit *crustacea* (jenis udang-udangan) dan serangga, serta terdapat dalam dinding-dinding sel yeast dan jamur (Austin, 1988). Kitin termasuk dalam golongan polisakarida yang mempunyai berat molekul tinggi dan merupakan polimer berantai lurus dengan nama lain β -(1-4)-2-asetamida-2-dioksi-D-glukosa atau N-asetil-D-Glukosamin (Hirano, 1986; Tokura, 1995). Kitin memiliki rumus molekul $(\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10})_n$ (Hirano, 1986) dengan kandungan jumlah atom karbon 47,29%, hydrogen 6,45%, nitrogen 6,89% dan oksigen 39,37%.

Struktur kitin sama dengan selulosa dimana ikatan yang terjadi antara monomernya terangkai dengan ikatan glikosida pada posisi β -(1-4). Perbedaan dengan selulosa adalah gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon kedua pada kitin diganti oleh gugus asetamida sehingga kitin menjadi sebuah polimer berunit N-asetilglukosamin. Adapun struktur kitin dengan gugus asetamidanya dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.2 Struktur Kitin dengan Gugus Asetamida (Nurhaida, 2008)

Kitin mempunyai sifat tidak larut dalam air, larutan asam organik encer, larutan basa encer, larutan basa pekat, larutan asam encer, dan pelarut-pelarut organik lainnya. Kitin larut dalam asam-asam mineral pekat seperti HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, dan HCOOH anhidrid. Kitin merupakan jenis polimer yang menarik dan dapat dimanfaatkan di berbagai bidang dan industri karena kitin memiliki sifat-sifat kombinasi yang khas, seperti bioaktivitas, biodegradabilitas, dan sifat liat. Selain itu, kitin juga merupakan senyawa yang ramah lingkungan dan memiliki gugus amino sehingga memiliki kekuatan berikatan dengan ion-ion logam (Austin, 1988).

Kitin yang dipilih tentunya memiliki karakteristik-karakteristik yang menjadi nilai parameter standar yang dikehendaki untuk kitin dalam perdagangan, adapun parameter-parameternya dapat dilihat pada Tabel 2.5 dibawah ini.

Tabel 2.5 Kualitas Standar Kitin (Protan Laboratories Inc.,2008)

Sifat-sifat Kitin	Nilai yang dikehendaki
Ukuran Partikel	Butiran – serbuk
Kadar air (% w/w)	<10,0
Kadar abu (% w/w)	< 2,0
Derajat deasetilasi (%)	15,0 < x < 70,0
Kelarutan:	
Air	tidak larut
pelarut organic	tidak larut
LiCl/dimetil asetamida	Larut

Ada tiga tipe struktur kristal kuat kitin dalam alam, yaitu alpha (α) kitin ditemukan pada udang dan kepiting; beta (β) kitin ditemukan dalam cumi-cumi; dan gamma (γ) kitin ditemukan penyusun kulit serangga dan jamur. Perbedaan ketiga bentuk tersebut pada susunan rantai molekulnya di dalam kristal. α -kitin dengan rantainya tersusun secara antiparalel ($\uparrow\downarrow$), β -kitin dengan rantainya tersusun paralel ($\uparrow\uparrow$) sedangkan γ -kitin dengan dua rantai tersusun paralel dan satu tersusun antiparalel ($\uparrow\downarrow\uparrow$). Dari ketiga bentuk di atas α -kitin adalah bentuk yang paling stabil dan paling banyak ditemukan.

2.3.1 Sumber-Sumber Kitin

Kitin dapat diperoleh dari cangkang hewan berkulit keras, beberapa jenis serangga, dan jamur *Aspergillus niger*. Walaupun terdapat jumlah yang banyak, namun saat ini yang mudah diperoleh ialah dari adalah hewan berkulit keras yang secara ekonomis potensial, seperti udang, kepiting, rajungan, dan lobster. Kitin yang diperoleh dari sumber-sumber selain limbah pengolahan hasil-hasil laut, yaitu dari jamur yang digunakan untuk fermentasi asam-asam organik, antibiotik, dan enzim. Salah satu potensi yang cukup besar saat ini adalah fermentasi asam sitrat menggunakan kitin cukup tinggi, dapat mencapai 45% dari bahan organik dan volum yang dihasilkan dari fermentasi tersebut cukup besar.

Adapun kandungan kitin pada berbagai jenis hewan dilihat pada Tabel 2.6.

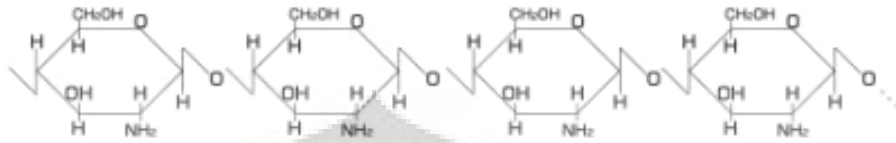
Tabel 2.6 Kandungan Kitin (Marganof, 2003)

Limbah	Kandungan kitin
Udang	42% - 57%
Kepiting dan Rajungan	50% - 60%
Cumi-cumi	40%
Kerang	14% - 35%

2.3.2 Kitosan

Kitosan adalah suatu polimer multifungsi karena mengandung tiga jenis gugus fungsi yaitu asam amino, gugus hidroksi primer dan sekunder. Kitosan memiliki rumus kimia β -1,4-2 amino-2-dioksi-D-glukosa $((C_6H_{11}NO_4)_n)$ merupakan produk turunan dari kitin dengan proses deasetilasi, dimana gugus fungsi asetil ($NHCOCH_3$) pada kitin digantikan oleh gugus amin (NH_2). Jika sebagian besar gugus asetil pada kitin disubstitusikan oleh hydrogen menjadi gugus amino dengan penambahan larutan basa kuat berkonsentrasi tinggi, hasilnya dinamakan kitosan atau kitin terdeasetilasi. Kitin biasanya mempunyai derajat deasetilasi sampai 10% sedangkan kitosan memiliki derajat asetilasi sebesar 90%-100%. Kitosan merupakan kitin yang dihilangkan gugus asetilnya dengan menggunakan basa ekat sehingga bahan ini merupakan polimer dari D-glukosamin.

Perbedaan antara kitin dan kitosan didasarkan pada kandungan nitrogennya. Bila nitrogen kurang dari 7%, maka polimer disebut kitin dan apabila kandungan total nitrogennya lebih dari 7% maka disebut kitosan.



Gambar 2.3 Struktur Kitosan (Nurhaida, 2008)

Kitosan mudah mengalami biodegradasi meskipun massa relatif yang besar ($1,2 \times 10^5$ sma), bersifat tidak beracun, sedikit larut dalam HCl dan HNO₃, larut dalam 0,5% H₃PO₄, larut baik dalam asam format dengan konsentrasi 0,2% - 100% dalam air, tidak larut dalam air, basa kuat, H₂SO₄, dan beberapa pelarut organik seperti alkohol, aseton, dimetilformamida dan dimetil sulfoksida. Kitosan memiliki sifat ionik positif dimana bisa mengikat lemak secara kimiawi, kolesterol, ion logam, protein dan makromolekul. Gugus amino dan hidroksil yang terikat menyebabkan kitosan memiliki sifat polielektrolit kation sehingga dapat berperan sebagai amino pengganti (*amino exchanger*) dan dapat berperan sebagai *adsorben* terhadap logam berat dalam air limbah.

Kitosan yang digunakan tentunya memiliki karakteristik-karakteristik yang menjadi nilai parameter standar yang dikehendaki untuk kitosan dalam dunia perdagangan, adapun parameter-parameternya dapat dilihat pada tabel berikut ini.

Tabel 2.7 Kualitas standar kitosan (Protan Laboratories Inc., 2008)

Sifat – sifat Kitosan	Nilai yang dikehendaki
Ukuran partikel	butiran-bubuk (0,5 - 1 mm)
Kadar air (% w/w)	< 10,0
Derajat deasetilasi	> 70,0
Viskositas	
Rendah	< 200
Sedang	200 – 799
Tinggi	800 – 2000
paling tinggi	> 2000

2.3.3 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan

Pemanfaatan kitin dan kitosan secara umum dapat dikelompokkan menjadi 3 generasi. Generasi pertama antara lain untuk penanganan limbah, pengolahan pangan, dan pengikatan logam. Pemanfaatan generasi kedua yaitu untuk industri kosmetika, seperti pelembab, lotion, shampoo, pasta gigi. Generasi ketiga meliputi produk-produk kitin dalam bidang medis (obat-obatan dan farmasi), dan bidang gizi. Secara umum, aplikasi kitin dan kitosan dapat dilihat pada Tabel 2.8 berikut:

Tabel 2.8 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan (Tokura, 1995)

Bidang atau Industri	Pemanfaatan	Keterangan
Tekstil	Serat tenun	Dibuat dari kitin dengan membuat suspensi kitin dalam asam format lalu ditambahkan triklor asam asetat dan kemudian segera dibekukan pada suhu 200°C selama 24 jam. Bila larutan dipintal dan dimasukkan dalam etil asetat maka terbentuk serat tenun.
	Pengganti <i>wax</i> untuk kerajinan batik.	Menggunakan pasta kitosan
Kedokteran	Bahan dasar benang operasi.	Pembuatannya menggunakan kitin dan turunannya yaitu karboksimetil kitin, hidroksietil kitin dan etil kitin. Produk dari bahan ini memiliki keunggulan dapat diurai dan diserap jaringan tubuh, tidak beracun, dapat disterilisasi dan tahan lama.
	Bahan penyembuhan luka bakar.	Produk dari kitin dan kitosan mempercepat penyembuhan lebih baik dibandingkan dari bahan terbuat dari tulang rawan.

Tabel 2.8 Pemanfaatan Kitin dan Kitosan (Tokura, 1995) (lanjutan)

	Pembuatan garam-garam glukosamin.	Penyembuhan influenza, radang usus, sakit tulang.
Kosmetika	Pembuatan shampoo dan lotion	Produk shampoo kering mengandung kitin yang disuspensi dalam alkohol. Pembuatan lotion dan shampoo mengandung 0,5-6% garam kitosan.
Fungisida	Menstimulir pertumbuhan mikrobia pengurai jamur.	Kitosan memiliki sifat antimikrobia yang dapat melawan jamur lebih kuat dari kitin. Penggunaannya dapat dengan menambahkan dengan tanah, disemprotkan langsung pada tanaman.
Pangan	Media pewarnaan makanan.	Dikarenakan sifat kitin dan kitosan yang dapat mengikat air dan lemak.
	Pencampur adonan roti tawar.	Dengan menambahkan mikrokristalin kitin dapat meningkatkan pengembangan volume roti tawar.
	Penambah cita rasa.	Dengan pemanasan tinggi kitin menghasilkan pyrazine yang potensial sebagai penambah cita rasa.
	Penurun kadar asam pada makanan dan penjernih minuman sari buah-buahan.	Karena sifatnya yang dapat bereaksi dengan asam-asam seperti polifenol, kitosan dapat menurunkan asam pada buah-buahan, sayuran, kopi, dsb. Sebagai penjernih jus apel yang lebih baik dibandingkan gelatin.
	Nutrisi	Suplemen dan sumber serat.
Penanganan limbah	Agensia penggumpal limbah	Kitosan dapat berperan dalam penanganan limbah terutama limbah berprotein. Pada limbah cair kitosan sebagai agent yang mengadsorp logam-logam dalam perairan.
Fotografi	Untuk industri film	Membuat film dengan penggunaan campuran kitin dengan larutan dimetilasetamida. Selain itu, dapat memperbaiki mutu film yaitu untuk meningkatkan fotosensitivitasnya dengan adanya penambahan tembaga kitosan.

Karena banyaknya fungsi yang dapat dilakukan maka harga kitin, kitosan dan senyawa yang dibuat dari keduanya misalnya *kitooligosakarida* harganya menjadi mahal. Harga kitosan saat ini mencapai \$1000 per ton (www.nmfr.org). Kitin dapat dibuat dari kulit udang atau kulit kepiting atau bahkan dari kulit insekta. Biasanya kitin pada kulit diikat oleh senyawa lain seperti protein dan mineral. Untuk melepaskan kitin dapat dilakukan dengan menggunakan asam dan selanjutnya menetralkannya lagi. Kitosan dibuat dari kitin dengan menggunakan basa dan perlakuan panas, atau dengan memakai enzim yang melepaskan bagian asetil. *Kitooligosakarida* dapat diproduksi dari kitin dan kitosan menggunakan enzim *kitinase*.

2.3.4 Potensi Limbah Rajungan Sebagai Kitosan

Bahan baku pembuatan kitosan bermacam-macam, salah satunya yaitu udang dan rajungan. Rajungan merupakan hewan laut yang cangkangnya mengandung kitin bahkan lebih besar daripada udang. Pada tabel 2.9 menunjukkan perbandingan antara udang dan rajungan sebagai bahan baku pembuatan kitosan.

Tabel 2.9 Perbandingan Produksi Kitosan Dari Udang dan Rajungan (Marganof, 1997, Hartati dkk, 2002)

Parameter	Udang	Rajungan
Jumlah produksi tahun 1997	398.190 ton*	16.433 ton*
Kandungan kitin	42%-57%**	50%-60%**
Limbah yang dihasilkan industri pengolahan	30%-75%***	25%-50%***

Proses pengolahan udang lebih mudah daripada rajungan walaupun rajungan memiliki kandungan kitin lebih besar daripada udang. Dengan persediaan bahan baku yaitu limbah udang yang besar dengan kandungan kitin yang rendah dapat menghasilkan kitosan yang lebih banyak daripada dengan menggunakan limbah rajungan yang bahan baku yaitu limbahnya sedikit walaupun kitin yang dihasilkan lebih banyak dari udang.

2.3.5 Potensi Ekonomi Produksi Kitosan

Menurut BPPT (2004) perhitungan dan kelayakan tekno-ekonomis untuk memproduksi kitosan dengan asumsi umur peralatan 10 tahun adalah sebagai berikut :

- Kapasitas produksi 2 ton kitosan per bulan dan 5 ton kitin per bulan.
- Biaya investasi Rp 7,7 milyar.
- NPV (*Net Present Value*) dengan i atau bunga = 20 % = Rp. 3,4 milyar.
- IRR (*Internal Rate of Return*)= 36,70 %.
- *Payback period* minimal = 3,5 tahun.
- BEP (*Break Event Point*) : kapasitas produksi kitin 37 ton/tahun; 2,2 ton kitosan/tahun.
- Biaya produksi rata-rata per kilogram : Rp. 47.950.
- Harga jual kitin Rp. 51.000 per kilogram, kitosan Rp. 170.000 per kilogram.

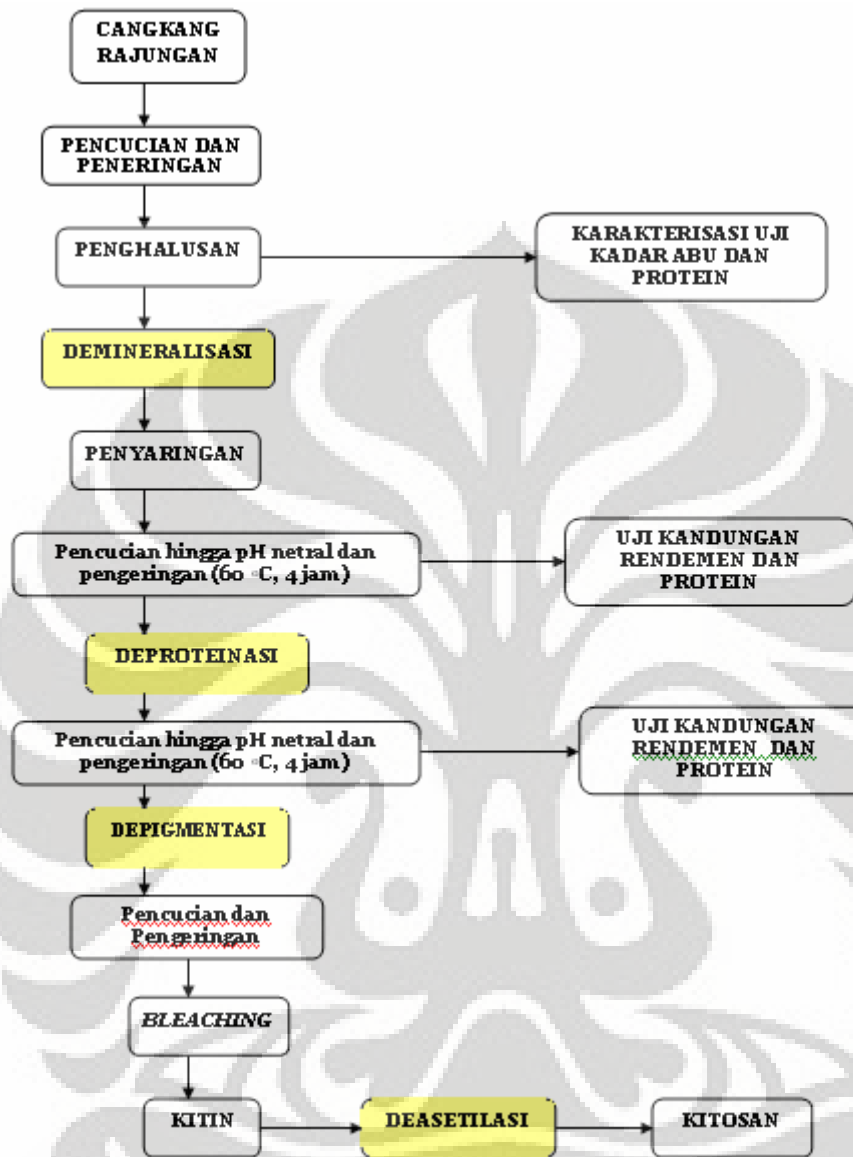
Di samping itu, produk limbah dari satu sumber yang didapatkan sebesar 298.642,25 ton per tahun, maka kitin yang diolah adalah sebesar 170. 226 ton per tahun atau 14.185 ton per bulan. Menurut penelitian rata-rata hasil deasetilasi kitin menjadi kitosan adalah berkisar antara 6,04% dan 11,33% (Hartati, 2002). Hal ini menunjukkan bahwa kitosan yang dihasilkan setiap bulannya antara 856,774 ton sampai 1607,16 ton. Apabila dikonversikan dengan kapasitas produksi peralatan versi BPPT maka akan sama dengan 428,387 sampai dengan 803,58 kali kapasitas produksi peralatan tersebut. Bila kitosan diproduksi secara massal dengan nilai investasi Rp. 7,7 miliar per 2 ton kitosan berarti senilai dengan Rp. 3,298 triliun - Rp. 6,187 triliun.

Dengan investasi yang sangat besar tersebut akan dihasilkan keuntungan yang berlipat ganda kira-kira sebesar Rp. 104,56 milyar sampai Rp. 196,15 milyar per bulan. Secara logika tanpa menggunakan analisa numerik, dengan peningkatan laba berarti BEP maupun *payback period* semakin mengecil, balik modal akan semakin cepat. Produksi kitosan merupakan suatu proyek besar yang harus dibangun secara serius, mengingat keuntungan ekonomis yang diberikan.

2.4 Proses Pembuatan Kitin dan Kitosan

Secara garis besar proses pembuatan kitin dan kitosan dari limbah rajungan terbagi menjadi dua yaitu proses isolasi kitin dari limbah rajungan dan reaksi deasetilasi dimana terjadi proses perubahan kitin menjadi kitosan. Ada dua cara dalam isolasi kitin yaitu kimiawi dan biologis. Dalam kedua cara tersebut terdapat persamaan dalam proses dan perbedaan dalam senyawa. Persamaan proses yaitu dalam proses-proses dasar seperti demineralisasi, deproteinasi, dan deasetilasi.

Isolasi kitin dari limbah rajungan dilakukan secara bertahap. Tahap awal dimulai dengan pemisahan protein (deproteinasi) dengan larutan basa, demineralisasi, pemutihan (*bleaching*) dengan aseton dan natrium hipoklorit. Sedangkan untuk transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan tahap deasetilasi dengan basa berkonsentrasi tinggi, pencucian, pengeringan dan penepungan hingga menjadi kitosan bubuk. Proses pembuatan kitosan dari limbah rajungan disajikan dalam Gambar 2.4 sebagai berikut:



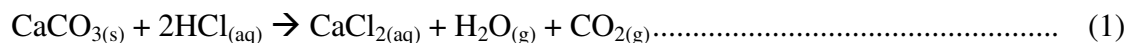
Gambar 2.4 Diagram Alir Metode Isolasi kitin dan Kitosan dari Limbah Crustacea (Marganof, 2002)

2.4.3 Demineralisasi

Demineralisasi adalah penghilangan garam-garam mineral yang terkandung dalam cangkang rajungan dengan menggunakan asam kuat encer. Mineral-mineral ini biasanya berupa garam-garam seperti CaCO_3 dan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Proses demineralisasi umumnya menggunakan HCl atau H_2SO_4 dengan konsentrasi tinggi. Proses optimal demineralisasi dicapai pada kondisi perlakuan dengan 1M HCl selama 60 menit pada temperatur ruang dan perbandingan *solid-solvent* 1:15 (w/v). Pada tahap ini yang menjadi indikator keefektifan penelitian

ini adalah pada kandungan abunya. Hasil dari demineralisasi yang baik menghasilkan abu sebanyak 31 – 36% (Dorris, 2000).

Dalam proses demineralisasi terjadi reaksi sebagai berikut:



Dari reaksi diatas akan menimbulkan gelembung gas, hal ini menunjukkan terbentuknya gas CO₂ dan H₂O. Pada proses demineralisasi dianjurkan menambahkan *active silicone* polimer sebanyak 10% sebagai antifoam untuk mengantisipasi kemungkinan terjadinya pembentukan busa.

2.4.4 Deproteinasi

Deproteinasi adalah proses penghilangan protein yang masih terdapat dalam cangkang rajungan. Dalam penghilangan protein tersebut umumnya dengan menambahkan larutan NaOH dengan temperatur 70°C dengan perbandingan *solid-solvent* 1:10 (w/v).

2.4.5 Depigmentasi

Depigmentasi adalah proses pemurnian kitin dimana menjadikan kitin dengan kualitas lebih baik, bersifat komersial, dan diterima pasar. Kitin yang memiliki sifat demikian seperti bubuk yang berwarna putih bersih. Adapun pigmen yang dihilangkan yaitu pigmen karoten, umumnya memberikan warna merah-kecoklatan pada cangkang rajungan tersebut. Pada proses ini dihindari penggunaan reagen yang bersifat merusak sifat fisik atau kimia dari kitin. Untuk mendapatkan hasil optimal dilakukan penambahan aseton untuk mengekstrak zat warna tersebut kemudian melakukan proses pemutihan menggunakan NaOCl 0,315% (w/v) dalam waktu selama 5 menit dengan komposisi *solid:liquid* 1:10 (w/v).

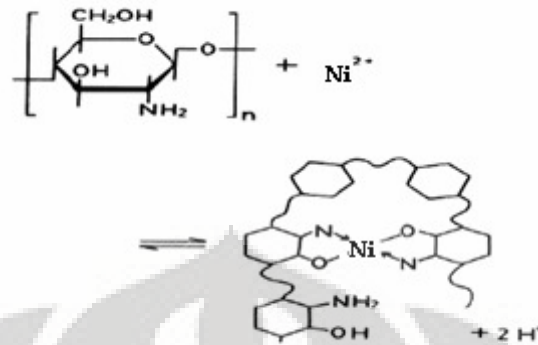
2.4.4 Deasetilasi

Tahap akhir dalam mendapatkan kitosan yaitu proses deasetilasi. Dalam proses ini terjadi pelepasan gugus asetil pada rantai kitin dan disubstitusi dengan gugus amina akibat adanya reaksi dengan alkali dalam hal ini reaksi dengan NaOH atau KOH. Parameter keberhasilan perolehan kitosan yang dibuat adalah derajat deasetilasi. Semakin tinggi nilai derajat deasetilasi, semakin baik kualitas kitosannya (mendekati 100%) (Dorris, 2000). Dari penelitian sebelumnya diperoleh kondisi optimum untuk proses ini yaitu dengan penambahan NaOH 50% pada temperatur 121 °C dengan perbandingan *solid:solvent* 1:10 (w/v) menghasilkan derajat deasetilasi sebesar 52%. Dalam proses ini dibutuhkan suatu alat yaitu *autoclave*.

2.5 Mekanisme Adsorpsi dalam Limbah Cair Oleh Kitosan Sebagai

Adsorben

Dalam pemanfaatan kitosan dalam penanganan limbah cair, berikut ini akan dijelaskan mekanisme koagulasi logam berat limbah cair oleh kitosan. Kitosan bersifat polikationik dapat mengikat lemak dan logam berat pencemar. Kitosan yang memiliki gugus amina yaitu adanya unsur N bersifat sangat reaktif dan bersifat basa. Prinsip koagulasi kitosan adalah penukar 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). Limbah cair yang mengandung 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 2.5.

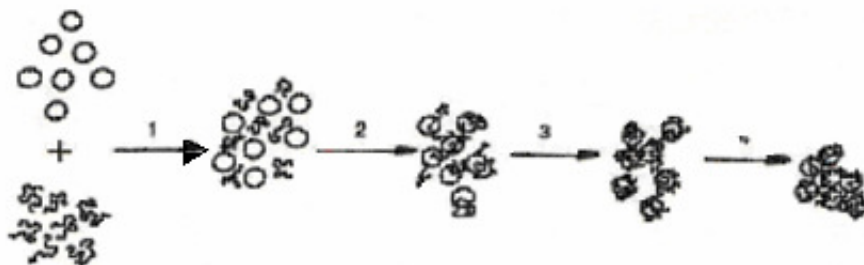


Gambar 2.5 Mekanisme Pengikatan Logam Berat Nikel oleh Kitosan (Inoue dkk, 1994)

Contoh di atas menggunakan logam Ni atau nikel. Dimana terjadi pengikatan Ni oleh gugus N dan O. Logam Nikel tersebut akan terikat atau terserap, terkumpul dan terjadilah flok-flok logam. Kitosan dengan kemampuan daya ikat atau daya serapnya mampu dijadikan koagulan yang tidak berbahaya. 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:

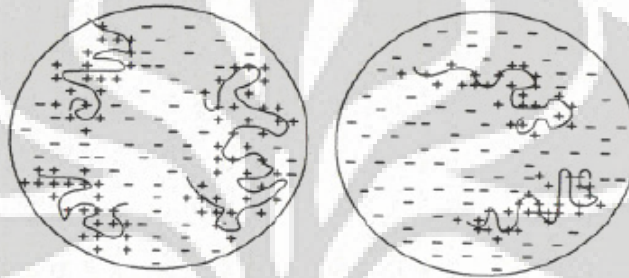
- 1) dispersi dari polielektrolit dalam suspensi
- 2) adsorpsi antara permukaan solid-liquid
- 3) kompresi atau pemeraman dari polielektrolit yang teradsorpsi, dan
- 4) koalisi atau penyatuan dari masing masing polielektrolit yang telah terlingkupi oleh partikel untuk membentuk flok flok kecil dan berkembang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

Keempat proses tersebut digambarkan dalam Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Tahap- tahap Koagulasi Polielektrolit Kitosan(Kennedy dkk, 2001)

Logam berat dan logam lain secara keseluruhan dalam larutan elektrolit merupakan partikel bermuatan positif, sedangkan kitosan adalah polielektrolit bermuatan negatif, reaksi antara kedua partikel akan menuju pada arah penghilangan gradien muatan dan terbentuk senyawa produk yang tidak bermuatan. Mekanisme koagulasi perbedaan muatan ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Mekanisme Koagulasi Perbedaan Muatan

2.6 Industri Pengolahan Minyak Bumi

Dalam proses pengolahan minyak bumi melibatkan suatu katalis yang dalam mengarahkan pembentukan produk yang diinginkan dengan menurunkan energi aktivasi sehingga energi yang dibutuhkan lebih sedikit. Proses-proses pengolahan minyak bumi yang melibatkan katalis antara lain: proses *catalytic cracking*, *hydrotreating*, dan juga *steam reforming*. Di bawah ini akan dijelaskan secara singkat mengenai proses-proses di atas.

2.6.3 *Catalytic Cracking*

Proses ini merupakan dekomposisi termal dari hidrokarbon secara sederhana dengan adanya katalis. Dalam proses ini, minyak berat dipecah dan dikonversi menjadi produk-produk yang lebih ringan dan memiliki nilai jual yang lebih tinggi. Katalis yang digunakan dalam proses ini adalah kristalin aluminosilikat (zeolit) yang dapat terdeaktivasi dengan adanya *coke* dari proses.

2.6.4 *Hydrotreating*

Proses *hydrotreating* terbagi menjadi berbagai macam proses, salah satunya yang paling sering digunakan adalah proses hidrogenasi. Proses ini

digunakan untuk mengurangi atau menghilangkan pengotor-pengotor yang terikat bersama minyak bumi dengan cara mereaksikan pengotor tersebut dengan hidrogen. Katalis dibutuhkan agar proses hidrogenasi dapat berlangsung sempurna pada suhu ruang atau lebih rendah. Katalis yang digunakan adalah katalis dari berbagai logam, namun yang paling banyak digunakan adalah nikel, paladium, platina, kobalt, besi, nikel dengan promotor tembaga, dan tembaga cromit.

2.6.5 *Steam Reforming*

Steam reforming merupakan proses inti untuk memproduksi hidrogen. Reaksi utama yang terjadi adalah:



Steam sebagai salah satu reaktan digunakan berlebihan untuk mendorong reaksi ke arah *reforming* dan mencegah terbentuknya deposit karbon pada katalis. Katalis yang digunakan adalah katalis berbasis nikel (www.synetix.com). Katalis digunakan pada penelitian ini adalah katalis *steam reforming* yang mengandung oksida nikel di dalam alumina *base*. Katalis ini berasal dari *Hydrogen Plant Unit* di Pertamina UP-VI Balongan yang dirancang untuk memproduksi hidrogen dengan kemurnian 99% sebanyak 76 MMSFSD. Setiap tahunnya unit ini menghasilkan 30 m² limbah katalis NiO/Al₂O₃. Karakterisasi limbah katalis salah satunya adalah kandungan logam, dalam penelitian ini analisis dilakukan dengan menggunakan uji EDX (*Energy Dispersive X-ray*) dan XRF (*X-ray Fluorescence*).

Reaksi yang terjadi merupakan reaksi endotermis dimana dibutuhkan panas untuk menaikkan temperatur sampai sekitar 780 – 830 °C, hanya sekitar 30-40% umpan metana yang bereaksi pada primary reformer. Selanjutnya keluaran dari primary reformer dikirim ke secondary reformer untuk dicampur dengan udara panas pada suhu 600 °C dan dengan katalis nikel terjadi reaksi lanjutan. Jumlah udara yang ditambahkan harus cukup agar terbentuk produk hasil hidrogen dan nitrogen dengan rasio 3:1 (www.synetix.com).

2.7 Metode Separasi

Dalam proses pemisahan logam dan padatan dari larutannya digunakan beberapa metode separasi yang berupa pemisahan padat-cair dan pemisahan cair-cair. Umumnya pemisahan padat-cair digunakan untuk mengambil logam dari padatan, sedangkan pemisahan cair-cair diterapkan dalam pemurnian logam.

2.7.1 *Leaching*

Leaching (ekstraksi padat-cair) ialah proses peluruhan bagian yang mudah terlarut (*solute*) dari suatu padatan dengan menggunakan suatu larutan (pelarut) pada temperatur dan proses alir tertentu. Proses ini dilakukan bisa untuk mendapatkan bagian yang mudah terlarut karena lebih berharga dari padatannya, misalnya pada bahan tambang, minyak nabati dan lain-lain, ataupun untuk menghilangkan bahan kontaminan yang mudah terlarut dari padatan yang lebih berharga, misalnya pigmen dari kontaminan kimiawi yang bisa atau mudah dilarutkan.

Jika *solute* tersebar merata dalam padatan, maka yang lebih dekat dengan permukaan akan lebih dulu terlarut meninggalkan sisa padatan yang lebih berpori jadinya (*rafinat*). Pelarut selanjutnya akan menembus lapisan terluar sebelum mencapai *solute* berikutnya, dan selanjutnya proses akan meningkat tingkat kesulitan ekstraksinya. Karena kandungan *solute* dari sebelumnya atau laju ekstraksi akan menurun.

Secara umum proses ini dapat diasumsikan dalam tiga bagian. Pertama, perubahan fasa dari *solute* selagi terlarut ke dalam pelarut. Kedua, difusi dari *solute* melalui pelarut dalam pori-pori padatan keluar dari partikel tersebut. Ketiga, perpindahan dari *solute* dari larutan atau pelarut dalam kontak dengan partikel ke larutan utama keseluruhan (<http://himapet.multiply.com/jurnal/item/3/leaching>).

Dengan kata lain, *leaching* adalah peristiwa pelarutan terarah satu atau lebih senyawaan dari campuran padatan dengan cara mengontakkan dengan pelarut cair (media pelarut). Pelarut melarutkan sebagian bahan padatan sehingga bahan terlarut yang diinginkan dapat diperoleh. Pemilihan media pelarut yang akan digunakan harus memerhatikan beberapa aspek seperti, tidak berbahaya bagi lingkungan, harga yang murah, dan dapat diambil kembali dari larutan untuk menambah nilai ekonomi dari proses. Pada umumnya proses *leaching* ini menggunakan pelarut asam kuat. *Leaching* dapat dibagi menjadi dua:

1. *Percolation* → “*Liquid added into solids*”

Pelarut dikontakkan dengan padatan melalui proses tunak ataupun tak tunak. Metode ini lebih banyak digunakan untuk pemisahan campuran solid-liquid di mana jumlah padatan sangat besar dibandingkan fasa liquid.

2. *Dispersed Solids* → “*Solids added into liquid*”

Pada metode ini, padatan dihancurkan terlebih dahulu menjadi pecahan kecil sebelum dikontakkan dengan pelarut. Metode ini populer karena tingkat kemurnian hasil proses sehingga dapat mengimbangi biaya operasi pemisahan yang tinggi.

Untuk kedua jenis *leaching* di atas, tiga variable penting di dalam *leaching* yaitu temperatur, area kontak, dan jenis pelarut. Adapun prinsip dasar dari metode *leaching* adalah kelarutan dimana saat terjadi proses pelarutan zat yang ingin diambil terdifusi ke dalam larutan sehingga zat berhasil dipisahkan dari padatnya. Pada proses ini biasanya digunakan *leaching agent* dimana ion H^+ yang terbentuk adalah hasil dari ionisasi sempurna sehingga berfungsi sebagai *driving force* untuk pertukaran ion dengan logam yang diinginkan (Gozan, 2006).

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi dalam pemilihan jenis *leaching agent* adalah sebagai berikut:

1. Karakter fisika dan kimia dari material yang akan dilarutkan.
2. Harga dari *reagent* yang relatif murah.
3. Korosi akibat *reagent* dan material untuk menampung *reagent*.
4. Selektivitas *reagent* terhadap unsur yang akan diambil.

5. Kemampuan untuk regenerasi atau pengadaaan yang mudah didapat.

Dalam penelitian digunakan *leaching* untuk mendapatkan logam nikel dari *spent catalyst* NiO/Al₂O₃. *Leaching agent* yang biasa digunakan adalah asam kuat seperti H₂SO₄, HCl, dan HNO₃. Dari beberapa asam kuat yang dapat digunakan dalam proses ini, larutan asam fosfat dipilih untuk sebagai *leaching agent* dalam proses ini.. Selain itu, proses *leaching* banyak pula diaplikasikan antara lain sebagai berikut:

Tabel 2.10 Aplikasi Menggunakan Metode *Leaching* (Gozan, 2006)

Pengaplikasian Menggunakan <i>Leaching</i>	Medium
<i>Leaching</i> Cu	H ₂ SO ₄ atau NH ₃
<i>Leaching</i> Co dan Ni	Campuran H ₂ SO ₄ – NH ₃ – O ₂
Pemisahan Au dari padatan berongga	Larutan HCN atau H ₂ SO ₄
Pemisahan gula (pabrik gula) dari bit	Pelarut air
Pemisahan minyak dari kedelai, kacang, biji matahari, biji kapas, dll.	Menggunakan pelarut organik seperti pelarut hexana, aseton, eter, dan lain-lain.

2.7.1.1 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi *Leaching* Nikel

Kerja pengoptimalan kondisi dalam proses *leaching* dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain:

1. Konsentrasi *leaching agent*

Konsentrasi ini berpengaruh pada larutan yang diinginkan dan tergantung dari konsentrasi logam yang akan dilarutkan. Peningkatan konsentrasi *leaching agent* akan memperbesar persentase *leaching* namun juga dapat memperbesar pelarutan pengotor-pengotor yang ada (Mansi, 2002).

2. Ukuran partikel

Ukuran partikel solid harus dibuat sekecil mungkin untuk mendapatkan kinerja *leaching* yang lebih tinggi. Ukuran partikel yang makin kecil akan meningkatkan luas permukaan solid, hal ini akan meningkatkan luas kontak antara *solid* dan *liquid* (Mansi, 2002).

3. Temperatur operasi

Besar temperatur operasi akan mempengaruhi efisiensi *leaching* dari logam yang ada. Kenaikan temperatur proses akan mempercepat reaksi pelarutan. Selain itu, akan meningkatkan fluiditas larutan sehingga kecepatan alir larutan akan semakin tinggi dan kontak antar partikel semakin banyak. Namun, temperatur harus diperhatikan agar tidak menyebabkan terjadinya dekomposisi *leaching agent*. Suhu optimum *leaching* adalah sekitar 80 – 100 °C (Mansi, 2002).

4. Waktu kontak

Dengan meningkatnya waktu kontak, maka akan meningkatkan persentase *leaching* dikarenakan terjadi peningkatan kontak antar partikel *solid* dan *liquid* hingga jangka waktu tertentu. Setelah tercapai, artinya *leaching* telah mencapai kesetimbangan .

5. Perbandingan *solid:liquid*

Hubungan rasio *solid-liquid* dengan persentase *leaching* adalah berbanding terbalik. Hal ini dikarenakan partikel *leaching agent* yang digunakan dalam pelarutan logam semakin berkurang.

6. Kecepatan pengadukan

Pada proses *leaching* kecepatan pengadukan berpengaruh besar dikarenakan proses *stirring* ini berfungsi untuk menghomogenisasi konsentrasi larutan. Semakin meningkat kecepatan *stirrer* maka kondisi larutan akan semakin homogen dan menyebabkan persentase *leaching* meningkat.

2.7.2 Adsorpsi

Proses adsorpsi merupakan peristiwa terserapnya suatu zat (adsorbat) pada permukaan yang dapat menyerap (adsorben) .Selain itu, dapat pula digambarkan sebagai proses yang menggerakkan ion logam berat ke permukaan adsorben. Adsorpsi terjadi karena molekul-molekul pada permukaan zat padat yang memiliki gaya tarik dalam keadaan tidak setimbang dimana molekul cenderung tertarik ke arah dalam (gaya kohesi adsorben lebih besar daripada gaya adhesinya). Ketidakseimbangan gaya tarik tersebut mengakibatkan zat padat yang digunakan sebagai adsorben cenderung menarik zat-zat lain yang bersentuhan

dengan permukaannya. Fenomena konsentrasi zat pada permukaan atau cairan disebut fasa adsorpsi.

Kelebihan proses ini adalah sederhana, biaya awal adsorben yang rendah, dan efektif untuk limbah yang kandungan kurang dari 100 ppm, sedangkan kekurangannya adalah selektifitas yang kurang baik dan adsorben tidak dapat diregenerasi sehingga membutuhkan biaya untuk adsorben baru dan pembuangan adsorben. Di bawah ini adalah tabel perbedaan antara adsorpsi fisika dan kimia.

Tabel 2.11 Perbedaan Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia

No.	Parameter	Adsorpsi Fisika	Adsorpsi Kimia
1.	Adsorben	Semua jenis gas	Terbatas
2.	Adsorbat	Semua jenis gas	Kecuali gas mulia
3.	Jenis ikatan	Van Der Waals (lemah)	Ikatan kovalen dan ion
4.	Panas adsorpsi	5-10 kkal/gr-mol	10-100 kkal/gr-mol
5.	Energi aktivasi	Kurang dari 1 kkal/gr-mol	10-60 kkal/gr-mol
6.	Reversibilitas	Reversible	Tidak selalu reversibel
7.	Tebal lapisan	Multilayer	Monolayer
8.	Kecepatan adsorpsi	Besar	Kecil
9.	Jumlah zat teradsorpsi	Sebanding dengan kenaikan tekanan	Sebagian dengan banyaknya inti aktif adsorben yang dapat bereaksi dengan adsorbat

2.7.2.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi.

Banyaknya adsorbat yang teradsorpsi pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain:

1. Jenis adsorbat, dapat ditinjau dari:
 - Ukuran molekul adsorbat

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 dari diameter pori adsorben.

- Polaritas molekul adsorbat

Jika berdiameter sama, molekul-molekul polar lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul yang kurang polar, sehingga molekul-molekul yang lebih polar bisa menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang telah diserap.

2. Sifat adsorben, dapat ditinjau dari:

- Kemurnian adsorben

Adsorben yang lebih murni memiliki daya adsorpsi yang lebih baik.

- Luas permukaan adsorben

Semakin luas permukaan adsorben maka jumlah adsorbat yang terserap semakin banyak pula.

3. Temperatur

- Adsorpsi merupakan proses eksotermis sehingga jumlah adsorbat akan bertambah dengan berkurangnya temperatur adsorbat.

4. Tekanan

- Untuk adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat mengakibatkan kenaikan jumlah zat yang diadsorpsi. Pada adsorpsi kimia, jumlah yang diadsorpsi berkurang dengan kenaikan tekanan adsorbat.

2.7.2.2 Keseimbangan Adsorpsi

Keseimbangan adsorpsi terjadi bila larutan dikontakkan dengan adsorben padat dan molekul dari adsorbat berpindah dari larutan ke padatan sampai konsentrasi adsorbat terlarut dan fasa padatan dalam keadaan setimbang. Keseimbangan adsorpsi yang diukur pada temperatur konstan disebut adsorpsi isothermal.

Persamaan umum yang digunakan untuk menggambarkan adsorpsi adalah persamaan Langmuir dan Freundlich. Adapun masing-masing persamaannya adalah sebagai berikut:

Persamaan Langmuir:

$$q = qm \frac{c}{b + c} \dots\dots\dots(6)$$

Persamaan Freundlich:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots(7)$$

2.8 Hasil Penelitian Beberapa Sumber Dalam Pengambilan Logam dari Berbagai Sumber Limbah

Penelitian yang bertajuk *recovery* logam juga dilakukan di negara asing, seperti di negara Cina, dimana digunakan metode yang bervariasi dalam penelitiannya. Dari Tabel 2.12 dapat dilihat beberapa kesimpulan yang berupa hasil dari penelitian tersebut. Dari tabel ini dapat dilihat persentase perolehan kembali logam yang didapat dengan kondisi yang telah dioptimasi.

Tabel 2.12 Hasil Penelitian dari Berbagai Sumber Limbah (Young dkk, 2005)

Sumber/Limbah	Logam	Proses yang Dilalui	Kondisi	Kandungan yang diperoleh
Limbah MLCC	Nikel	- Proses Leaching	1MHNO ₃ , T=90°C, t = 90menit	97%
		- Dianalisis dengan AAS dan residu menggunakan SEM	1M HCl, T=90 °C, t = 90 menit	< 40%
			1M H ₂ SO ₄ , T=90°C, t=90menit	< 40%
			2MHNO ₃ , T=50°C, t=60menit.	Ni 96% Ba&Ti 3%
Baterai Litium dan Baterai Nikelhidrid	Logam	Proses ekstraksi menggunakan:		
		Acorga M5640 untuk Cu ²⁺	t = 10 menit	Cu ²⁺ 98,5%
		Cyanex272 untuk Co ²⁺	T _{ruang} , pH=3,1-5,3	Co ²⁺ >97%
		Cyanex272 untuk Ni ²⁺	pH=6,3 - 6,5	Ni ²⁺ >96%.

2.9 Proses Desorpsi Logam

Proses desorpsi didefinisikan sebagai proses pengambilan kembali logam yang sebelumnya telah terekstraksi dalam hal ini diadsorp oleh kitosan sehingga

kitosan tersebut dapat digunakan kembali. Pada umumnya, proses desorpsi dapat dilakukan dengan penambahan asam kuat dengan perbandingan volume tertentu ke dalam ekstraktan, dalam hal ini kitosan. Larutan hasil ekstraksi (fase organik) tidak saling larut dengan larutan *stripping* (fase aquatik) dimana selanjutnya logam akan berpindah dari fase organik ke aquatik. Fase aquatik merupakan fase yang mengandung logam murni hasil ekstraksi.

Adapun parameter yang mempengaruhi proses desorpsi antara lain: (Kaminski, 1997).

- *Stripping agent*.

Umumnya yang menjadi *stripping agent* adalah asam kuat. Kenaikan konsentrasi *stripping agent* akan mengurangi rasio organik aquatik, hal ini karena jumlah ion H^+ yang bertambah memungkinkan terjadinya proses pergantian ion logam pada senyawa ekstraktan dalam hal ini kitosan. Dari literatur yang diperoleh dengan melakukan proses desorpsi yaitu mengkontakkan kitosan dengan larutan asam HNO_3 diperoleh 97% kitosan bebas dari logam (Schmul, R, 2001). Dalam penelitian digunakan *stripping agent* yaitu H_2SO_4 karena lebih efektif dan menghasilkan logam nikel yang maksimal.

- Waktu desorpsi.

Peningkatan waktu desorpsi akan menyebabkan semakin besarnya waktu kontak ion H^+ dengan ion logam sehingga semakin lama waktu desorpsi maka semakin besar pula driving force yang dilakukan oleh ion H^+ kepada logam.

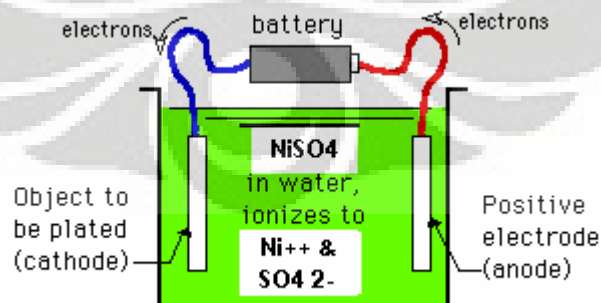
2.10 *Electrowinning*

Metode elektrokimia adalah metode yang didasarkan pada reaksi redoks, yakni gabungan dari reaksi reduksi dan oksidasi, yang berlangsung pada elektroda yang sama/berbeda dalam suatu sistem elektrokimia. Sistem elektrokimia meliputi sel elektrokimia dan reaksi elektrokimia. Sel elektrokimia yang menghasilkan listrik karena terjadinya reaksi spontan di dalamnya di sebut sel galvani. Sedangkan sel elektrokimia di mana reaksi tak-spontan terjadi di dalamnya disebut sel elektrolisis. Peralatan dasar dari sel elektrokimia adalah dua elektroda-umumnya konduktor logam-yang dicelupkan ke dalam elektrolit konduktor ion

(yang dapat berupa larutan maupun cairan) dan sumber arus. Karena didasarkan pada reaksi redoks, pereaksi utama yang berperan dalam metode ini adalah elektron yang di pasok dari suatu sumber listrik. Sesuai dengan reaksi yang berlangsung, elektroda dalam suatu sistem elektrokimia dapat dibedakan menjadi katoda, yakni elektroda di mana reaksi reduksi (reaksi katodik) berlangsung dan anoda di mana reaksi oksidasi (reaksi anodik) berlangsung.

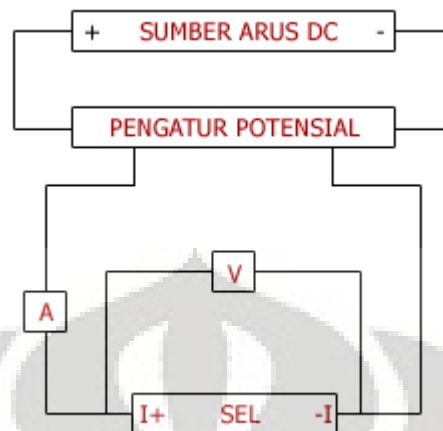
Electrowinning merupakan proses pengambilan kembali dari suatu larutan dengan menggunakan prinsip elektrolisis yaitu dekomposisi larutan senyawa ionik dengan mengalirkan arus listrik pada kutub anoda dan katoda sehingga pada kutub-kutubnya tersebut terjadi suatu reaksi kimia sehingga prinsip elektrolisis sendiri merupakan suatu reaksi reduksi-oksidasi yang tidak spontan. (Purba, M. 2000).

Untuk percobaan ini, garam NiSO_4 terionisasi dalam air menjadi ion Ni^{++} dan ion SO_4^- . Sel terdiri dari dua setengah sel yang elektodenya dihubungkan dengan kawat beraliran listrik searah. Elektron mengalir dari anoda ke katoda. Ion Ni^{++} tertarik ke katoda dan direduksi menjadi $\text{Ni}_{(p)}$. Untuk setiap ion Ni^{++} , 2 elektron digunakan untuk menetralkan muatan positif dan mereduksi atom dari logam Ni^{++} . Jumlah perubahan kimia yang dihasilkan sebanding dengan besarnya muatan listrik yang melewati sel elektrolisis. Selama energi baterai tetap ada, nikel terus melarut dari anode dan menyalut katoda.



Gambar 2.8 Alat Proses *Electrowinning*

Berikut adalah contoh gambar rangkaian sel elektrolisis dengan menggunakan dua buah elektroda:



Gambar 2.9 Rangkaian sel elektrolisis (Sumber : Suwarso., et al (2003))

- Anoda

Anoda merupakan kutub positif dari sel electrowinning. Pada sel electrowinning kemungkinan anoda ikut bereaksi ialah mungkin. Anoda ikut bereaksi melepas elektron dan mengalami oksidasi, kecuali logam inert seperti Pt, Au, dan grafit. Elektrode-elektrode tersebut merupakan inert dikarenakan sulit untuk bereaksi. Apabila anode terbuat dari elektrode inert maka reaksi bergantung pada jenis anion dalam larutan. Anion sisa asam oksida seperti SO_4^{2-} , NO_3^- , dan PO_4^{3-} memiliki potensial oksidasi yang lebih negatif daripada air.

Apabila anode tidak terbuat dari Pt, Au dan Grafit maka anode akan teroksidasi (8), sedangkan apabila anion-anion sisa asam oksida sukar dioksidasi maka air yang akan teroksidasi (9). (Purba, 2000).



- Katode

Katode merupakan kutub negatif dari sel elektrolisis. Pada katode terjadi reaksi reduksi dimana reaksi pada katode bergantung kepada jenis kation dalam larutan. Jika kation merupakan ion-ion dari golongan logam-logam aktif yaitu golongan logam IA, IIA, Al, dan Mn yang memiliki E^0 lebih negatif daripada air, maka air yang akan tereduksi. Selain kation tersebut, maka kation akan tereduksi menjadi unsurnya. Umumnya yang digunakan adalah katode inert, dengan

harapan logam yang ingin diendapkan tidak bereaksi dengan katodenya. (Purba, M. 2000).

- Proses Elektrolisis

Dalam proses elektrolisis, terdapat beberapa aturan dalam reaksinya. Adapun aturan tersebut dapat dilihat pada keterangan dibawah ini.

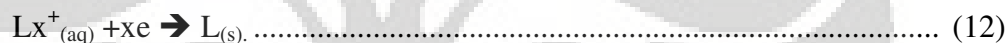
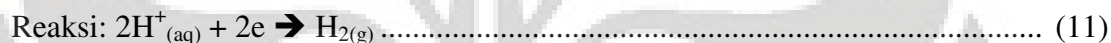
Reaksi di katode bergantung pada jenis kation:

Kation terbagi 2:

- **Logam aktif** (Golongan IA, IIA, Al, dan Mn) → Air yang tereduksi.



- **Kation lain** → Kation yang tereduksi.



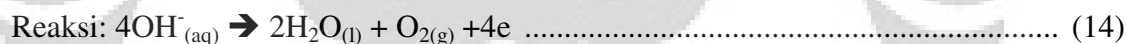
Reaksi di anode bergantung pada jenis anode dan anion:

Anode terbagi 2:

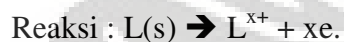
- **Inert (Pt, Au, C)** → Anion → - Sisa Asam Oksi (Air tereduksi)



- Sisa Asam lain atau OH^- (Anion teroksidasi)



- **Anoda tak inert** → Anode teroksidasi



2.11 Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

Metode AAS dipergunakan untuk menganalisa unsur-unsur, khususnya logam dengan cara menghembuskan sampel ke nyala api dan diatomisasi. Atom-atom unsur yang berada dalam nyala api dikarakterisasi berdasarkan absorpsi dan radiasi yang ditimbulkan oleh atom. Analisa terhadap suatu sampel dilakukan melalui perbandingan dengan larutan standar. Preparasi sampel yang berbentuk cair ini berbeda-beda untuk tiap sampel, begitu pula dengan kondisi operasi alat AAS yang disesuaikan dengan sifat dan karakter unsur yang akan dianalisa (www.wikipedia.org).

Besar penyerapan cahaya (absorbansi) dari suatu kumpulan atom atau molekul

dinyatakan oleh Hukum Beer-Lambert.

1. Hukum Lambert menyatakan bahwa proporsi berkas cahaya datang yang diserap oleh suatu bahan/medium tidak bergantung pada intensitas berkas cahaya yang datang. Hukum Lambert ini tentunya hanya berlaku jika di dalam bahan/medium tersebut tidak ada reaksi kimia ataupun proses fisis yang dapat dipicu atau diimbis oleh berkas cahaya datang tersebut. Dalam hal demikian, intensitas cahaya yang keluar setelah melewati bahan/medium tersebut dapat dituliskan dalam bentuk sederhana sbb.:

$$I = T \times I_0 \dots\dots\dots(16)$$

dimana I adalah intensitas berkas cahaya keluar, I_0 adalah intensitas berkas cahaya masuk/datang, dan T adalah transmitansi. Jika transmisi dinyatakan dalam persentase, maka

$$\%T = (I/I_0) \times 100 \text{ (dalam satuan \%)} \dots\dots\dots(17)$$

2. Hukum Beer menyatakan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan dengan konsentrasi dan ketebalan bahan/medium. Yakni

$$A = \epsilon c l \dots\dots\dots(18)$$

Dimana:

- ϵ adalah molar absorpsitivitas untuk panjang gelombang tertentu, atau disebut juga sebagai koefisien ekstinsif (dalam $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),
- c adalah konsentrasi molar (mol l^{-1}),
- l adalah panjang/ketebalan dari bahan/medium yang dilintasi oleh cahaya (cm).

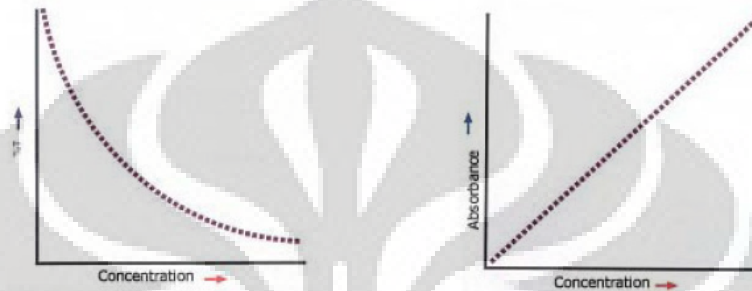
Kombinasi dari kedua hukum tersebut (Hukum Beer-Lambert) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\%T = (I/I_0) \times 100 = \exp(-\epsilon c l) \dots\dots\dots(19)$$

atau

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon c l \dots\dots\dots(20)$$

Gambar 2.10 menunjukkan plot %T vs. c dan A vs. c . Bentuk persamaan terakhir menyatakan sebuah hubungan penting, yakni absorbansi A memiliki hubungan linier dengan konsentrasi c ($A \propto c$) dan dapat ditentukan dengan mengukur ratio antara intensitas cahaya setelah melewati bahan/medium dan intensitas sebelum melewati bahan/medium.



Gambar 2.10 Hubungan Konsentrasi dengan Absorbansi

Karena sifat hubungan linieritas antara A dan c , penentuan konsentrasi bahan/sampel dapat dilakukan dengan lebih mudah jika bekerja dengan absorbansi A daripada bekerja dengan transmisi %T. Konsentrasi dapat ditentukan lewat perkalian atau pembagian sederhana dari nilai koefisien molar ekstinsi yang telah diketahui.



Gambar 211 Alat Uji Atomic Absorption Spectroscopy

2.12 *X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF)*

Metode XRF ini digunakan untuk mengetahui unsur-unsur logam yang terkandung di dalam suatu sampel. Sampel yang digunakan dapat berbentuk padat dan cair. Cara kerja analisa XRF adalah prinsip eksitasi masing-masing unsur karena terkena pancaran sinar-X. Dengan energi tinggi elektron dari setiap unsur yang disinari oleh sinar-X akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi sehingga pada kulit paling luar akan terjadi kekosongan.

Beberapa saat setelah penyinaran dihentikan, elektron akan kembali ke tingkat energi yang lebih rendah asalnya, dengan memancarkan emisi sinar-X dengan panjang gelombang tertentu yang khas untuk masing-masing unsur. Pancaran emisi sinar-X ini akan ditangkap oleh detektor yang kemudian akan diterjemahkan oleh prosessor menjadi tampilan hasil analisis.

Terdapat dua tipe model dari XRF yaitu:

- *Wavelength dispersive spectrometer* (WDX atau WDS), dimana foton dipisahkan dengan difraksi menggunakan kristal sebelum dideteksi.
- *Energy dispersive spectrometer* (EDX atau EDS) dimana pendetektor berfungsi untuk mengetahui energi yang dibawa oleh foton saat foton tersebut terdeteksi. EDX memiliki keterbatasan dalam hal limit deteksi dibandingkan WDX.

2.13 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Kemampuan atau keunggulan SEM terutama disebabkan oleh beragamnya sinyal yang dihasilkan oleh interaksi antara berkas elektron dengan spesimen. Deteksi dan pengolahan terhadap sinyal yang beragam itu menghasilkan berbagai tampilan data.

Ditinjau dari jalannya berkas media, SEM dapat dianalogikan dengan mikroskop optik metalurgi. SEM dan mikroskop optik metalurgi menggunakan prinsip refleksi, dalam arti permukaan spesimen memantulkan berkas media.

Teknik SEM pada hakekatnya merupakan pemeriksaan dan analisis permukaan. Data atau tampilan yang diperoleh adalah data dari permukaan atau dari lapisan yang tebalnya sekitar 20 μm dari permukaan. Gambar permukaan yang diperoleh merupakan gambar topografi dengan segala tonjolan dan lekukan permukaan. Gambar topografi diperoleh dari penangkapan pengolahan elektron sekunder yang dipancarkan oleh spesimen.

Kata kunci dari prinsip kerja SEM adalah *scanning* yang berarti bahwa berkas elektron “menyapu” permukaan spesimen, titik demi titik dengan sapuan membentuk garis demi garis, mirip seperti gerakan mata yang membaca. Sinyal elektron sekunder yang dihasilkannya adalah dari titik pada permukaan, yang selanjutnya ditangkap oleh SE detector dan kemudian diolah dan ditampilkan pada layar CRT (TV). *Scanning coil* yang mengarahkan berkas elektron bekerja secara sinkron dengan pengarah berkas elektron pada tabung layar TV, sehingga didapatkan gambar permukaan spesimen pada layar TV. Sinyal lain yang penting adalah *back scattered electron* yang intensitasnya tergantung pada nomor atom unsur yang ada pada permukaan spesimen. Dengan cara ini akan diperoleh gambar yang menyatakan perbedaan unsur kimia di mana warna terang menunjukkan adanya unsur kimia yang lebih tinggi nomor atomnya.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kembali logam nikel dari limbah *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dengan perlakuan *leaching* dilanjutkan dengan proses adsorpsi kitosan dan desorpsi kitosan dan diakhiri dengan proses *electrowinning*.

3.1. Lokasi Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di LDPK (Laboratorium Dasar Proses Kimia) Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok.

3.2. Bahan Penelitian dan Alat Penelitian

Pada penelitian kali ini bahan dan peralatan yang dibutuhkan akan digunakan tahap pembuatan partikel kitosan, *leaching* limbah katalis, adsorpsi menggunakan kitosan, *stripping* logam nikel dari kitosan, serta *electrowinning* menggunakan elektrolit hasil *stripping* dan elektrode inert.

3.2.1. Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

Tabel 3.1 Bahan penelitian yang dibutuhkan

Kegiatan	Bahan	Kegunaan
Pembuatan Kitosan	Limbah cangkang rajungan	Limbah yang akan digunakan dalam penelitian.
	HCl 5M	Larutan yang digunakan untuk proses demineralisasi dan penyesuaian pH saat penyerapan ion nikel.

Tabel 3.1 Bahan penelitian yang dibutuhkan (lanjutan)

	NaOH 5M	Larutan untuk proses deproteinasi, deasetilasi dan penyesuaian pH saat penyerapan ion nikel.
	Aseton	Larutan untuk proses depigmentasi
	10% NaOCl	Larutan untuk proses depigmentasi.
	Aquades	Pencucian crude kitin pada akhir setiap tahap proses.
Leaching limbah <i>spent catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃	Limbah <i>spent catalyst</i> NiO/Al ₂ O ₃	Limbah yang akan digunakan untuk proses <i>leaching</i> .
	H ₂ SO ₄	<i>Leaching agent</i>
Adsorpsi Kitosan	NaOH	Sebagai pengatur pH larutan.
	H ₂ SO ₄	Sebagai pengatur pH larutan.
Desorpsi Kitosan	H ₂ SO ₄	Sebagai <i>stripping agent</i> , sebagai variable konsentrasi dengan melakukan proses pengenceran.
<i>Electrowinning</i>	Elektroda: Grafit	Untuk mengelektrolisis ion nikel dalam larutan.

3.2.2. Peralatan Penelitian

Alat-alat yang digunakan selama proses penelitian ini antara lain:

Tabel 3.2 Peralatan dalam penelitian

Alat	Kegunaan
<i>Beaker Glass</i> 1000ml	Tempat berlangsungnya reaksi.
<i>Beaker Glass</i> 150 ml	Wadah untuk menampung larutan.
<i>Hot Plate</i>	Pemanas <i>beaker glass</i> .
<i>Magnetic stirrer</i>	Pengaduk selama reaksi.
Pipet volum 10ml	Mengukur volume cairan.
<i>Bulb</i> 1 buah	Mengukur volume cairan.
Pipet tetes	Mengambil reaktan.
Gelas ukur	Mengukur volume larutan.
Pengaduk	Mengaduk larutan agar menjadi homogen.

Tabel 3.2 Peralatan dalam penelitian (lanjutan)

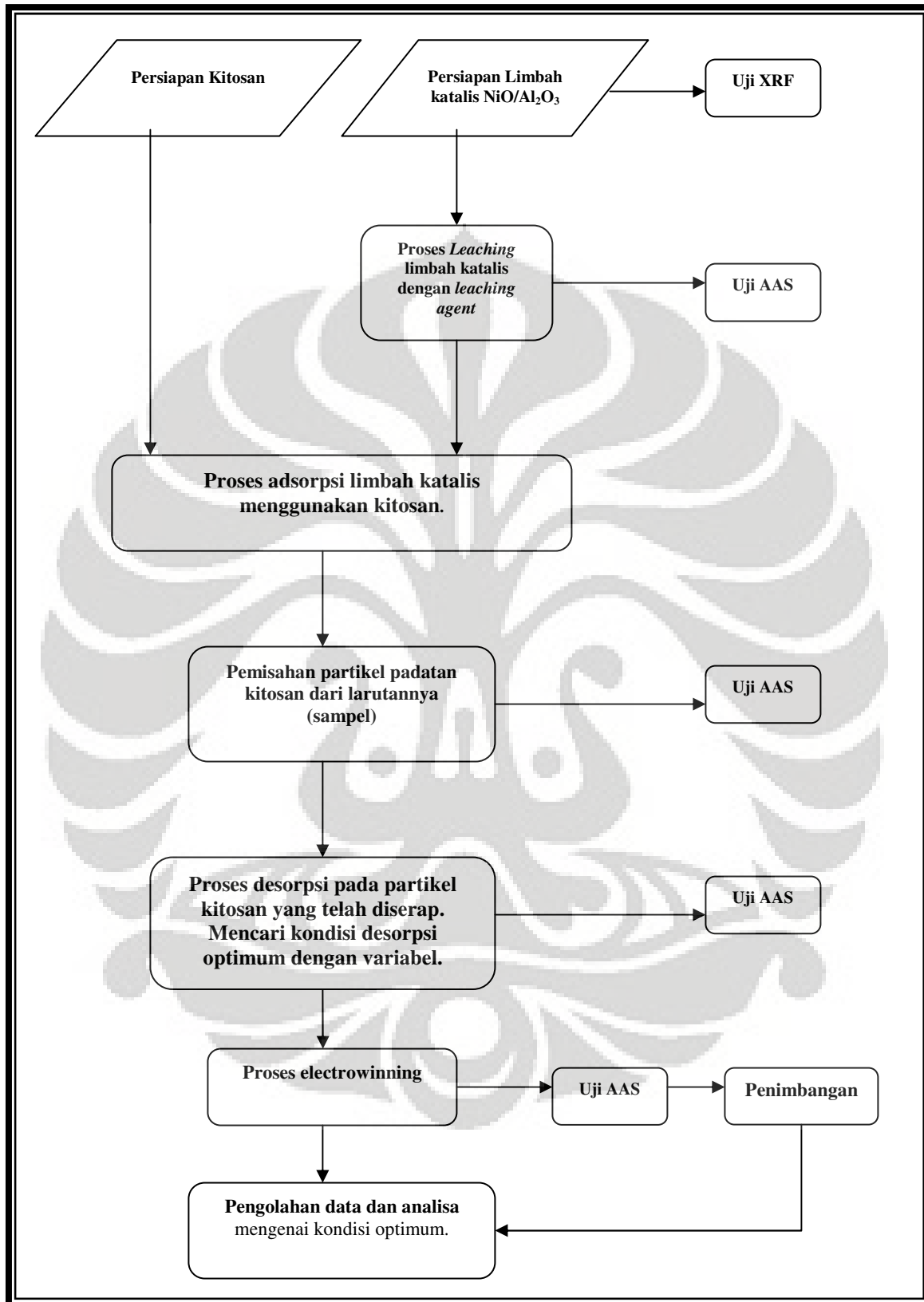
Oven	Mengeringkan kitin dan kitosan yang telah diproses.
Blender	Alat untuk memperkecil ukuran partikel (menggerus) cangkang rajungan.
pH meter	Alat untuk mengukur tingkat pH.
Kertas Ph	Kertas lakmus untuk mengukur pH.
Cawan penguap	Wadah bahan untuk diletakkan dalam oven.
Buchner	Alat untuk menyaring crude kitin atau kitosan.
Kertas saring	Menyaring partikel crude kitin atau kitosan.
Timbangan	Alat untuk mengukur massa.
Pengayak	Alat untuk mengayak serbuk cangkang rajungan dan partikel katalis NiO/Al ₂ O ₃ .
Stop watch	Alat untuk menghitung waktu.
Kompresor	Alat untuk mengeringkan alat.
<i>Fourier Transform InfraRed (FTIR)</i>	Alat mengukur derajat deasetilasi pada pembuatan kitosan.
<i>Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)</i>	Alat menguji sampel.
<i>X-Ray Fluorescence Spectrometer (XRF)</i>	Alat menguji sampel.

3.3. Diagram Alir Penelitian

Secara umum penelitian ini terbagi menjadi empat tahapan, antara lain:

1. Preparasi kitosan.
2. Persiapan limbah untuk penelitian (karakterisasi, *grinding*, dll)
3. Proses *leaching*.
4. Proses adsorpsi dengan kitosan.
5. Proses stripping kitosan.
6. *Electrowinning*

Adapun diagram alir dari penelitian ini dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 3.1 Diagram alir keseluruhan proses penelitian

Keterangan bagan:

3.3.1. Preparasi kitosan

Pada bab sebelumnya (Tinjauan Pustaka) telah dipaparkan bagan mengenai proses pembuatan kitosan. Proses ini bertujuan untuk memperoleh kitosan yang akan dipergunakan pada proses *recovery* nikel. Untuk pembahasan lebih rinci, akan dijabarkan mengenai tahapan-tahapan pembuatan kitosan.

Merujuk pada penelitian sebelumnya (Komariah, 2006), tahapan-tahapan pembuatan kitosan antara lain:

- Limbah cangkang rajungan dilakukan pencucian, pengeringan, dan penggerusan.
- Karakterisasi fisik kitosan menggunakan SEM. Dengan melakukan uji SEM dapat diperoleh informasi mengenai diameter pori kitosan yang dipergunakan. Apabila diperoleh data diameter pori kitosan lebih besar dibandingkan ukuran partikel nikel yang teradsorpsi, maka dapat terjadi ikatan fisik antara keduanya.
- Hasil penggerusan didemineralisasi (dengan menggunakan 1M HCl selama 1 jam dengan perbandingan *solid:solvent* 1:15) di mana berat kitosan yang akan didemineralisasi adalah sebanyak 150 gram. Kitosan dicuci dan disaring, kemudian digunakan untuk proses selanjutnya.
- Melakukan proses deproteinasi dengan menggunakan 1M NaOH selama 2 jam pada temperatur konstan, yaitu $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan perbandingan *solid:solvent* 1:10. Kitosan dicuci dan disaring, kemudian dimasukkan ke dalam oven dengan suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam.
- Melakukan depigmentasi menggunakan NaOCl 0,315% dengan waktu 5 menit dan perbandingan *solid:liquid* 1:10. Dalam proses ini digunakan pula aseton dengan perbandingan 1:10 (w/v).
- Melakukan proses deasetilasi dengan menggunakan NaOH 50% dengan temperatur $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan perbandingan *solid:liquid* 1:10. Lama pemanasan yang digunakan adalah selama 45 menit. Hasil deasetilasi dicuci dan disaring kemudian dikeringkan di dalam oven $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Perhitungan derajat deasetilasi dengan menggunakan alat FTIR (*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*).

3.3.2. Preparasi *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dan sampel

Limbah *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ tidak diberikan perlakuan khusus dikarenakan kondisi optimum mengacu pada penelitian sebelumnya (Herminna,

2005). Sampel limbah padat dihaluskan dengan cara digerus hingga menjadi partikel kecil homogen yang halus. Semakin kecil partikel yang dihasilkan dari penggerusan maka semakin efektif proses *leaching*. Serbuk yang telah digerus ini yang merupakan sampel dasar dan akan dikarakterisasi dengan analisa XRF. Analisa XRF dilakukan untuk mengetahui kondisi awal susunan unsur-unsur logam dari katalis padatan tersebut.

3.3.3. Preparasi larutan *leaching agent*

Dalam proses *leaching* akan digunakan asam kuat seperti asam sulfat, asam nitrat, dan sebagainya. Namun, dalam penelitian asam kuat yang digunakan adalah asam sulfat. Asam sulfat yang tersedia diencerkan hingga memperoleh volume larutan yang dibutuhkan, dengan persamaan pengenceran yaitu:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \dots \dots \dots (21)$$

Keterangan:

M_1 = konsentrasi awal larutan (M)

M_2 = konsentrasi larutan yang diinginkan (M)

V_1 = Volume awal larutan (ml)

V_2 = Volume larutan yang diinginkan (ml).

3.3.4. Proses *Leaching*

Asam kuat yang berperan sebagai *leaching agent* tersebut dicampur dengan limbah *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dengan komposisi tertentu. Selain itu pula proses ini diperlakukan pengadukan yang dilakukan menggunakan pengaduk *magnetic stirrer* dengan tujuan agar sistem menjadi lebih homogen, dengan kata lain untuk menyeragamkan distribusi partikel terlarut. Pengadukan dilakukan dalam labu erlenmeyer 1000 mL sebagai wadah larutan *leaching*. Untuk mencegah terjadinya penguapan dari larutan, digunakan penutup yang berupa *aluminium foil*.

Pada proses *leaching* dalam penelitian ini dicari kondisi optimumnya, dengan prosedur antara lain (Kim, 2005):

1. Menganalisis efek *leaching reagents*

Percobaan dilakukan melibatkan suatu *leaching reagents* dimana telah dipilih menggunakan *leaching agent* yaitu H_2SO_4 .

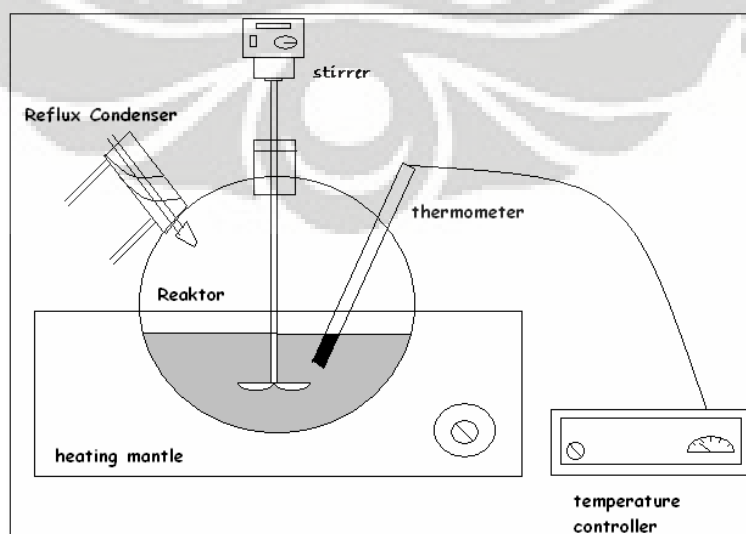
2. Menganalisis pengaruh konsentrasi

Konsentrasi divariasikan antara 0,5 – 2 M dimana temperatur *leaching* dijaga konstan $60\text{ }^\circ\text{C}$ dan waktu selama 90 menit. Perbandingan *solid : liquid* yang digunakan adalah 1:20. Setelah diperoleh 4 variasi konsentrasi, dilakukan pengujian AAS.

3. Mengukur temperatur *leaching*

Percobaan dilakukan dengan menvariasikan temperatur, untuk mendapatkan temperatur optimum, yaitu divariasikan antara $30\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatur diukur menggunakan termometer yang dihubungkan dengan temperatur *controller*. Konsentrasi optimum yang diperoleh dari optimasi pertama digunakan dalam optimasi kedua. Prosedur serupa dilakukan dalam tahapan ini. Hasil percobaan diuji menggunakan AAS sehingga diperoleh kondisi optimum proses *leaching*.

Adapun susunan peralatan yang dapat digunakan untuk proses *leaching* adalah sebagai berikut:

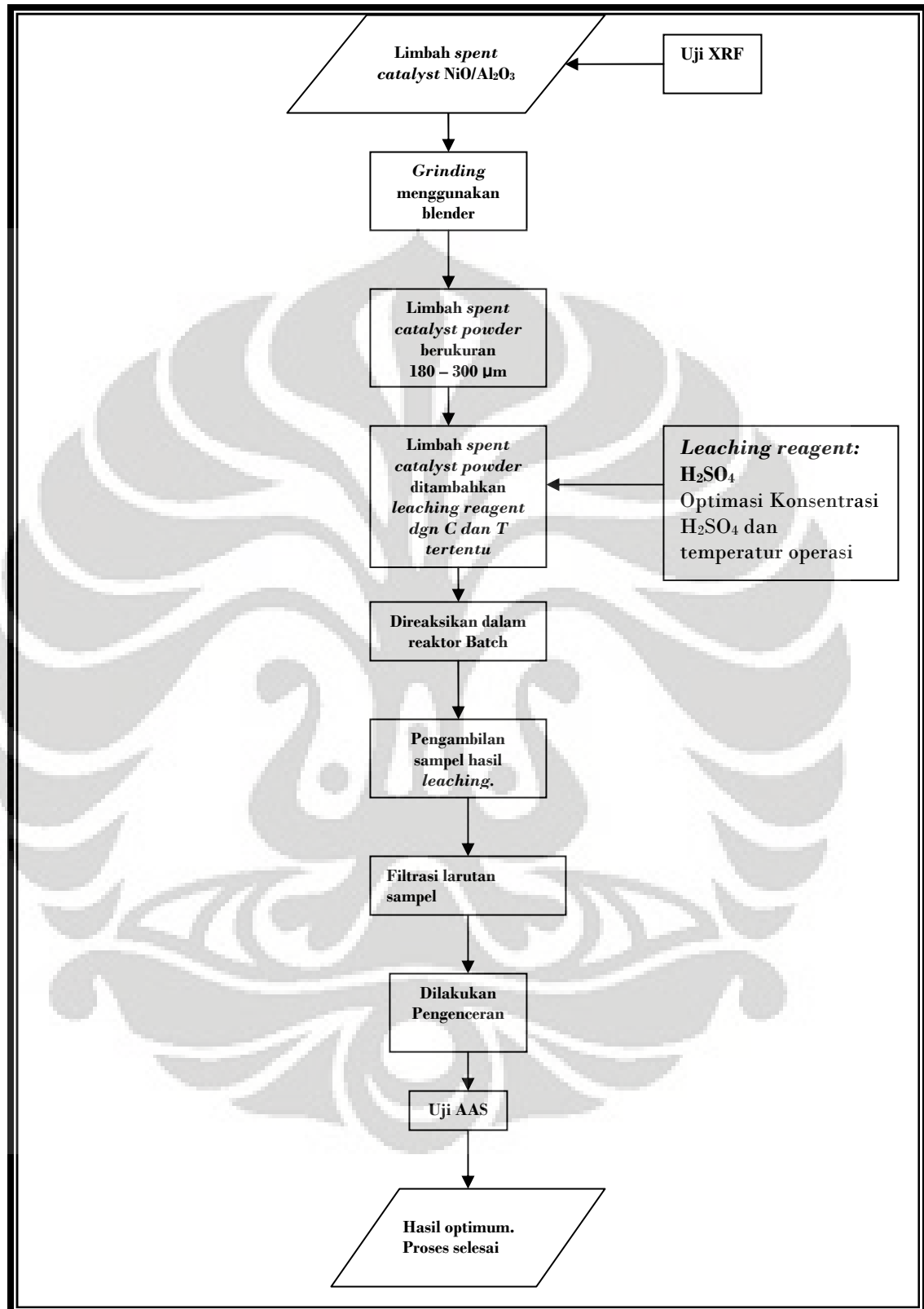


Gambar 3.2 Skema diagram dari aparatus *leaching* (Kim, 2005)

Keterangan gambar:

Peralatan	Fungsi
<i>Stirrer</i>	Untuk mengaduk larutan agar distribusi molekul merata selama proses <i>leaching</i> .
<i>Heater</i>	Sebagai pemanas, agar reaksi berjalan lebih cepat.
<i>Reflux condenser</i>	Untuk mengurangi kehilangan air akibat evaporasi.
Reaktor	Tempat berlangsungnya reaksi <i>leaching</i> .
<i>Thermometer</i>	Untuk mengukur suhu larutan.
<i>Temperature controller</i>	Sebagai pengadjust temperature sistem.





Gambar 3.3 Skema Proses Leaching (Kim, 2005)

3.3.5. Proses Penyaringan dan Uji AAS

Proses penyaringan bertujuan untuk menyaring partikel-partikel besar logam yang belum *leaching* dengan menggunakan kertas saring. Mengambil larutan hasil *leaching* sebanyak 10 ml dan diencerkan dengan 1000 ml larutan. Larutan tersebut kemudian dianalisa menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) untuk mengetahui kandungan logam dalam sampel tersebut.

3.3.6 Adsorpsi Logam oleh Kitosan

Adsorpsi logam nikel pada kitosan merupakan proses selanjutnya dimana dalam penelitian ini dicari kondisi optimum adsorpsi logam nikel pada kitosan. Kitosan yang digunakan merupakan kitosan yang diperoleh dengan mengikuti prosedur sebelumnya yakni dengan kadar abu dan protein terkecil serta derajat deasetilasi tertinggi. Secara umum prosedur percobaan adsorpsi logam nikel pada kitosan adalah sebagai berikut:

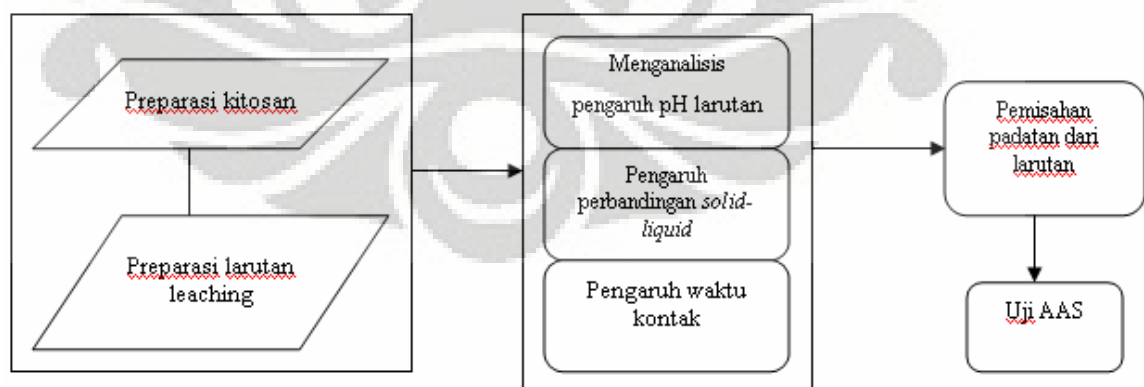
- Preparasi sampel kitosan dan larutan hasil *leaching* katalis NiO/Al₂O₃.
- Melakukan proses adsorpsi.

Proses ini dilakukan dengan mengontakkan kitosan dan larutan *leaching* pada *beaker glass*. Proses ini terbagi atas 3 tahapan antara lain:

- a. Menganalisis pengaruh pH larutan
 - pH limbah divariasikan pada pH 1, 2, 3, dan 4.
 - Pengaturan pH menggunakan NaOH 5M dan H₂SO₄ 5M.
 - Waktu penyerapan dibuat konstan yaitu 1 jam.
 - Perbandingan berat kitosan dan larutan hasil *leaching* yang digunakan adalah 1:100 (w/v).
 - Suhu yang digunakan merupakan suhu ruang
 - Kecepatan *stirrer* dijaga konstan sebesar 200 rpm.
- b. Menganalisis pengaruh perbandingan *solid-liquid*
 - Limbah yang digunakan adalah limbah dengan pH hasil percobaan a.
 - Waktu penyerapan dibuat konstan yaitu 1 jam.

- Perbandingan *solid-liquid* divariasikan antara lain 1:50, 1:100, 1:150, 1:200.
 - Temperatur yang digunakan adalah temperatur ruang.
 - Kecepatan pengadukan dibuat tetap yaitu 200 rpm.
- c. Menganalisis pengaruh waktu kontak.
- pH limbah yang dipergunakan adalah hasil dari percobaan a.
 - Suhu yang digunakan merupakan suhu ruang.
 - Kecepatan pengadukan konstan yaitu 200 rpm.
 - Perbandingan *solid-liquid* yang dipergunakan adalah hasil dari percobaan b.
 - Waktu kontak divariasikan dengan rentang 10 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, dan 120 menit.

Setelah melakukan tiga percobaan diatas dan diperoleh kondisi optimum dari tiap-tiap variabel bebas, dilakukan pemisahan padatan partikel kitosan yang telah dikontakkan dengan larutan. Kitosan dipisahkan menggunakan kertas saring dimana akan tertinggal pada kertas saring. Larutan hasil pemisahan dilanjutkan dengan melakukan pengujian AAS yang mana tujuannya adalah untuk menganalisa dan menghitung kadar nikel yang teradsorp oleh kitosan.



Gambar 3.4 Proses Adsorpsi dengan kitosan

3.3.7 Proses Desorpsi Kitosan

Proses ini dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi dari *stripping agent*, dimana *stripping agent* yang digunakan adalah H_2SO_4 . Adapun prosedur penelitian ini adalah:

- Pengadukan konstan 200 rpm.
- Temperatur sistem adalah $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Adapun tahapan dari *stripping* kitosan yaitu:

- a. Menganalisis pengaruh konsentrasi *stripping agent*.
 - Melakukan variasi konsentrasi H_2SO_4 0,5M, 1 M, 1,5 M.
 - Waktu *stripping* dilakukan selama 2 jam.
 - Kondisi lainnya mengikuti 2 kondisi diatas.
- b. Menganalisis pengaruh waktu *stripping*.
 - pH larutan yang digunakan adalah hasil optimum dari percobaan a.
 - Waktu divariasikan selama 10 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit.
 - Kondisi lainnya mengikuti 3 kondisi diatas.

Sampel larutan dilanjutkan dengan pengujian menggunakan AAS yang bertujuan untuk mengetahui kadar logam yang berhasil didesorpsi.

3.3.8 Proses *Electrowinning*

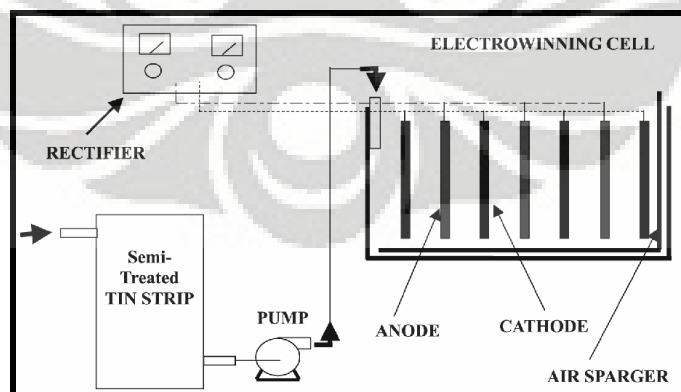
Percobaan tahap ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum pengendapan logam nikel, sehingga diperoleh nikel yang maksimum.

Adapun tahapan-tahapan yang dilakukan adalah sebagai berikut:

- a. Persiapan *electrowinning*
 - Anoda dan katoda yang digunakan dalam proses ini adalah menggunakan elektrode inert, yaitu elektrode grafit. Adapun alasan menggunakan grafit dan bukan elektrode inert lainnya adalah karena segi ekonominya yaitu lebih murah. Katode yang digunakan adalah plat logam aluminium (ukuran 2x2 cm).

- Larutan elektrolit yang digunakan adalah larutan hasil *desorpsi*.
 - Mengalirkan arus listrik dengan sumber arus DC menggunakan *rectifier*.
 - Menggunakan rangkaian yang disusun seri ampermeter dan tahanan geser.
 - Temperatur dijaga tetap pada 60 °C.
 - Digunakan larutan dengan pH 3.
- b. Menganalisis pengaruh kuat arus dan waktu kontak.
- Melakukan variasi rapat arus pada 50,6mA, 105,5mA, 140,7mA
 - Waktu yang digunakan untuk tiap rapat arus adalah 30 menit, 60 menit, dan 90 menit.
 - Kondisi lainnya dijaga tetap (kondisi pada **persiapan *electrowinning***).
- c. Pengambilan hasil *electrowinning*.
- Dalam pengambilan hasil *electrowinning* dapat diambil langsung dari katode kemudian dikeringkan dan ditimbang, atau dapat dikeringkan langsung pada katode kemudian ditimbang.

Berikut ini adalah gambar alat *electrowinning* secara umum:



Gambar 3.5 Sel *Electrowinning*

Keterangan gambar diatas:

1. *Rectifier* berfungsi untuk mengalirkan arus listrik ke anode dan katode.

2. Pompa berfungsi untuk mengalirkan larutan elektrolit hasil *stripping*.
3. Anode berperan sebagai kutub positif, digunakan elektrode inert.
4. Katode berperan sebagai kutub negatif, digunakan elektrode inert.
5. *Air sparger* berfungsi untuk menghilangkan udara dalam proses ini.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dijelaskan hasil penelitian yang telah dilakukan dan analisa dari data yang diperoleh. Penelitian ini dilakukan secara 4 tahap yaitu karakterisasi nikel dengan uji XRF dilanjutkan dengan tahap *leaching*, proses adsorpsi logam nikel oleh kitosan dan desorpsi logam nikel dari kitosan. Pengujian hasil dari tahapan ini digunakan alat uji AAS.

4.1 Karakterisasi *Spent Catalyst* NiO/Al₂O₃

Spent catalyst yang digunakan pada penelitian ini adalah *spent catalyst* yang digunakan pada unit reformer untuk proses *steam reforming* pada pabrik pengolahan minyak bumi Pertamina UP VI Balongan yaitu pada unit *Hydrogen Plant*. Karakterisasi *spent catalyst* dapat dilakukan dengan 2 alat uji yaitu menggunakan uji XRF atau uji AAS.

Wujud dari katalis dan *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ dari *Hydrogen Plant Unit* Pertamina Balongan dapat dilihat pada Gambar 4.1 dan 4.2.



Gambar 4.1 Katalis NiO/Al₂O₃ dari Hydrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan



Gambar 4.2 *Spent Catalysts* NiO/Al₂O₃ dari Hydrogen Plant UP-VI Pertamina Balongan

Sebelum digunakan dalam proses, katalis NiO/Al₂O₃ memiliki spesifikasi seperti pada Tabel 4.1 (Ariola, 2004)

Tabel 4.1 Spesifikasi Katalis NiO/Al₂O₃ Pertamina UP-VI Balongan

<i>KOMPONEN</i>	<i>UNIT</i>	<i>KADAR DALAM KATALIS</i>
Ni	%wt	>14
Al ₂ O ₃	%wt	65-75
K ₂ O	%wt	<0,05
SiO ₂	%wt	<0,05
S	%wt	<0,15
Na	%wt	<0,05
Fe	%wt	<0,02
Cl	%wt	<0,01
Zn	%wt	<0,01
Cr	%wt	<0,01
C	%wt	<0,1
Luas Permukaan	m ² /gr	10-20

Setelah proses *steam reforming* berjalan, katalis yang telah terpakai (*spent catalyst*) tidak lagi digunakan. Oleh sebab itu, *spent catalyst* dikarakterisasi untuk mengetahui kadar unsur-unsur di dalamnya. Hasil karakterisasi dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Analisis X-Ray Fluorescence (XRF) pada *Spent Catalyst NiO/Al₂O₃*

Chemical Formula	wt(%)
Al ₂ O ₃	57,3407
SiO ₂	19,7688
P ₂ O ₅	0,5265
K ₂ O	0,1679
CaO	0,167
Cr ₂ O ₃	0,2228
Fe ₂ O ₃	0,6199
NiO	21,0114
S	0,175

Dari hasil analisa XRF (lampiran) diperoleh data bahwa senyawa NiO dalam *spent catalyst NiO/Al₂O₃* adalah sebesar 21,0114%. Jumlah nikel dalam katalis ini cukup signifikan sehingga dilakukan *recovery* nikel dari *spent catalyst* untuk menjadikan nikel dapat kembali bernilai tinggi.

4.2 Karakterisasi Kitosan

Kitosan merupakan nama lain dari kitin terdeasetilasi. Oleh sebab itu, salah satu faktor yang dapat digunakan untuk mengkarakterisasi kitosan adalah derajat deasetilasi, dimana syarat dari kitosan memiliki derajat deasetilasi diatas 50%. Perhitungan derajat deasetilasi dapat digunakan persamaan 20.

$$DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \left(\frac{100}{1.33} \right) \right] \dots\dots\dots(22)$$

Keterangan:

- A₁₆₅₅: absorbansi pada panjang gelombang 1655.

Panjang gelombang tersebut menunjukkan ikatan Amide yang bertujuan untuk menghitung kandungan N-acetyl.

- A₃₄₅₀: absorbansi pada dan panjang gelombang 3450 cm

Panjang gelombang tersebut merupakan ikatan hidroksil sebagai faktor koreksi untuk sampel ketebalan film dari kitosan tersebut.

- Faktor 1.33 merupakan nilai dari A_{1655}/A_{3450} untuk kitosan yang terdeasetilasi sempurna.

4.2.1 Tahapan dan Fenomena Dalam Pembuatan Kitosan

Tahapan yang dilakukan hingga kitosan dapat digunakan ada 4 tahapan. Sebelum melalui 4 tahapan, dilakukan proses penumbukan (*grinding*).



Gambar 4.3 Cangkang Setelah Tahapan *Grinding*

Fenomena yang terjadi dari setiap tahapan yang dilakukan antara lain:

- Tahapan Demineralisasi

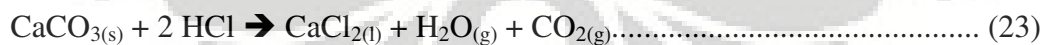
Demineralisasi adalah proses menghilangkan mineral-mineral dari cangkang rajungan menggunakan larutan asam kuat HCl. Faktor yang berpengaruh terhadap demineralisasi optimum adalah konsentrasi HCl dan variabel waktu *digestion*. Secara teori, peningkatan konsentrasi HCl terhadap proses ini dapat menyebabkan semakin banyak mineral yang terikat dengan ion klorida melepaskan gas karbon dioksida (CO₂) dan gas H₂O. Dalam tahapan ini, digunakan HCl 1M selama 1 jam dengan perbandingan *solid:solvent* 1:15 (w/v). Kondisi lainnya yaitu penggunaan *stirrer* 400 rpm dan menggunakan kondisi suhu ruang. Kadar mineral dalam cangkang rajungan dapat diketahui dengan melakukan analisa kadar abu. Hal ini menunjukkan jumlah mineral yang tersisa akibat banyaknya mineral yang bereaksi dengan larutan HCl. Jika kandungan mineral di dalamnya masih banyak, maka hal ini dapat mengganggu proses transformasi kitin menjadi kitosan pada proses deasetilasi. Ion OH⁻ akan berikatan dengan mineral-

mineral sedangkan ion tersebut dibutuhkan untuk melepas gugus asetil pada proses deasetilasi.

Fenomena yang terjadi ketika HCl 1M dan cangkang rajungan direaksikan adalah terbentuk buih yang terkumpul pada permukaan larutan. Selain itu buih juga disertai dengan adanya bagian-bagian dari cangkang yang tidak ikut bereaksi sehingga ikut bercampur dengan buih tersebut. Setelah 1 jam, buih berkurang kuantitasnya dan larutan menjadi berwarna kuning keruh. Fenomena terbentuknya buih tersebut menandai adanya gas karbon dioksida dan uap air (persamaan 23). Gambar 4.4 menggambarkan kondisi saat proses demineralisasi.



Gambar 4.4 Tahapan Demineralisasi



Setelah kondisi tiap parameter dipenuhi, dilakukan pencucian dengan *aquades* dan dilakukan penyaringan untuk diperoleh fasa solidnya. Cangkang yang telah tersaring dimasukkan ke dalam cawan penguap dan dipanaskan

dalam oven pada suhu 110 °C selama 2 jam untuk menghilangkan air dari cangkang tersebut.

- Tahapan Deproteinasi

Proses deproteinasi adalah proses penghilangan protein dari kitin. Variabel-variabel yang mempengaruhi proses ini adalah konsentrasi NaOH dan waktu deproteinasi. Tahapan ini *crude* kitin dicampurkan dalam larutan NaOH 1 M selama 2 jam pada temperatur konstan, yaitu $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan perbandingan *solid:solvent* 1:10 (Komariah, 2006).

Fenomena yang terjadi ketika larutan NaOH dan kitosan direaksikan yaitu busa berwarna putih yang larut merata dalam larutan yang diduga merupakan protein. Reaksi semakin baik dikarenakan adanya penggunaan *stirrer* untuk mempercepat proses penghilangan protein. Kandungan protein pada *crude* kitin terikat oleh ion natrium membentuk senyawa Natrium proteinat. Di pasaran, kitin yang beredar mempunyai kadar protein yang bervariasi dan berkisar 5 - 8%. Proses deproteinasi ini dilakukan untuk menentukan kualitas kitin selama proses penyimpanan. Kitin dengan kandungan protein yang masih banyak akan cenderung mengalami kerusakan selama masa penyimpanan. Tahapan ini diakhiri dengan melakukan pencucian menggunakan *aquades* hingga mencapai pH normal dan melakukan penyaringan untuk diperoleh fasa solidnya.

- Tahapan Depigmentasi

Digunakan larutan NaOCl 0,315% dalam waktu 5 menit dan perbandingan *solid:liquid* 1:10. Kondisi lainnya yaitu penggunaan *stirrer* sebesar 400 rpm dan menggunakan kondisi suhu ruang. Larutan NaOCl yang dimiliki merupakan NaOCl 10%, sehingga dilakukan pengenceran untuk mendapatkan konsentrasi NaOCl yang diinginkan. Setelah kondisi parameter dipenuhi, dilakukan pencucian dengan *aquades* kemudian dilakukan

penyaringan untuk diperoleh kembali fasa solidnya. Selain menggunakan NaOCl, juga digunakan aseton dengan komposisi yang sama dengan NaOCl.

Fenomena yang terjadi yaitu timbul gelembung-gelembung saat cangkang dimasukkan ke dalam larutan NaOCl. Hal ini menunjukkan terjadinya reaksi antara keduanya. Gelembung yang terjadi menandakan terdapat $\text{CO}_2(\text{g})$ dalam larutan. Perubahan fisik lainnya yang juga terjadi adalah warna larutan yang semula kuning keruh mulai memudar dan *crude* kitosan menjadi berwarna krem muda. Gambar 4.5 dan 4.6 menggambarkan kondisi saat dilakukan proses depigmentasi.



Gambar 4.5 Tahapan Depigmentasi



Gambar 4.6 Gelembung Hasil Reaksi Dengan NaOCl

- Tahapan Deasetilasi

Proses deasetilasi diperlukan untuk mengubah kitin menjadi kitosan. Dalam tahapan ini digunakan larutan NaOH 50% dengan temperatur 110 °C, *stirrer* sebesar 400 rpm dan perbandingan *solid:liquid* 1:10. Adapun alasan digunakannya NaOH 50% berat yaitu disebabkan karena pada kondisi tersebut transformasi dari gugus asetil yang berikatan dengan atom nitrogen

membentuk gugus amina dengan jumlah paling optimum. Dikarenakan konsentrasi NaOH yang digunakan cukup tinggi, reaksi yang terjadi sangat cepat. Pada dasarnya, semakin tinggi konsentrasi NaOH, maka derajat deasetilasi juga akan semakin tinggi. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi NaOH pemutusan ikatan antara gugus asetil dengan atom nitrogen akan semakin efektif (Komariah, 2006). Dalam proses deasetilasi digunakan suhu tinggi karena struktur sel-sel kitin tebal dan kuatnya ikatan hidrogen di antara atom nitrogen dan gugus karboksil.

Perlakuan terakhir adalah melakukan pencucian dan penyaringan untuk diperoleh kitosan yang dapat digunakan untuk proses berikutnya. Perhitungan derajat deasetilasi dengan menggunakan alat FTIR (*Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*). Fenomena yang terjadi dalam tahapan ini dapat dilihat pada Gambar 4.7.

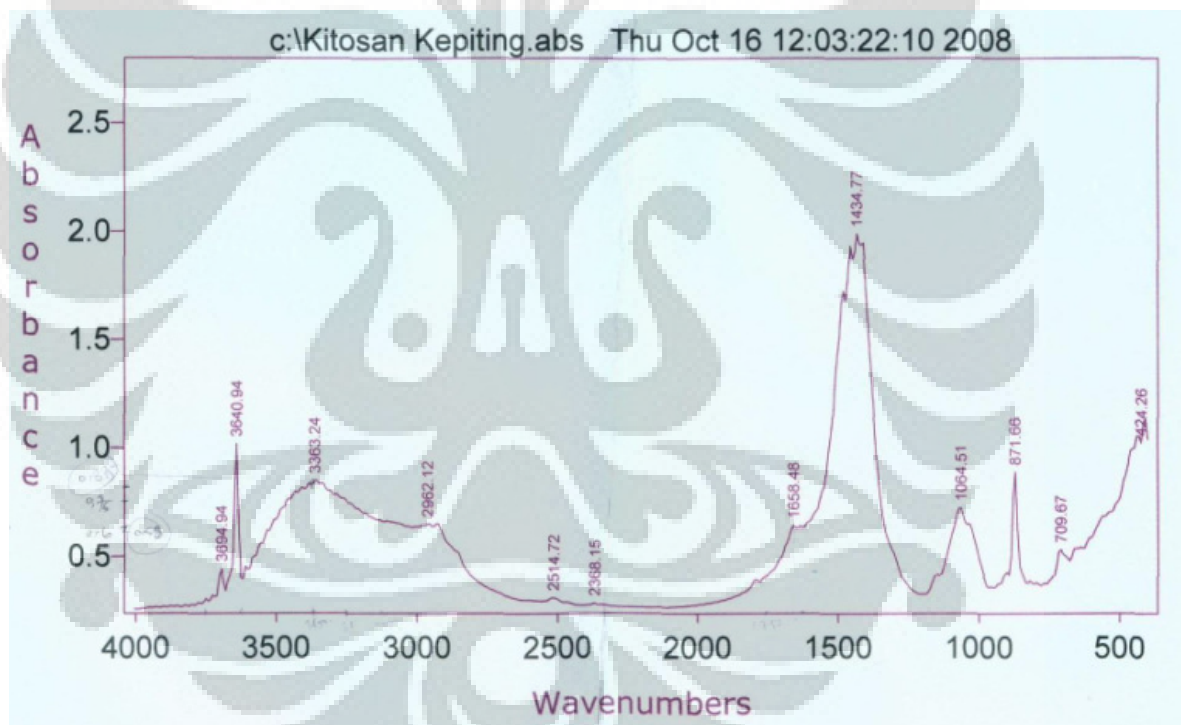


Gambar 4.7 Tahapan Deasetilasi

4.2.2 Produk Kitosan

Kitosan dipergunakan sebagai adsorben dikarenakan kitosan mampu menyeleksi logam yang akan diadsorbnya. Dengan kata lain, kitosan mampu melakukan selektivitas terhadap logam mana yang teradsorb. Dalam hal ini limbah *spent catalyst* NiO/Al₂O₃ terdiri dari berbagai macam substansi logam, dan diharapkan logam yang dapat teradsorb ialah logam nikel.

Dengan menggunakan alat uji FTIR, sampel kitosan dianalisa dan menunjukkan derajat deasetilasi sebesar 50,2%. Angka 50,2% dihitung berdasarkan grafik FTIR kitosan yang terlihat pada Gambar 4.6. Pada gambar tersebut yang menjadi acuan untuk mendapatkan derajat deasetilasi ialah *peak* pada grafik hasil antara *Wavenumbers* dan *Absorbance*. Pada *wavenumber* 3400-3500 yang menunjukkan adanya gugus $-NH_2$ dan *wavenumber* 1650 yang menunjukkan adanya gugus *acetyl* ($C=O-NHCOCH_3$) dalam kitosan. Hal ini menandakan bahwa belum seluruh asetil tergantikan dengan amina. Dapat disimpulkan bahwa derajat deasetilasi yang lebih tinggi dapat diperoleh apabila *peak* pada *wavenumber* 3400-3500 semakin tinggi dan *peak* pada *wavenumber* 1650 semakin rendah.



Gambar 4.8 Grafik FTIR Kitosan

4.3 Kondisi Optimum Dalam Proses *Leaching*

Proses *leaching* dilakukan dengan melakukan pencampuran antara *spent catalyst* dengan *leaching agent*. Dalam penelitian ini digunakan H_2SO_4 yang bertindak sebagai *leaching agent*. Alasan menggunakan asam sulfat sebagai *leaching*

agent yaitu dikarenakan merupakan asam kuat yang bersifat efektif dan murah (Al Mansi, 2002). Pencampuran ini bertujuan agar logam nikel yang terkandung di dalam padatan tersebut menjadi larut dalam H₂SO₄ sehingga diperoleh nikel dalam fasa cair dan dapat dianalisa dengan menggunakan AAS. Prinsip kerja *leaching* berkaitan dengan teori kelarutan. Kelarutan adalah banyaknya maksimal zat yang dapat larut membentuk larutan jenuhnya. Sedangkan hasil kali kelarutan (Ksp) adalah hasil kali ion-ion dalam larutan jenuh yang dipangkatkan dengan koefisien reaksinya. Tiap-tiap senyawa mempunyai nilai Ksp tertentu dan harganya bergantung pada suhu. Harga Ksp suatu elektrolit dapat digunakan untuk memperkirakan apakah pencampuran dua macam elektrolit menghasilkan endapan atau tidak. (<http://hubungan-s-dan-ksp/>). Pada penelitian ini, terdapat 2 variabel yang dioptimasi untuk dijadikan parameter kondisi optimum proses *leaching*.

4.3.1 Pengaruh Konsentrasi *Leaching Agent* (H₂SO₄)

Percobaan optimasi konsentrasi dilakukan terhadap *leaching agent* dalam hal ini digunakan asam sulfat. Fenomena yang terjadi dalam *leaching* ini yaitu terdapat uap yang keluar dari reaktor dikarenakan adanya reaksi juga pengaruh suhu yang diberikan dalam proses *leaching*. Keefektifan asam sulfat sebagai *leaching agent* dapat dibuktikan dari besarnya persentase nikel yang ter-*leaching*, hal ini dapat dilihat dalam Tabel 4.3. Nikel mampu ter-*leaching* dalam asam sulfat karena terdapat reaksi antara keduanya. Pada persamaan di bawah ini (25,26) menunjukkan reaksi antara nikel oksida dengan asam sulfat.



Setelah NiSO₄ terdisosiasi menjadi ion-ionnya, kemudian ion Ni²⁺ bereaksi dengan H₂O sehingga terbentuk ion Ni(H₂O)₆²⁺ dan SO₄²⁻, sedangkan perubahan fisik yang terjadi yaitu larutan *leaching* berwarna abu-abu. Hal ini disebabkan warna *spent catalyst* yang digunakan adalah abu-abu. Warna abu-abu pada *spent* dikarenakan

unsur kimia dominan dalam *spent* berwarna abu-abu. Berikut kondisi fisik dari penyusun *spent catalyst* NiO/Al₂O₃.

Unsur Kimia	Warna
Alumunium	Silver (abu-abu mengkilap)
Nikel	Perak abu-abu
Silikon	Colorless, mengkilap

Gambar 4.9 menunjukkan kondisi larutan setelah diberi perlakuan *leaching* namun belum dilakukan filtrasi.

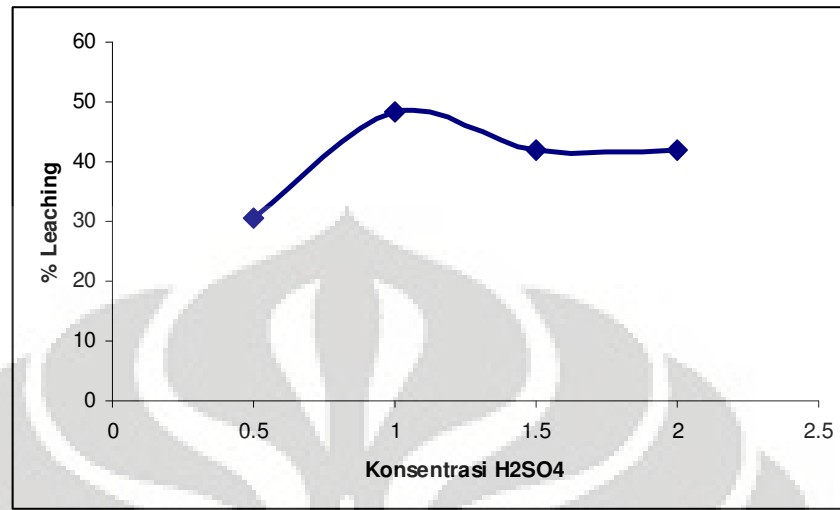


Gambar 4.9 Larutan Hasil *Leaching*

Besar persentase *leaching* dapat meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi dari *leaching agent*. Grafik 4.10 menunjukkan hubungan antara konsentrasi *leaching agent* dengan persentase nikel yang berhasil ter-*leaching*. Kondisi yang digunakan dalam proses optimasi pertama *leaching* yaitu perbandingan *solid:liquid* = 1:20 (w/v), waktu kontak = 90 menit, dan temperatur = 60°C.

Tabel 4.3 Hasil Optimasi Konsentrasi H₂SO₄ sebagai *Leaching Agent*

Molaritas	Kadar ppm	% <i>Leaching</i>
0,5	2518,518519	30,51
1	4000	48,46
1,5	3470,899471	42,05
2	3470,899471	42,05



Gambar 4.10 Grafik Optimasi Konsentrasi *Leaching Agent* terhadap % *Leaching*

Rentang konsentrasi yang digunakan yaitu antara 0,5 – 2 M. Dilakukan 4 variasi dengan tujuan mendapatkan trend dari pengaruh konsentrasi tersebut. Dari data yang ada dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi asam sulfat maka persentase *leaching* semakin meningkat. Fenomena ini berkaitan dengan prinsip *Le Chatelier* yang menjelaskan mengenai faktor yang mempengaruhi kesetimbangan, sehingga dapat disimpulkan semakin banyak jumlah ion sulfat yang ditambahkan, maka jumlah NiSO₄ yang terbentuk semakin meningkat pula. Peningkatan tersebut terjadi pada konsentrasi 0,5 – 1,0 M di mana persentase *leaching* meningkat hingga 58,8%, namun pada kondisi tertentu konsentrasi tidak lagi meningkat. Hal ini berarti kondisi optimum untuk *leaching* telah dicapai yaitu pada konsentrasi *leaching agent* 1,0 M. Apabila konsentrasi H₂SO₄ terus ditambah, kecenderungan yang akan terjadi ialah kadar nikel akan konstan atau bahkan dapat menurun, seperti yang terjadi pada konsentrasi 1,0 – 2 M.

4.3.2 Pengaruh Variabel Temperatur

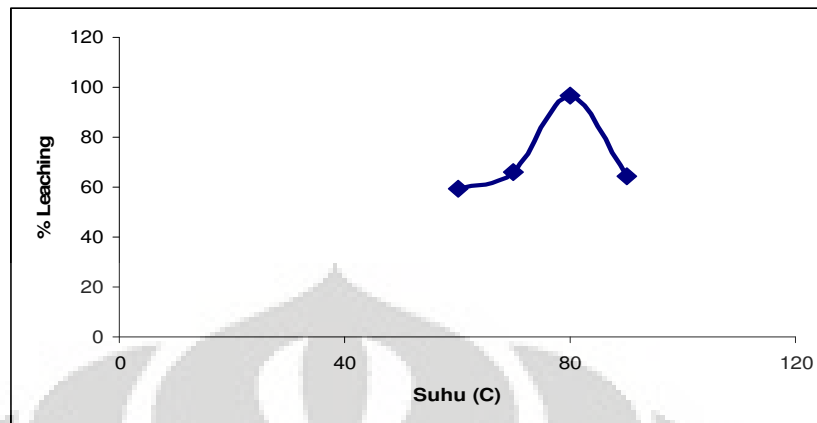
Percobaan selanjutnya yang dilakukan setelah diperoleh kondisi optimum untuk konsentrasi *leaching agent* yaitu optimasi temperatur. Hubungan antara proses

leaching dengan temperatur dapat dikaitkan dengan suatu prinsip kelarutan dan energi aktivasi. Definisi dari energi aktivasi adalah energi yang harus diabsorb sistem dari lingkungan untuk bereaksi (Kotz & Purcell, 1987). Tingkat kelarutan ion nikel di dalam asam sulfat bergantung pada temperatur prosesnya. Selain itu, besar harga Ksp tiap senyawa juga menentukan tingkat kelarutan tersebut karena dengan Ksp dapat diketahui besarnya konsentrasi yang dapat membuat terbentuknya endapan (<http://teori-ksp.html>). Kenaikan temperatur menyebabkan molekul-molekul bergerak lebih cepat sehingga pada akhirnya dapat mengakibatkan naiknya energi dan jumlah tumbukan yang terjadi. Kenaikan energi tumbukan penting dikarenakan seiring naiknya temperatur jumlah molekul yang memiliki energi yang lebih tinggi daripada energi aktivasi lebih besar.

Untuk mendapatkan temperatur optimum *leaching* dilakukan variasi temperatur, yaitu antara 60°–90°C dengan inkremen 10°C. Hasil yang diperoleh dari optimasi temperatur dapat dilihat pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.11. Kondisi yang digunakan dalam perlakuan optimasi ini yaitu waktu selama 90 menit, perbandingan solid : liquid yaitu 1:20, dan konsentrasi *leaching agent* yang digunakan adalah hasil optimasi konsentrasi H₂SO₄ yaitu sebesar 1,0 M.

Tabel 4.4 Hasil Optimasi Temperatur dalam *Leaching*

Suhu C	Kadar ppm (ugram/g)	% Leaching
60	4912,751678	59,51244
70	5449,66443	66,01653
80	8000	96,91096
90	5315,436242	64,39051

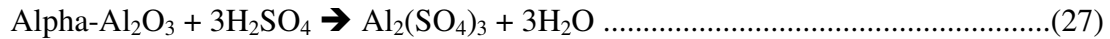


Gambar 4.11 Grafik Optimasi Temperatur terhadap % Leaching

Dari grafik tampak tren antara temperatur dan persentase *leaching* berbanding lurus. Peningkatan persen *leaching* dialami pada suhu 60 – 80°C yaitu sebesar 62,8% yaitu didapat persentase *leaching* sebesar 96,91 %. Pada suhu lebih dari 80 °C mengalami penurunan kadar nikel disebabkan pada suhu tersebut terjadi penguapan yang dialami oleh pelarut sehingga kinerja *leaching* berkurang. Fenomena yang terjadi saat dilakukan peningkatan suhu, banyak uap yang keluar dari labu erlenmeyer. Hal ini membuat keefektifan dalam proses *leaching* berkurang. Dalam kondisi $T = 80^{\circ}\text{C}$ kondisi optimum diperoleh yaitu % *leaching* adalah sebesar 96,91%.

Larutan *leaching* dibuat kembali dalam jumlah yang lebih banyak, dengan tujuan untuk digunakan dalam proses adsorpsi. Setelah dikarakterisasi dengan menggunakan AAS perbedaan % *leaching* terjadi, namun tidak terlalu signifikan yaitu diperoleh persentase nikel yang ter-*leaching* sebesar **82,96%**. Selain unsur nikel, ion logam Al juga diukur kadarnya menggunakan AAS, dengan menggunakan larutan yang sama diperoleh unsur Al dengan kadar 297,6 ppm. Dengan kata lain, persentase Al ter-*leaching* adalah sebesar **1,94%**. Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa produk aluminium sulfat yang terbentuk sangat sedikit dibandingkan dengan nikel sulfat. Hal ini dikarenakan senyawa Al_2O_3 dalam *spent catalyst* $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bersifat inert terhadap asam. Larutan *leaching* ini yang digunakan dalam proses

adsorpsi menggunakan kitosan. Reaksi samping yang terjadi dapat dilihat pada persamaan 27.



4.4 Proses Adsorpsi Logam Nikel Pada Kitosan

Kitosan merupakan suatu konstituen yang bersifat sebagai penyalut silika gel yang membuatnya mampu berperan sebagai pengikat. Hal ini dikarenakan kitosan memiliki gugus hidroksil dan gugus amina yang sangat reaktif, dimana fungsinya ialah sebagai ligan dari ion logam yang membentuk ikatan kompleks. Kereaktifan dari gugus hidroksil lebih tinggi daripada kitosan, sedangkan keelektronegatifan dari gugus amina membuat ikatan logam nikel menjadi lebih stabil.

Kinerja kitosan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi nikel dapat dilihat dari persentase optimum logam nikel yang teradsorpsi oleh kitosan dengan bervariasi pH, perbandingan solid:liquid, dan waktu kontak. Kondisi suhu yang digunakan adalah suhu ruang yaitu 27°C.



Gambar 4.12 Larutan Hasil Adsorpsi

4.4.1 Pengaruh Variasi pH Terhadap Persentase Adsorpsi

Proses menggerakkan ion logam berat ke permukaan adsorben dikenal dengan fenomena adsorpsi. pH merupakan salah satu variabel yang menentukan dalam adsorpsi. Variasi pH dilakukan karena adsorpsi terhadap ion logam berat dapat

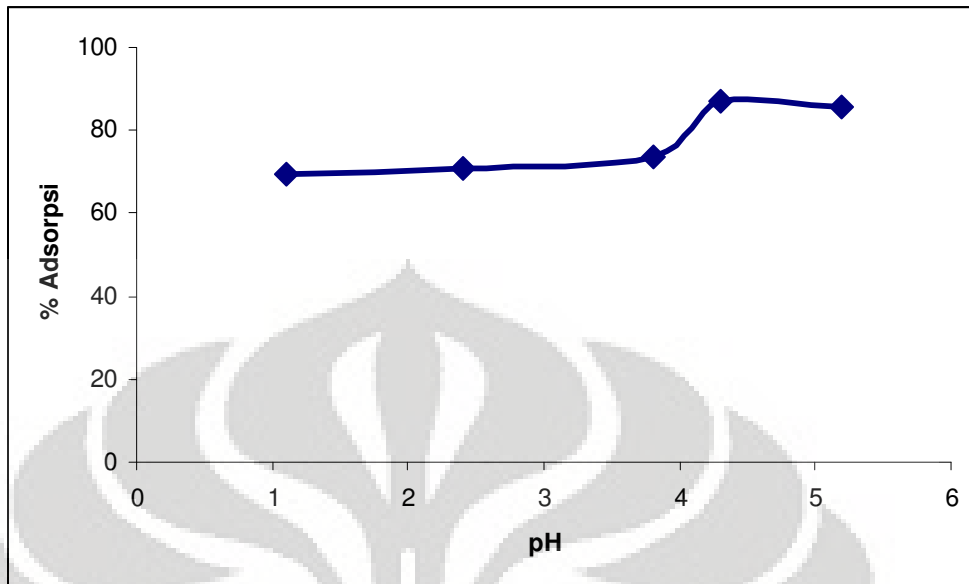
dipengaruhi oleh nilai pH, akibat protonasi dan deprotonasi dari gugus asam dan basa ligan kompleks (Komariah, 2002). Pada pH rendah, banyak terbentuk ion hidrogen yang menyebabkan adsorben dapat terprotonasi, sedangkan pada pH tinggi semakin banyak ion OH^- yang dapat menyebabkan adsorbat terpresipitasi sehingga terjadi penggumpalan. Dengan kata lain, pada kondisi pH yang berada di bawah 3, kestabilan kitosan kurang baik dikarenakan pada pH tersebut kitosan terprotonasi oleh H^+ , sedangkan pada pH diatas 7 kitosan akan menggumpal. Oleh karena itu, pH optimum yang diperoleh adalah pada rentang 3-7.

Selain ditinjau dari kitosan, larutan hasil *leaching* divariasikan divariasikan pada rentang nilai pH awal 1 sampai 5, karena berdasarkan literatur, Al^{3+} mulai terhidrolisis pada pH lebih dari 4, sedangkan Ni^{2+} terhidrolisis pada pH di atas 7. Maka dari itu, secara teori pada pH cukup tinggi persentase ion Al^{3+} mulai menurun. Dalam percobaan diinginkan dengan rentang pH yang diberikan dapat membuat Ni dan Al dapat terpisah dengan baik dan efektif, sehingga kinerja adsorpsi menjadi maksimum.

Peningkatan pH menyebabkan persentase logam yang teradsorp semakin tinggi. Akan tetapi, pada titik tertentu persentase adsorpsi akan menurun setelah mencapai optimumnya dengan peningkatan pH. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.13 dimana pada pH 4.3 diperoleh % adsorpsi paling optimum.

Tabel 4.5 Hasil Optimasi pH dalam *Adsorpsi*

Ph	Kadar ppm	% Adsorpsi
1,1	2101,0101	69,32153392
2,4	2000	70,79646017
3,8	1797,9798	73,74631268
4,3	888,888889	87,02064897
5,2	989,89899	85,54572271



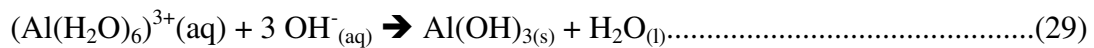
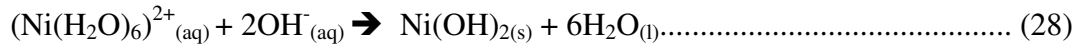
Gambar 4.13 Grafik Optimasi pH terhadap % Adsorpsi

Dalam menvariasikan pH, digunakan NaOH 5M. Sebelum dilakukan variasi, pH awal larutan *leaching* diukur yaitu sebesar 1,1. Kondisi proses yang digunakan temperatur ruang (27 °C), waktu adsorpsi 1 jam, kecepatan pengadukan 200 rpm dan perbandingan solid: liquid sebesar 1:100.

Pada saat kondisi pH dinaikkan persentase adsorpsi meningkat, hal ini disebabkan oleh gugus amina pada pH awalnya mengalami protonasi tidak lagi dipengaruhi ion H^+ sehingga memudahkan gugus amina untuk memberikan elektron bebasnya agar dapat berikatan kovalen koordinat dengan ion logam. Selain itu pula terjadi reaksi pemutusan atom H pada gugus hidroksil sehingga O^- dapat berikatan ionik dengan logam nikel.

Fenomena yang terjadi saat penambahan NaOH yaitu terjadi presipitasi yang pada dasarnya membuat keefektifan adsorpsi berkurang. Hal ini disebabkan terjadinya reaksi antara logam dengan hidroksida. Endapan yang terjadi menutup permukaan kitosan sehingga ion-ion nikel menjadi sulit teradsorpsi. Proses adsorpsi

dapat terjadi karena reaksi dengan ion-ion nikel bukan dengan logam nikel. Adapun reaksi pengendapan yang terjadi dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut:



Dengan terbentuknya endapan tersebut menyebabkan ion-ion nikel tidak dapat lagi berada dalam bentuk ionnya, akibatnya dalam analisa AAS terjadi penurunan konsentrasi (seperti yang terjadi pada kondisi pH 5,2).

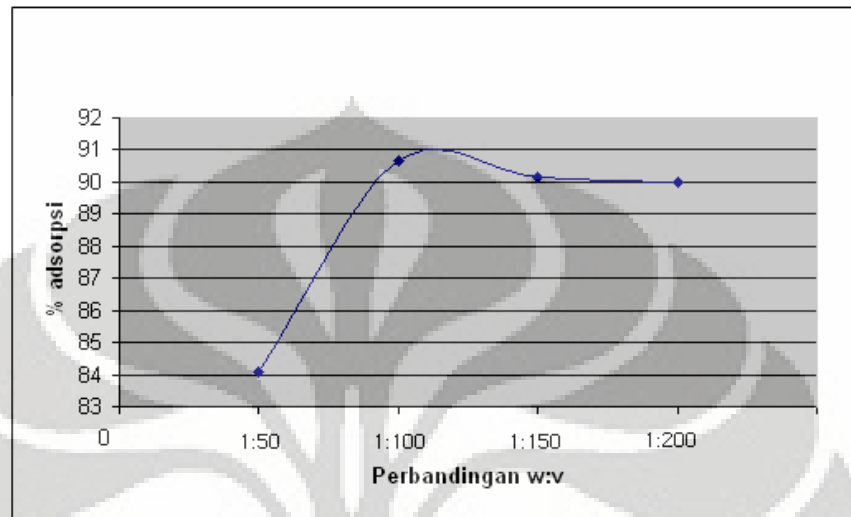
4.4.2 Pengaruh Variasi Solid-Liquid Terhadap Persentase Adsorpsi

Dalam tahapan optimasi ini, *liquid* yang digunakan adalah larutan *leaching* dengan kondisi optimum dan dengan pH 4,3. Optimasi perbandingan *solid-liquid* bertujuan untuk mengetahui luas adsorpsi kitosan yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi ion nikel tersebut. Semakin besar kuantitas *liquid* dalam perbandingan tersebut mempengaruhi kemampuan kitosan, dimana kemampuan mengadsorpsi logam menjadi semakin lemah. Hal ini dikarenakan ketersediaan ruang pada kitosan untuk mengikat logam semakin kecil sehingga dibutuhkan waktu yang lebih banyak dalam proses adsorpsi. Dengan kata lain, semakin besar jumlah *solid* yang dicampurkan ke dalam *liquid* maka persentase adsorpsi akan semakin besar. Hal ini berkaitan dengan *active site* dalam kitosan yang terlibat semakin besar jumlahnya. Dalam hal ini yang dimaksud dengan *active site chitosan* adalah gugus amina dan hidroksil. Dari Tabel 4.6 terlihat bahwa keefektifan kitosan sangat baik, ditunjukkan dalam persentase adsorpsi saat optimasi besar, terutama saat perbandingan kitosan dengan 1:100.

Tabel 4.6 Hasil Optimasi Perbandingan Solid:Liquid dalam *Adsorpsi*

solid:liquid	kadar ppm	% adsorpsi
1 banding 50	1089,88764	84,08571144
1 banding 100	640,449438	90,64830466
1 banding 150	674,157303	90,15611017
1 banding 200	685,393258	89,99204534

Grafik 4.14 menggambarkan hubungan perbandingan *solid-liquid* dengan persentase adsorpsi.



Gambar 4.14 Grafik Optimasi Perbandingan *solid-liquid* terhadap % Adsorpsi

Dengan meningkatnya jumlah *liquid* dan jumlah *solid* tetap maka secara tidak langsung membuat persentase adsorpsi menurun. Acuan besarnya kinerja adsorpsi kitosan ditentukan dari jumlah volume larutan sebelum dan setelah dilakukan proses adsorpsi. Semakin banyak *liquid* atau semakin besar konsentrasi awal nikel dalam larutan maka persentase logam nikel teradsorpsi semakin rendah. Hal ini dikarenakan kitosan sudah jenuh terisi oleh ion-ion logam nikel yang teradsorpsi pada permukaan kitosan sehingga tidak ada lagi *active site* yang bisa mengikat ion-ion logam nikel yang masih bebas. Untuk mengetahui ukuran diameter pori dari kitosan yang optimum, dilakukan pengukuran SEM (lampiran). Dari pengujian SEM diperoleh data diameter pori kitosan adalah sebesar 1-3 μm .

4.4.3 Pengaruh Variasi Waktu Kontak Terhadap Persentase Adsorpsi

Waktu kontak merupakan salah satu parameter penting dalam adsorpsi. Waktu berkaitan dengan laju reaksi di mana dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi spesi terhadap waktu. Waktu kontak menunjukkan waktu yang dibutuhkan agar

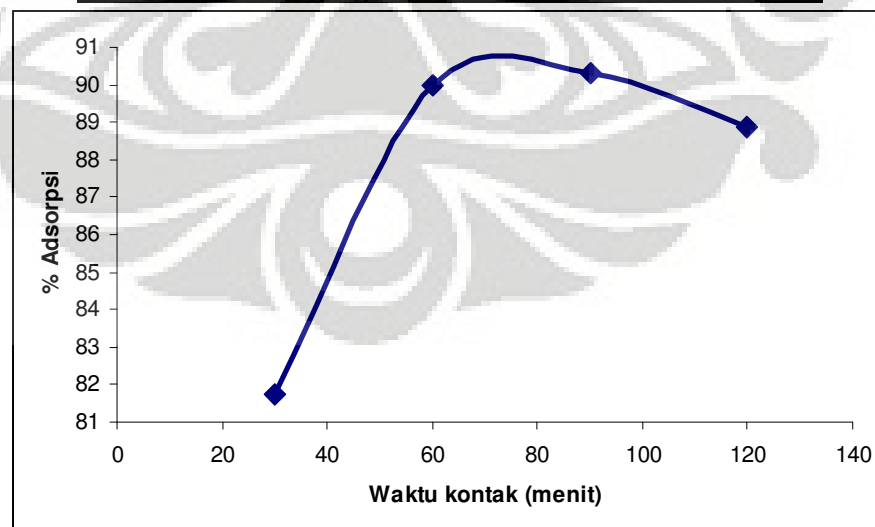
kesetimbangan adsorpsi tercapai dan mengetahui kemampuan kitosan tersebut maksimal dalam mengadsorp ion logam tersebut.

Semakin lama waktu kontak maka akan semakin banyak pula logam yang teradsorp ke dalam kitosan, hal ini dikarenakan semakin lama waktu kontak maka *driving force* yang diberikan logam untuk mensubstitusi ion H^+ yang berada pada gugus hidroksil dan amina semakin besar. Selain itu, peningkatan tersebut juga dikarenakan proses pengikatan ion-ion dalam *liquid* oleh kitosan membutuhkan waktu untuk dapat membentuk senyawa. Variasi waktu yang dilakukan dalam percobaan ini adalah pada rentang 30 menit – 120 menit karena pada rentang tersebut cukup mewakili untuk dapat memperoleh data optimum adsorpsi.

Setelah melalui kondisi optimumnya, kondisi kesetimbangan segera tercapai hal ini menandakan bahwa kitosan telah jenuh mengadsorp ion logam. Kondisi optimum yang tercapai adalah saat waktu kontak selama 90 menit dan diperoleh persentase adsorpsi sebesar **90,33%**.

Tabel 4.7 Hasil Optimasi Waktu Kontak dalam *Adsorpsi*

Waktu (menit)	Kadar ppm (ugram/g)	% Adsorpsi
30 menit	1250	81,747787
60 menit	687,5	89,961283
90 menit	662,5	90,326327
120 menit	762,5	88,86615



Gambar 4.15 Grafik Optimasi Waktu Kontak terhadap % *Adsorpsi*

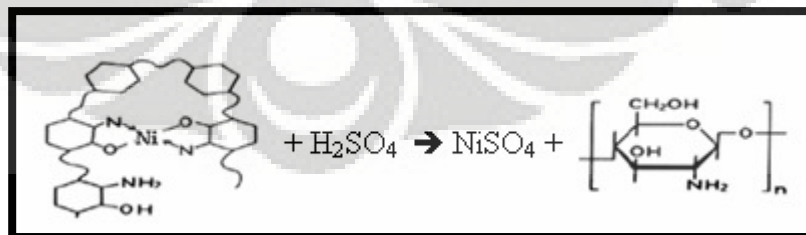
Dari grafik diketahui bahwa setelah kondisi optimum tercapai persentase adsorpsi menurun dikarenakan kitosan tidak mampu mengadsorpsi Ni lagi atau Ni yang teradsorpsi sudah mulai lepas kembali. Dalam proses adsorpsi juga penting untuk mengetahui pengaruh kehadiran logam lain. Dengan menggunakan larutan adsorpsi optimum diperoleh kadar unsur Al dalam larutan adsorpsi yakni sebesar 75,77%.

4.5 Kondisi Optimum Pada Proses Desorpsi

Desorpsi merupakan pemindahan komponen di dalam suatu cairan yang dikontakkan dengan kitosan. Dalam desorpsi ini komponen nikel yang teradsorpsi oleh kitosan larut ke dalam cairan *stripping agent*. Hal ini dapat terjadi karena konsentrasi dalam kitosan lebih besar daripada dalam *liquid stripping agent*, sehingga terjadi perpindahan untuk memperoleh kondisi setimbang.

Dalam proses ini logam yang telah melalui proses adsorpsi diambil kembali dalam bentuk senyawa sulfat (NiSO_4). Pada proses desorpsi digunakan H_2SO_4 sebagai *stripping agent* dimana mampu mengekstrak logam nikel dari kitosan. Pengaruh konsentrasi H_2SO_4 ialah sebagai *driving force* untuk mendorong ion Ni^{2+} dari kitosan.

Reaksi yang terjadi yaitu:



Gambar 4.16 Reaksi Desorpsi Logam Nikel

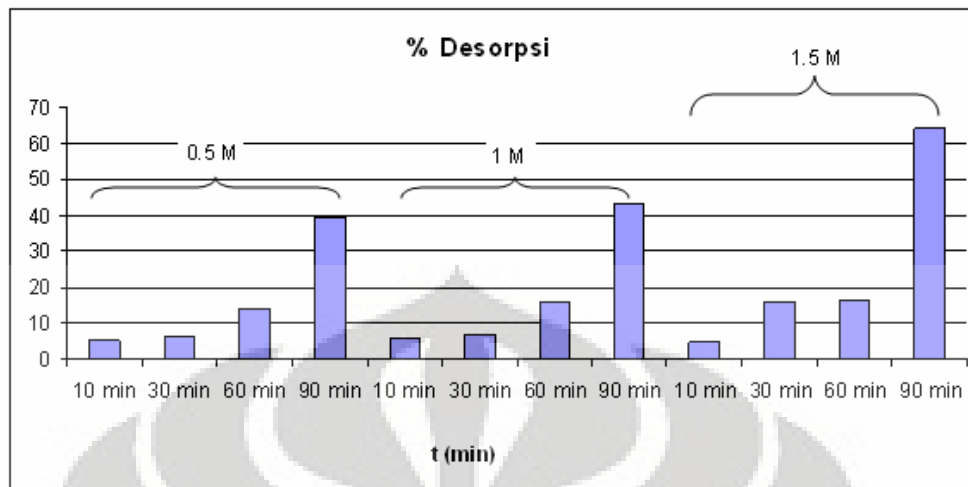
Dalam proses ini, kitosan dapat dipergunakan kembali untuk proses adsorpsi selanjutnya. Variabel yang mempengaruhi proses ini adalah pH, dimana semakin tinggi pH maka akan terjadi pelepasan logam dari kelatnya. Parameter pH diatur dengan bervariasi konsentrasi *stripping agent*. Tahapan ini merupakan penentu kadar logam nikel yang teradsorpsi. Besarnya persentase desorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti pengaruh konsentrasi *stripping agent*, waktu kontak, dan besar konsentrasi logam yang berhasil teradsorpsi ke dalam kitosan.



Gambar 4.17 Larutan Hasil Desorpsi

Tabel 4.8 Optimasi Waktu Kontak dan Konsentrasi *Stripping Agent* Dalam Desorpsi

Waktu (menit)	Molaritas	Kadar ppm (ugram/g)	% desorpsi
10	0,5M	36,25	5,47169811
30	0,5M	42,5	6,41509434
60	0,5M	95	14,3396226
90	0,5M	262,5	39,6226415
10	1,0M	38,75	5,8490566
30	1,0M	46,25	6,98113208
60	1,0M	106,25	16,0377358
90	1,0M	287,5	43,3962264
10	1,5M	32,5	4,90566038
30	1,5M	106,25	16,0377358
60	1,5M	107,5	16,2264151
90	1,5M	425	64,1509434



Gambar 4.18 Grafik Optimasi Konsentrasi *Stripping Agent* & Waktu terhadap % Desorpsi

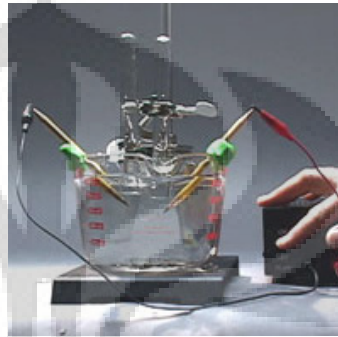
Sama prinsipnya dengan adsorpsi, dimana semakin tinggi konsentrasi *reagent* dan waktu kontak, persentase desorpsi akan semakin tinggi. Desorpsi ini merupakan proses protonasi terhadap kitosan, dimana ion H^+ digunakan sebagai *driving force* untuk melepaskan ikatan ion logam pada gugus amina dan O^- . Dari tabel 4.9 semakin besar konsentrasi *stripping agent* yang digunakan maka semakin cepat pula ion logam yang berhasil terdesorpsi dari kitosan, hal ini dikarenakan kuantitas ion H^+ akan semakin besar dan semakin kuat untuk mendorong ion logam yang berikatan pada kitosan tersebut. Pelucutan ion nikel dari kitosan membutuhkan waktu untuk terionisasi dan kemudian membentuk ikatan baru. Hasil pada tabel 4.9 dan grafik 4.18 sesuai dengan teori tersebut, dimana semakin lama waktu kontak maka persentase desorpsi nikel juga semakin besar. Kondisi optimum desorpsi nikel dicapai saat konsentrasi H_2SO_4 1,5 M dan waktu kontak 90 menit. Selain itu, diukur pula kadar unsur Al dalam larutan desorpsi optimum, diperoleh % desorpsi unsur Al sebesar **61,72%**.

4.6 Kondisi Optimum Dalam Proses *Electrowinning*

Larutan elektrolit yang akan dipergunakan yaitu berasal dari larutan hasil desorpsi. Elektroda yang akan digunakan adalah elektroda inert untuk anoda dan katodanya. Elektroda yang akan dipilih adalah elektrode grafit (terdapat unsur

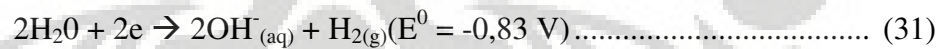
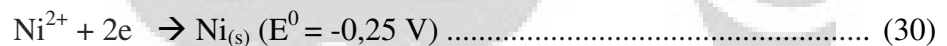
karbon) dikarenakan faktor biaya yang lebih murah dan lebih mudah untuk dibandingkan dengan elektroda inert lainnya (Pt atau Au). Dikarenakan potensial reduksi nikel lebih besar daripada air maka yang tereduksi adalah nikel kemudian nikel mengendap pada katode.

Proses *electrowinning*nya adalah sebagai berikut:

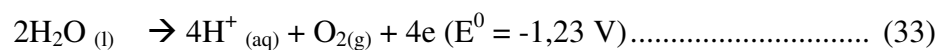
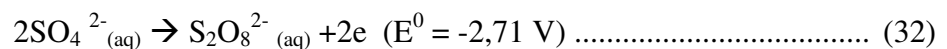


Gambar 4.19 Susunan Peralatan Proses *Electrowinning*
(<http://en.wikipedia.org/wiki/Electroplating>)

- Dalam larutan, NiSO_4 akan terurai menjadi spesi masing-masing karena arus listrik yang dialirkan ke sistem. Adapun ion Ni^+ akan bergerak ke katode dan SO_4^{2-} akan bergerak ke anode.
- Pada katode akan terjadi reaksi reduksi, reaksi reduksi yang terjadi adalah:



- Pada anode akan terjadi reaksi oksidasi, karena digunakan elektrode inert maka elektrode tersebut tidak akan ikut bereaksi, bila digunakan elektrode lain yang bukan inert maka ada kemungkinan elektrode tersebut mengalami oksidasi. Dikarenakan potensial oksidasi air lebih besar dibandingkan dengan sisa asam oksi maka yang teroksidasi adalah air. Reaksi yang terjadi pada anode adalah:

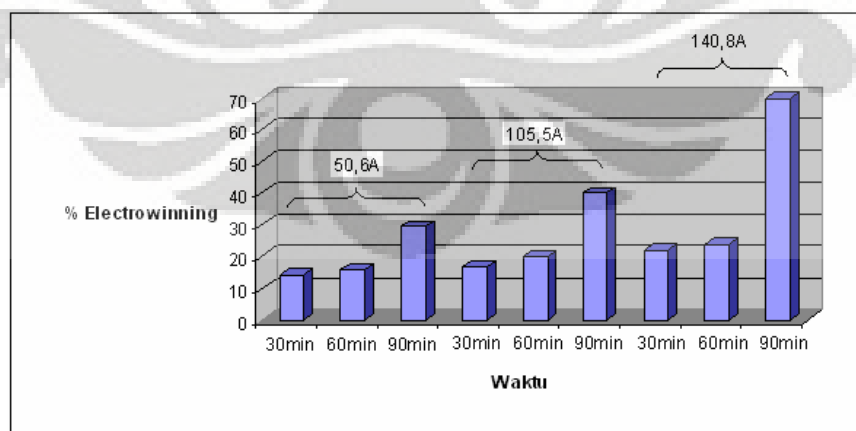


4.6.1 Pengaruh Rapat Arus dan Waktu Kontak

Secara teori, semakin besar kuat arus maka semakin besar pula jumlah logam nikel yang terendapkan. Pernyataan ini berdasarkan atas Hukum Faraday I, dimana jumlah massa yang dihasilkan pada *electrowinning* berbanding lurus dengan jumlah listrik yang digunakan. Sedangkan waktu kontak memiliki hubungan berbanding lurus dengan jumlah massa zat yang dihasilkan pada proses *electrowinning* menurut hukum faraday ($G \approx Q \rightarrow Q = i.t \rightarrow G \approx i.t$; dimana G adalah massa zat yang dibebaskan pada proses *electrowinning*, i merupakan kuat arus, dan t adalah waktu). Sehingga semakin lama waktu kontak maka akan semakin banyak pula logam yang terendapkan.

Tabel 4.9 Hasil Optimasi Rapat Arus dan Waktu Kontak Dalam *Electrowinning*

Rapat Arus (mA)	Waktu (menit)	W awal plat katode	W akhir plat katode	Jumlah Ni terdeposit	%Electrowinning
50,6	30	2,1579 gram	2,1639 gram	0,0006	14,12
	60	2,1678 gram	2,1745 gram	0,00067	15,76
	90	2,1947 gram	2,2071 gram	0,00124	29,18
105,5	30	2,1473 gram	2,1545 gram	0,00072	16,94
	60	2,1985 gram	2,207 gram	0,00085	20,00
	90	2,2643 gram	2,2813 gram	0,0017	40,00
140,8	30	2,2908 gram	2,3001 gram	0,00093	21,88
	60	2,1563 gram	2,1664 gram	0,00101	23,76
	90	2,1468 gram	2,1765 gram	0,00297	69,88



Gambar 4.20 Grafik Optimasi Rapat Arus & Waktu terhadap % *Electrowinning*

Metode *electrowinning* bertujuan untuk memperoleh kembali logam, dalam hal ini nikel yang dihasilkan dari larutan limbah hasil desorpsi. Anoda yang digunakan adalah grafit dan dengan katode berupa plat alumunium, dimana nikel terdepositasi di katoda. Parameter utama yang dilihat dari percobaan ini adalah efisiensi arus, perolehan kembali nikel dan konstanta laju reaksi deposisi dengan mempelajari efek dari lamanya waktu *electrowinning*, voltase, konsentrasi awal nikel, dan pH awal larutan untuk melihat pengaruhnya terhadap deposisi nikel dan kemudahan dilakukannya pelucutan (*stripping*).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa *recovery* nikel meningkat sejalan dengan lamanya waktu *electrowinning* tetapi efisiensi arus menurun sepanjang waktu *electrowinning*. Semakin tinggi konsentrasi awal nikel maka semakin meningkatkan efisiensi arus yang terjadi, sehingga *electrowinning* ini efektif pada larutan desorpsi dengan konsentrasi awal nikel yang tinggi. Kondisi optimum terhadap larutan ini diperoleh pada rapat arus $0,14 \text{ A/cm}^2$, waktu *electrowinning* 90 menit. Hal ini berbanding lurus dengan teori yang dipaparkan sebelumnya.

Dalam percobaan terdapat fenomena seperti yang dapat dilihat pada gambar 4.18. Terdapat pula buih putih yang ikut bereaksi dan tersebar dalam larutan. Hal ini dapat dikarenakan terjadi persenyawaan garam sulfat, akan tetapi belum dilakukan penganalisaan secara kuantitatif. Selain itu dapat pula dikarenakan elektrodanya tidak bersih dan larutan elektrolit tidak murni, yang mengandung senyawa lain yang dapat tereduksi dan menjadi endapan putih. Grafit yang digunakan sebagai anoda bereaksi sehingga terdapat endapan hitam di dasar reaktor. Gambar 4.21 menunjukkan larutan hasil proses *electrowinning*.



Gambar 4.21 Larutan Hasil Proses *Electrowinning*

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil penelitian dan analisa yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan:

1. Kitosan dibuat berdasarkan referensi kondisi optimum dari peneliti sebelumnya (Wulan, 2006) dan diperoleh derajat deasetilasi sebesar 50,2%.
2. Limbah katalis NiO/Al₂O₃ mengandung logam nikel, aluminium, silikon, kalium, kalsium, dan besi. Jumlah senyawa NiO sebesar 21,01%.
3. Proses *leaching spent catalyst* NiO/Al₂O₃ menggunakan H₂SO₄ sebagai *leaching agent* mencapai kondisi optimum pada konsentrasi H₂SO₄ sebesar 1M, perbandingan *solid:liquid* 1:20, temperatur 80 °C, dan waktu kontak 90 menit. Pada kondisi ini persentase *leaching* nikel yang dicapai adalah 82,96% dengan jumlah nikel sebesar 6848,48 ppm.
4. Proses adsorpsi menggunakan kitosan yang dibuat dengan kondisi optimum, dilakukan variasi parameter untuk mencapai adsorpsi optimum. Kondisi optimum dicapai dengan pH sebesar 4,3, perbandingan *solid:liquid* 1:100, suhu ruang, dan waktu kontak 90 menit. Pada kondisi ini diperoleh persentase optimum adsorpsi sebesar 90,33%.
5. Proses desorpsi (*stripping*) menggunakan kitosan hasil adsorpsi dan *stripping agent* yaitu H₂SO₄. Kondisi optimum yang diperoleh antara lain konsentrasi *stripping agent* sebesar 1,5M dan dalam waktu kontak 90 menit. Dengan kondisi tersebut diperoleh persentase desorpsi maksimum sebesar 64,15%.
6. Proses *electrowinning* optimum dicapai saat digunakan rapat arus sebesar 140,7 mA/cm² dan waktu kontak selama 90 menit. Hasil *electrowinning* yang diperoleh maksimal adalah sebesar 0,00297 gram. Jumlahnya yang diperoleh sangat kecil jika dibandingkan dengan jumlah nikel yang diperoleh melalui metode *recovery* lainnya. Proses ini sifatnya kurang selektif akibatnya tidak

menutup kemungkinan terdapat kation-kation lain yang ikut menempel pada katodenya. Proses ini efektif dilakukan bila larutan yang dielektrowinning bebas dari pengotor (murni mengandung nikel).



DAFTAR PUSTAKA

- Al-Mansi NM, Abdel Monem NM. *Recovery Nickel Oxide From Spent Catalyst*.
Journal of Waste Management. 2002.22:85-90.
- Anonim. 2001. *Aplikasi Berbasis Nikel*. <http://www.wikipedia.org>. Diakses 10 Maret 2008.
- Anonim. 2004. *Atasi Limbah Katalis dan Sludge PERTAMINA UP VI BALONGAN Olah Limbah ke PT. PPLI*. www.pertamina.com. Diakses 16 Feb 2008.
- Anonim, 2006. *Atomic Adsorption Spectroscopy*. www.wikipedia.org. Diakses 20 Maret 2008
- Anonim. 2004. *Chitosan as an adsorbent nickel*. <http://www.webelements.com>.
Diakses 21 Maret 2008.
- Anonim. 2004. *Steam reforming*. www.synetix.com. Diakses 20 Maret 2008.
- Anonim. 2006. *Chitosan World Price*. www.nmfrc.org. Diakses 20 Maret 2008.
- Anonim. *Atomik Adsorpsi Spektrofotometer*. <http://www.lemigas.esdm.go.id/>.
Diakses 27 April 2008.
- Anonim. *Data Pertambangan Mineral dan Batu bara Potensi/Ulasan/Profil*.
<http://id.wikipedia.org/wiki/Berkas:Sulfuric-acid-2D-dimensions.svg>.
Diakses 21 Maret 2008.
- Anonim. *Ion Flocculation*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ion-Flocculation>. Diakses 21 Maret 2008.
- Anonim. *Leaching Process*. <http://himapet.multiply.com/journal/item/3/Leaching>.
Diakses 9 maret 2008.
- Anonim. *Properties Of Nickel*. <http://id.wikipedia.org/wiki/Berkas:Ni-TableImage.png>. Diakses 21 Maret 2008.
- Anonim. *Recovery Metal Katalis Dengan Cara Leaching*.
<http://diailib.its.ac.id/detil.php?id=1496:Master>. Diakses 9 Maret 2008.

- Ariola, Anggia. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2006.
- Austin, dkk. 1988. *Sumber-sumber Kitin*. <http://www.wikipedia.org>. Diakses 10 Maret 2008.
- Brookhunt. 2006. *Laporan Manajemen Mengenai Nikel*.
<http://www.antam.com/News/Publications/AR/annual%20report%202006/AR/ID/report/index.html>. Diakses 21 Maret 2008.
- Day, R.A, Underwood A.L. 1983. *Analisa Kimia Kuantitatif Terjemahan*: bab 15 (444-448). Jakarta : Erlangga.
- Dorris, K. 2000. *Removal of Heavy Metals from Wastewater using Crab Shells*. Texas: Lamar University.
- Fauziah, St. 2005. *Sintesis dan Karakterisasi Komposit Kitosan Serta Pemanfaatan Sebagai Adsorben Logam Berat Pada Limbah Cair*.
<http://www.unhas.ac.id/~lemlit/researches/index.html>. Diakses 18 april 2008.
- 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.
- Hartati. *Analisis Ekonomi Produksi Kitosan*. www.lemigas.go.id . Diakses 21 Maret 2008.
- Herminna, D. *Pengambilan Kembali Logam Nikel dari Limbah NiO/ Al₂O₃ dengan Metode Leaching H₂SO₄ dan Ekstraksi Cair-cair Menggunakan Ekstraktan Cyanex 302*. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2005.
- Hertel, R.F. et.al. 1991. *Nickel Environmental Health Criteria*. Geneva.
- Hidayat, Nur. *Teknologi Pertanian dan Pangan*. <http://ptp2007.wordpress.com/>.

Diakses 8 Maret 2008.

Hirano, S.1986. *Chitin and Chitosan*. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Republica of Germany. 5th ed. A 6: 231-232.

Inoue, dkk. 1994. *Mekanisme Pengikatan Logam Berat Nikel oleh Kitosan*.
www.wikipedia.com/mechanism/chitosan. Diakses 20 Maret 2008.

Kaminski W, Modrzejewska Z. 1997. *Application of Chitosan membranes in separation of heavy metal ions*. Separation Science Technology.. vol 32: 2659-2668.

Keenan, Charles W. 1986. Ilmu Kimia Untuk Universitas. Jilid 2. Jakarta: Erlangga

Kim, Eun-young, Lee, Jae-chun. 2005. *Leaching Behavior of Nickel from Waste Multi-layer Ceramic Capacitors*. www.sciencedirect.com.

Komariah, Wulan.E. 2006. *Optimasi Sintesis Kitosan Dari Limbah Cangkang Kepiting dan Pemanfaatannya Sebagai Adsorben Logam Cd II Pada Air Limbah*. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2006

Krissetiana, H. Kitin dan Kitosan dari Limbah Udang. 31 Mei 2004.
<http://www.suaramerdeka.com/harian/0405/31/ragam4.htm>. Diakses 7 Maret 2008.

Marganof. 1997. *Perbandingan Produksi Kitosan Dari Udang dan Rajungan*.
www.wikipedia.com. Diakses 20 Maret 2008.

Marganof. 2002. *Metode Isolasi kitin dan kitosan*. www.wikipedia.com. Diakses 10 Maret 2008.

Marganof. 2003. *Kandungan Kitin*. <http://www.wikipedia.com/chitincontent.html>. Diakses 20 Maret 2008.

Mullet, Mark. et.al. 2006. "Removal of Mercury from an Alumina Refinery Aqueous Stream". www.sciencedirect.com.

Nurhaida. 1997. *Selulosa*. <http://ms.wikipedia.org/wiki/Imej:Cellulose-2Dskeletal.svg>. Diakses 8 maret 2008.

Nurhaida. *Struktur Kitin dan Kitosan*.

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a1/Chitin.png>.

Diakses 9 Maret 2008.

Nursusilo, Prabowo. *Optimalisasi Pengambilan Kembali Logam Nikel dari Limbah Spent Katalis NiO/Al₂O₃ dengan Metode Leaching, Adsorpsi-Desorpsi Kitosan dan Electrowinning*. Skripsi Depok: Departemen Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia 2007.

Proton Laboratories Inc. *Kualitas Standar Kitosan*. <http://wikipedia.com/chitosan>.

Diakses 10 Maret 2008.

Purba, M. 2000. *Kimia 2000 SMU Kelas 3 Tengah Tahun Pertama*. Jakarta: Erlangga.

Schlesinger, Mordechay. 2002. *Electroplating*.

<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-e01-electroplat.htm>.

Schmul R, Krieg H.M, Keizer K. 2001. *Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) Ions by Chitosan: Kinetics and Equilibrium Studies*. South Africa: Potchefstroom University.

Tokura. 1995. *Chitin and Chitosan*. *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Republica of Germany. 5th ed. A 6: 231-232.