



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI DAN APLIKASI KOMPOSIT
HIDROKSIAPATIT/KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN
LOGAM BERAT**

SKRIPSI

SANTOSO

0806456814

**FAKULTAS TEKNIK
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
DEPOK**

JUNI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**PREPARASI DAN APLIKASI KOMPOSIT
HIDROKSIAPATIT/KITOSAN SEBAGAI ADSORBEN
LOGAM BERAT**

SKRIPSI

SANTOSO

0806456814

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

**FAKULTAS TEKNIK
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Santoso

NPM : 0806456814

Tanda Tangan

: 

Tanggal : 02 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Santoso

NPM : 0806456814

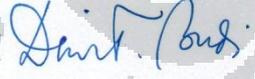
Program Studi : Teknik Kimia

Judul Skripsi : Preparasi dan Aplikasi Komposit Hidroksiapatit/Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat

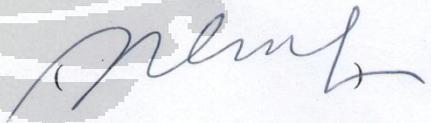
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Dr. Eny Kusriani, S.Si ()

Penguji I : Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD ()

Penguji II : Prof. Dr. Ir. Slamet, MT ()

Penguji III : Dr. rer.nat. Ir. Yuswan M., MT ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 02 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmatNya, penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Penyusunan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, baik dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini sangatlah sulit bagi penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Untuk itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
2. Orang tua dan saudara yang selalu memberikan dukungan dalam doa dan materi.
3. Vina yang selalu menemani dan memberikan semangat setiap saat.
4. Teman-teman Departemen Teknik Kimia yang telah memberikan semangat, bantuan, dan hiburan khususnya Fika Andriani, Servatius B.A., Destya N., Shifa, Ester K., dan orang-orang yang tidak dapat disebutkan satu persatu.
5. Kang Jajat serta pihak-pihak yang tidak disebutkan yang telah memberikan pengetahuan dan bantuan.

Terima kasih atas dukungan dan bantuan dari semua pihak yang telah diberikan. Semoga tulisan ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan memberikan manfaat bagi dunia pendidikan dan ilmu pengetahuan.

Depok, 02 Juli 2012

Penulis

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Santoso
NPM : 0806456814
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

demikian 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 :

Preparasi dan Aplikasi Komposit Hidroksiapatit/Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat

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 mempublikasikan 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 : 02 Juli 2012

Yang menyatakan



(Santoso)

ABSTRAK

Nama : Santoso

Program Studi : Teknik Kimia

Judul : Preparasi dan Aplikasi Komposit Hidroksiapatit/Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat

Modifikasi Hidroksiapatit menggunakan kitosan telah banyak dilakukan namun belum banyak yang mengembangkan penggunaannya sebagai adsorben logam berat. Pada penelitian ini dilakukan proses adsorpsi ion logam Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan komposit HAp/Kitosan pada suatu larutan simulasi limbah. Komposit HAp/Kitosan disintesis dengan proses pengendapan dengan bahan pembentuk HAp berupa asam fosfat dan kalsium hidroksida. Komposit kemudian dikarakterisasi menggunakan *Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy*, *X-ray diffraction*, dan *scanning electron microscopy*. Pada penelitian ini dilakukan variasi waktu kontak untuk mengetahui waktu kontak optimum untuk mencapai kesetimbangan. Proses adsorpsi ini mengikuti persamaan kinetik orde dua semu dan difusi intrapartikel dengan urutan selektivitas sebagai berikut $\text{Cr}^{6+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Kata kunci : Adsorben, Kitosan, Komposit, HAp/Kitosan, Logam berat.

ABSTRACT

Name : Santoso
Major : Chemical Engineering
Title : Preparation and application of hydroxyapatite/chitosan composite as heavy metal adsorbent.

Hydroxyapatite modification using chitosan has been done a lot but there are still few researches about using it as heavy metal adsorbent. This research investigated adsorption process of Cr^{6+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} metal ions used HAp/Chitosan composite in wastewater simulation. The composites were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The adsorption used batch process with contact time variation to determine optimum contact time in achieving equilibrium condition. The adsorption process follows kinetics equation of pseudo-second order and intraparticle diffusion with selectivity in the order $\text{Cr}^{6+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

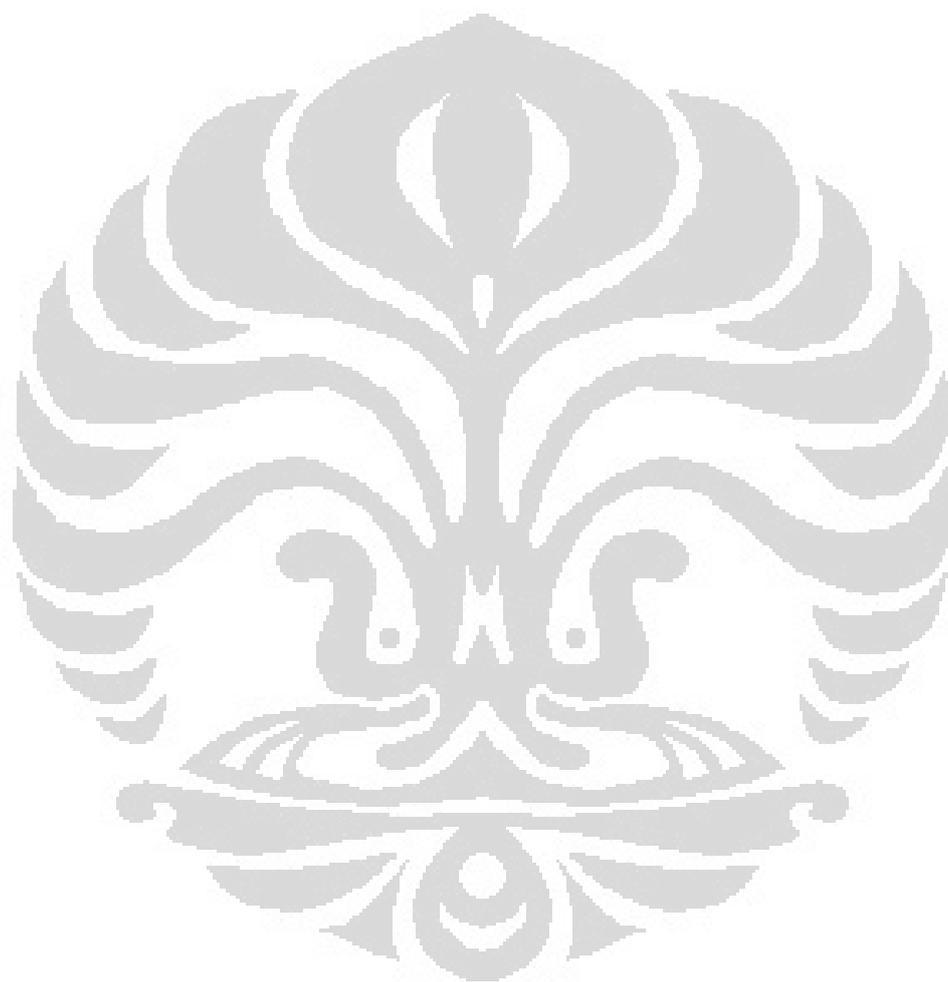
Keywords: Adsorbent, Chitosan, Composite, HAp/Chitosan, Heavy Metal.

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS ..	Error! Bookmark not defined.
HALAMAN PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah.....	2
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Batasan Masalah	3
1.5. Sistematika Penulisan.....	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1. Limbah Logam.....	5
2.2. Logam Kadmium	6
2.3. Logam Seng	7
2.4. Logam Kromium.....	8
2.5. Adsorpsi.....	9
2.6. Hidroksiapatit.....	10
2.7. Kitosan.....	11
2.8. Komposit Hidroksiapatit/Kitosan Sebagai Adsorben Logam Berat ...	12
2.9. Karakterisasi Komposit	14
2.9.1. Karakterisasi FTIR	15
2.9.2. Karakterisasi SEM	15

2.9.3.	Karakterisasi XRD (X –ray Diffraction).....	16
2.10.	ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy)	17
2.11.	Model Kinetik Adsopsi.....	17
2.11.1.	Orde Satu semu	17
2.11.2.	Orde Dua Semu.....	18
2.11.3.	Studi Difusi Intra Partikel.....	19
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN.....		20
3.1.	Skema Penelitian.....	20
3.2.	Peralatan dan Bahan	21
3.3.	Variabel Penelitian	22
3.4.	Prosedur Penelitian.....	23
3.4.1.	Sintesis komposit HAp	23
3.4.2.	Sintesis Komposit HAp/Kitosan	24
3.4.3.	Pembuatan Larutan Simulasi Limbah	25
3.4.4.	Uji Adsorpsi Logam	25
3.4.5.	Uji Kandungan Logam	26
3.5.	Teknik Pengolahan dan Analisis Data.....	26
3.5.1.	Kadar Logam	26
3.5.2.	Kinetik Adsorpsi Logam pada Komposit HAp/Kitosan.....	27
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....		28
4.1.	Karakterisasi Material	28
4.1.1.	Spektrofotometer FTIR	29
4.1.2.	Karakterisasi Difraksi Sinar X (XRD)	30
4.1.3.	Karakterisasi Scanning Electron Microscopy EDAX (SEM EDAX) .	31
4.2.	Adsorpsi Ion Logam Menggunakan Komposit HAp/C.....	33
4.3.	Kinetik Adsorpsi Logam pada Komposit HAp/C.....	37
4.3.1.	Orde Satu Semu	37
4.3.2.	Orde Dua Semu	39
4.3.1.	Studi Difusi Intrapartikel	42
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN		44

DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN A DATA PENELITIAN.....	47
LAMPIRAN B HASIL KARAKTERISASI	48
LAMPIRAN C HASIL PERHITUNGAN	57



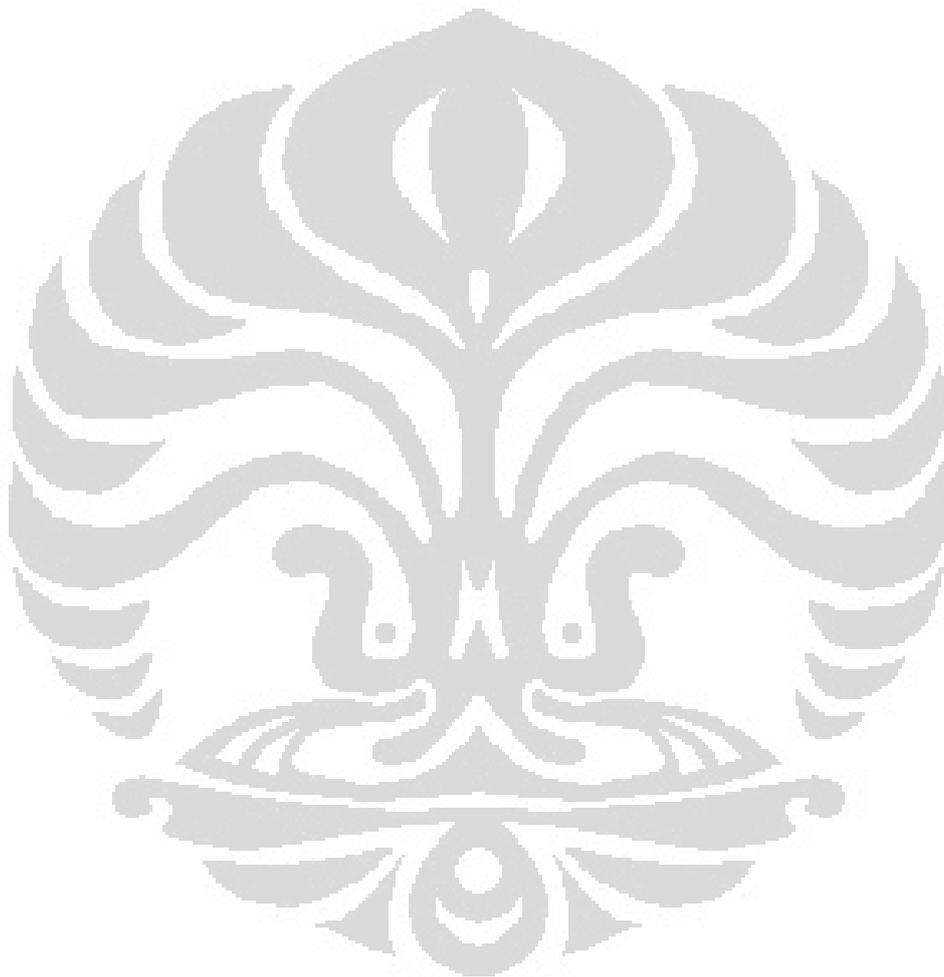
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Urutan toksisitas beberapa logam (Hellawel, 1986)	6
Gambar 2.2. Struktur Kitosan (Allan <i>et al.</i> , 1977).....	12
Gambar 3.1. Diagram alir penelitian keseluruhan	20
Gambar 3.2. Diagram alir sintesis HAp	23
Gambar 3.3. Diagram alir sintesis HAp/Kitosan	24
Gambar 3.4. Diagram alir pembuatan larutan simulasi limbah	25
Gambar 3.5. Diagram alir uji adsorpsi logam.....	26
Gambar 3.6. Diagram alir preparasi sampel untuk ICP.....	26
Gambar 4.1. Infrared spektra dari kitosan (a), HAp (b), komposit 3H7C (c).....	29
Gambar 4. 2. XRD spektra dari Kitosan (a), HAp (b), komposit 3H7C (c).....	31
Gambar 4.3. Hasil SEM dari HAp (a), Kitosan (b), dan komposit HAp/Kitosan (c).....	32
Gambar 4.4. Efek waktu kontak terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan komposit 3H7C	34
Gambar 4.5. Efek waktu kontak terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan komposit 5H5C	34
Gambar 4.6. Pengaruh adsorben terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan waktu kontak 45 menit	35
Gambar 4.7. Pembentukan Chelation kompleks antara kitoan dengan Cr(VI) (Tomczak, 2011).....	36
Gambar 4.8. Pengaruh ion logam Zn^{2+} terhadap adsorpsi Cr(VI).....	36
Gambar 4.9. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C	38
Gambar 4.10. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C	38
Gambar 4.11. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+}	39
Gambar 4.12. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C	40
Gambar 4.13. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C	40

Gambar 4.14. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} 41

Gambar 4.15. Model difusi intrapartikel untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C 42

Gambar 4.16. Model difusi intrapartikel untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C 42



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Perbandingan antara penelitian sebelumnya dengan penelitian kali ini	14
Tabel 3. 1. Daftar alat yang digunakan dan kegunaanya	21
Tabel 3. 2. Daftar bahan dan kegunaannya	22
Tabel 3.3. Jumlah bahan yang digunakan dalam sintesis komposit HAp/Kitosan	24
Tabel 4.1. Bilangan Gelombang HAp, kitosan, dan komposit HAp/Kitosan	30
Tabel 4.2. Harga 2θ dan jarak antar bidang (d) HAp dan komposit HAp/Kitosan (3H7C)	31
Tabel 4.3. Tabel Nilai Ca/P pada HAp.....	32
Tabel 4.4. Variasi rasio HAp/Kitosan dan waktu kontak.....	33
Tabel 4.5. Nilai q_e pada adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C	37
Tabel 4.6. Parameter kinetik model orde satu semu dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.	39
Tabel 4.7. Parameter kinetik model orde dua semu dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.	41
Tabel 4.8. Parameter model difusi intrapartikel dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.....	43

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Perkembangan industri yang terus berjalan menyebabkan terjadinya pencemaran air oleh logam. Pencemaran air oleh logam ini merupakan ancaman serius bagi lingkungan karena logam dalam jumlah yang berlebihan sangat berbahaya bagi tubuh makhluk hidup. Beberapa logam yang banyak terdapat pada limbah industri adalah krom, cadmium, dan seng. Limbah industri yang biasa menghasilkan limbah logam tersebut antara lain petrokimia, pupuk, kilang minyak, baja, tekstil, PLTU, dan lain sebagainya.

Logam-logam yang terkandung dalam air dapat dihilangkan dengan berbagai cara yaitu dengan reduksi, proses membran, pertukaran ion, ekstraksi pelarut dan adsorpsi (Kousalya *et al.*, 2010). Namun, dalam aplikasinya adsorpsi lebih banyak dipilih sebagai metode penghilangan logam pada limbah industri karena adsorpsi merupakan cara yang lebih efisien dan ekonomis dibandingkan dengan metode lainnya. Dalam adsorpsi logam, adsorben yang dapat digunakan antara lain karbon aktif, *clay*, alumina aktif, kitosan, silika, zeolite dan hidroksiapatit.

Hidroksiapatit (HAp) merupakan senyawa dengan rumus molekul $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ yang biasa digunakan untuk material implan karena komposisi kimia dan biokompatibilitas yang cocok dengan tulang manusia. HAp dapat disintesis menggunakan beberapa metode yaitu pengendapan, sol-gel, hidrotermal, dan lain-lain. HAp juga dapat mengadsorpsi logam timbal, kobalt, nikel, tembaga, timah, cadmium dan uranium dengan efisien. Namun, HAp hanya memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi pada ion logam berat bervalensi dua (Corami *et al.*, 2006).

Untuk mengatasi keterbatasan yang ada pada HAp, maka HAp dapat dibentuk menjadi *hybrid* komposit dengan senyawa polimer yang akan meningkatkan kemampuan HAp dalam mengadsorpsi ion logam tertentu. Beberapa *hybrid* komposit antara HAp dengan senyawa polimer telah banyak dilaporkan, antara lain *hydroxyapatite/polycrylamide* (HAp/PAAm),

hydroxyapatite/polyurethane (HAp/PU) dan *hydroxyapatite/poly (vinyl alcohol)* (HAp/PVA) (Dong *et al.*, 2010). Pembentukan komposit HAp/kitosan juga telah dilaporkan, namun tidak banyak yang menggunakannya sebagai adsorben (Kousalya *et al.*, 2010).

Pada penelitian ini, HAp akan digabungkan dengan kitosan hingga membentuk komposit. Kitosan sendiri dipilih karena sumber kitosan cukup melimpah di alam. Selain itu, kitosan merupakan biopolimer yang efektif untuk digunakan sebagai adsorben logam berat dikarenakan sifatnya yang tidak beracun, memiliki kekuatan mekanik yang tinggi, biokompatibilitas, biodegradabilitas dan biofungsionalitas (Kousalya *et al.*, 2010). Dari berbagai literatur diketahui bahwa kitosan dapat digunakan untuk mengadsorpsi beberapa logam (Cu(II), Pb(II), U(VI), Cr(III), Cr(VI), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Pt(IV), Ir(III), Pd(II), V(V) dan V(VI) (Schmuhl *et al.*, 2001).

Komposit HAp/kitosan yang sudah disintesis akan diuji daya adsorpsinya pada larutan logam yang telah diatur kadar logamnya. Pada penelitian ini logam yang digunakan untuk uji daya adsorpsi komposit HAp/kitosan adalah Cd^{2+} , Zn^{2+} dan Cr^{6+} . Pada uji adsorpsi akan dilakukan variasi waktu kontak untuk mengetahui kemampuan adsorpsi komposit HAp/Kitosan terhadap waktu. Kemudian konsentrasi logam yang teradsorpsi dalam HAp/kitosan diukur untuk mengetahui kemampuan adsorpsi dari komposit HAp/kitosan. Dari penelitian ini diharapkan dihasilkan komposit HAp/Kitosan yang memiliki efektivitas yang baik sebagai adsorben logam berat.

1.2. Perumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini berdasarkan latar belakang di atas adalah sebagai berikut:

- a. HAp dapat dipadukan dengan kitosan menjadi komposit HAp/kitosan.
- b. Komposit HAp/Kitosan dapat dibentuk menggunakan teknik pengendapan.
- c. Penambahan kitosan pada komposit HAp/Kitosan dapat meningkatkan selektivitas dan kapasitas adsorpsi logam berat dari HAp.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai pada penelitian ini adalah:

1. Preparasi komposit HAp/Kitosan.
2. Melakukan uji adsorpsi logam berat menggunakan komposit HAp/Kitosan.
3. Menentukan kemampuan adsorpsi komposit HAp/Kitosan dalam mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} , Cu^{2+} , dan Cr^{6+} .
4. Menentukan urutan selektivitas dari proses adsorpsi ion logam menggunakan komposit HAp/Kitosan pada campuran larutan ion logam.
5. Membandingkan pengaruh komposisi kitosan dalam komposit HAp/Kitosan terhadap kemampuan adsorpsi logam.
6. Mencari model kinetik yang sesuai dengan proses adsorpsi ion logam (Cd^{2+} , Cu^{2+} , dan Cr^{6+}) menggunakan komposit HAp/Kitosan.

1.4. Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

1. Hidroksiapatit disintesis menggunakan asam fosfat dan kalsium hidroksida.
2. Hidroksiapatit dan komposit HAp/Kitosan dibentuk dengan menggunakan proses pengendapan.
3. Proses adsorpsi dilakukan dengan proses batch dengan menggunakan gelas beaker ukuran 100 ml.
4. Larutan logam yang digunakan merupakan campuran larutan logam Cr^{6+} , Cd^{2+} , dan Zn^{2+} dengan pH = 5.

1.5. Sistematika Penulisan

BAB 1. PENDAHULUAN: berisi latar belakang masalah, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

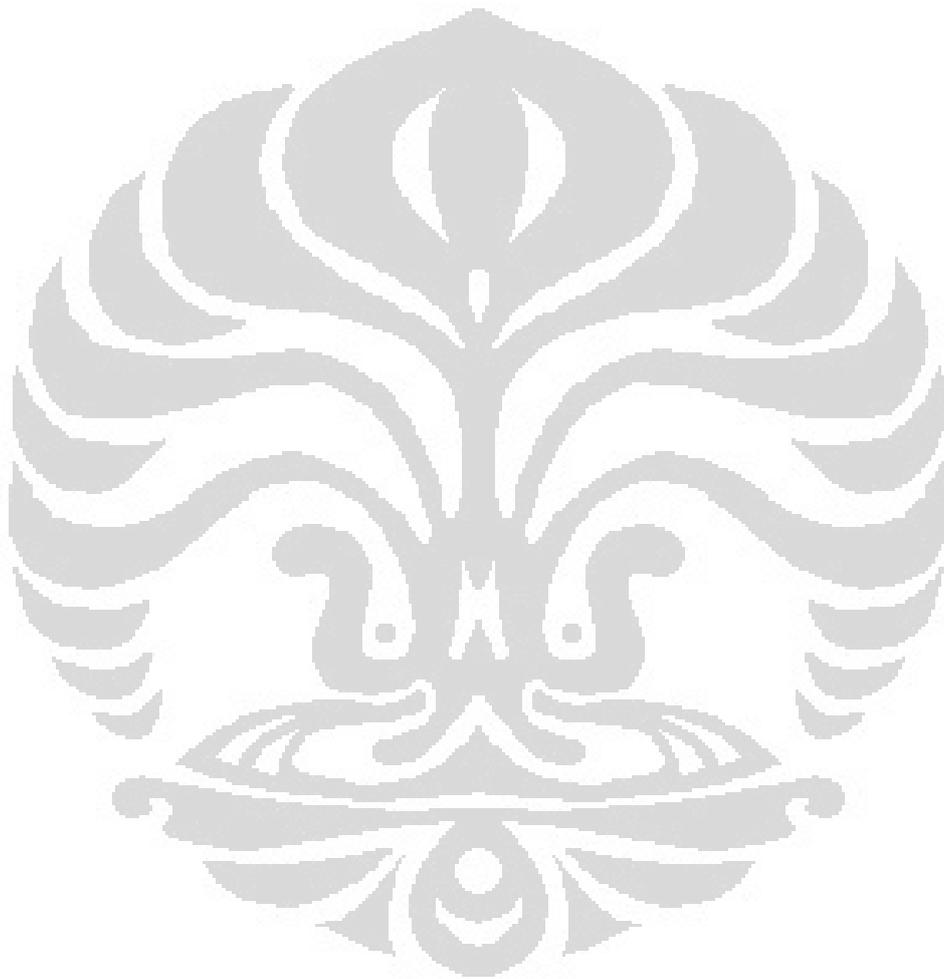
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA: berisi dasar teori yang digunakan untuk menjelaskan masalah dan penyelesaian masalah.

BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN: berisi tentang prosedur penelitian, metode pengambilan data, dan pengolahan data.

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN: berisi tentang pembahasan hasil

penelitian dan analisis terhadap hasil penelitian tersebut.

BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN: berisi tentang kesimpulan yang diambil dari hasil percobaan yang dilakukan, terkait dengan tujuan penelitian, dan saran untuk penelitian selanjutnya.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Limbah Logam

Banyak logam baik yang bersifat toksik maupun esensial terlarut dalam air dan mencemari air tawar maupun air laut. Logam sendiri adalah senyawa anorganik yang terdapat di alam. Untuk kepentingan biologi, logam dapat dibagi menjadi tiga kelompok:

- a. Logam ringan, yang biasanya diangkut sebagai kation aktif di dalam larutan encer.
- b. Logam transisi, diperlukan dalam konsentrasi rendah, tetapi dapat menjadi racun dalam konsentrasi yang tinggi.
- c. Logam berat dan metalloid, umumnya tidak diperlukan dalam kegiatan metabolisme dan bertindak sebagai racun bagi sel dalam konsentrasi yang rendah.

Logam biasanya terdapat pada limbah industri yang menggunakan logam sebagai bahan bakunya. Jika pencemaran karena logam terjadi maka organisme pertama yang terpengaruh akibat penambahan polutan logam ke perairan adalah organisme dan tumbuhan yang tumbuh di perairan atau habitat tersebut. Dalam tubuh makhluk hidup, logam mengalami biokonsentrasi dan bioakumulasi sehingga kadar logam di dalam tubuh makhluk hidup lebih besar daripada di lingkungan perairan. Logam juga mengalami biomagnifikasi; kadarnya semakin meningkat dengan peningkatan posisi organisme pada rantai makanan. Karena interaksi antar organisme di dalam suatu ekosistem maka dampak dari limbah logam tersebut pada akhirnya akan sampai pada hierarki rantai makanan tertinggi yaitu manusia.

Beberapa hasil penelitian mengungkapkan bahwa terdapat beberapa macam penyakit pada manusia akibat memakan makanan yang mengandung logam berat seperti kanker, gangguan saluran cerna, ginjal, dan lain-lain. Toksisitas (daya racun) logam berat tergantung dari jenis, kadar, efek sinergi-

antagonis dan sifat fisik-kimianya. Semakin besar kadar logam berat maka daya toksisitasnya semakin besar.

Sangat Toksik		Sifat Toksisitas Menurun →					
Hg							
	Cu	Cd	Au?	Ag?	Pt?		
		Zn					
			Sn	Al			
				Ni	Fe ³⁺		
					Fe ²⁺		
						Ba	
							Mn
							Li
							Co
							K
							Ca
							Sr
							Mg
							Na

Gambar 2.1. Urutan toksisitas beberapa logam (Hellawel, 1986)

Di atas dapat dilihat urutan toksisitas beberapa jenis logam berat. Pada urutan tersebut Cd dan Zn terdapat pada urutan ketiga sehingga Cd dan Zn akan digunakan dalam larutan simulasi limbah pada penelitian ini. Selain Cd dan Zn, logam lain yang akan digunakan adalah Cr dalam bentuk ion 6+. Urutan ketiga logam yang akan dipakai pada penelitian ini berdasarkan baku mutu limbah industri adalah sebagai berikut $Cd^{2+} > Cr^{6+} > Zn^{2+}$.

2.2. Logam Kadmium

Kadmium (Cd) adalah logam putih-silver yang lunak. Pada tabel periodik, kadmium berada dibawah seng (Zn) dan di atas raksa (Hg). Bilangan oksidasi yang mungkin terbentuk dari cadmium adalah 0 dan +2. Kadmium tidak memiliki fungsi biologi namun kadmium telah terdeteksi pada lebih dari 1000 spesies flora dan fauna. Kadmium masuk ke lingkungan melalui 3 cara yaitu: penyulingan dan penggunaan cadmium, peleburan nikel dan tembaga, dan pembakaran bahan bakar.

Kadmium sangat beracun terhadap berbagai spesies ikan dan hewan lainnya. Kadmium dapat menyebabkan masalah pertumbuhan, perilaku, dan psikologi dalam kehidupan akuatik pada konsentrasi sublethal. Kadmium adalah satu-satunya logam yang terakumulasi secara jelas dengan bertambahnya umur binatang.

Ion kadmium sangat berbahaya; memiliki bahaya yang sama dengan raksa. Semua senyawa kadmium berpotensi berbahaya dan beracun. Ketika kadmium dilebur, maka kadmium akan menguap ke atmosfer dan pada konsentrasi tinggi dapat menyebabkan penyakit pada ginjal dan tulang sumsum serta emfisema.

Cd memiliki waktu paruh 30 tahun dan dapat terakumulasi pada ginjal, sehingga ginjal mengalami disfungsi. Jumlah normal kadmium di tanah berada di bawah 1 ppm, tetapi angka tertinggi (1700 ppm) dijumpai pada permukaan sampel tanah yang diambil di dekat pertambangan biji seng (Zn). Kadmium lebih mudah terakumulasi pada tanaman dibandingkan dengan ion logam berat lainnya seperti timbal.

Kadmium bergabung bersama timbal dan merkuri sebagai *the big three heavy metal* yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Menurut badan dunia FAO/WHO, konsumsi per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 400-500 g per orang atau 7 mg per kg berat badan. Kadmium yang terdapat dalam tubuh manusia sebagian besar diperoleh melalui makanan dan tembakau, hanya sejumlah kecil berasal dari air minum dan polusi udara (Widaningrum, 2007).

2.3. Logam Seng

Seng merupakan elemen yang berlimpah di alam, 0,0005% sampai 0,02% dari kerak bumi tersusun dari seng. Seng dapat ditemukan di udara, tanah, air, dan terdapat pada semua makanan. Pada bentuk murninya, seng adalah logam berkilau berwarna putih kebiru-biruan. Seng banyak digunakan pada proses industri, seng dicampur dengan logam lain untuk membentuk campuran seperti kuningan dan perunggu.

Seng dapat dikombinasikan dengan bahan kimia lain untuk membentuk garam. Sebagian besar seng yang ditemukan di alam berbentuk garam, seng sulfida. Seng sulfida dan seng oksida digunakan untuk membuat cat putih, keramik, dan beberapa produk lainnya. Seng oksida juga digunakan dalam pembuatan karet. Garam seng seperti seng asetat, seng klorida dan seng sulfat digunakan dalam pengawetan kayu serta produksi dan pewarnaan kain.

Seng dibutuhkan oleh tubuh dalam jumlah kecil. Namun seng juga dapat beracun pada kondisi tertentu. Peningkatan konsentrasi seng di dalam air sangat

beracun bagi spesies alga, crustacean dan salmon. Pada manusia, seng dapat menyebabkan pusing, mual, diare dan iritasi pada kulit. Keberadaan Zn dalam lingkungan berdasarkan Badan Kesehatan Dunia (WHO) tahun 1971 yaitu sebesar 5 ppm sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 15 ppm (Buckle, 1987).

2.4. Logam Kromium

Logam berat kromium (Cr) merupakan logam berat dengan berat atom 51,996 g/mol; berwarna abu-abu; tahan terhadap oksidasi meskipun pada suhu tinggi, mengkilat, keras, memiliki titik cair 1.857°C dan titik didih 2.672°C, bersifat paramagnetik (sedikit tertarik oleh magnet), membentuk senyawa-senyawa berwarna, memiliki beberapa bilangan oksidasi, yaitu +2, +3, +6 dan stabil pada bilangan oksidasi +3. Bilangan oksidasi +4 dan +5 jarang ditemukan pada logam ini. Senyawa kromium pada bilangan oksidasi +6 merupakan oksidan yang kuat.

Kromium bervalensi 3 merupakan unsur esensial pada makhluk hidup, karena berperan dalam metabolisme glukosa dan lipida. Defisiensi kromium dapat memperlihatkan gejala diabetes melitus dan timbulnya platelet dalam pembuluh darah. Lebih dari itu, kromium dalam jumlah sedikit sangat dibutuhkan makhluk hidup sebagai unsur mikro. Dengan terjadinya pencemaran lingkungan, kadar unsur krom yang masuk ke dalam tubuh manusia dapat meningkat melebihi kadar normal (kadar normal : 0,05 mg/kg berat badan), baik melalui makanan maupun air minum, mencerna makanan yang mengandung kadar kromium tinggi bisa menyebabkan gangguan pencernaan, berupa sakit lambung, muntah, dan pendarahan, luka pada lambung, konvulsi, kerusakan ginjal, dan hepar, bahkan dapat menyebabkan kematian.

Untuk mencegah dampak negatif dari logam berat krom terhadap kesehatan manusia, maka badan kesehatan dunia (WHO) telah menetapkan kadar krom heksavalen yang diperbolehkan dalam air minum maksimum 0,05 ppm, dan hal yang telah ditetapkan pula dalam baku mutu lingkungan untuk air golongan A dengan kadar yang sama yakni 0,05 mg/L (MEN. NEG KLH,1988) sedang baku mutu logam Cr untuk biota laut adalah 0,05 mg/Kg (WHO,1988).

2.5. Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses pemisahan dimana komponen tertentu dari suatu fase fluida berpindah ke permukaan zat padat yang menyerap. Biasanya partikel-partikel kecil zat penyerap ditempatkan di dalam suatu hamparan tetap, dan fluida lalu dialirkan melalui hamparan itu sampai zat padat itu mendekati jenuh dan pemisahan yang dikehendaki tidak dapat lagi berlangsung. Adsorpsi dapat dibagi menjadi 2 macam yaitu berdasarkan prosesnya:

a) Adsorpsi Sistem Batch

Tujuan dari sistem ini adalah untuk mengetahui karakteristik adsorbat dan adsorben. Partikel adsorben ditempatkan di dalam sebuah larutan adsorbat dan diaduk untuk mendapatkan kontak yang merata sehingga terjadi proses adsorpsi. Konsentrasi larutan awal (C_0) nantinya akan berkurang dan bergerak ke konsentrasi kesetimbangan (C_e) setelah beberapa waktu tertentu. Dalam proses adsorpsi secara batch berlaku persamaan isotherm Freundlich, Langmuir.

b) Adsorpsi Sistem Kontinyu

Meskipun proses adsorpsi sistem batch mudah dalam pengoperasiannya dan memberikan informasi yang berguna, dalam pengembangan aplikasi adsorpsi untuk penyisihan pencemaran yang spesifik, proses adsorpsi secara kontinyu paling sering digunakan dalam proses pengolahan air limbah. Selain itu dalam proses adsorpsi secara kontinyu adsorben selalu berkontak dengan adsorbat yang selalu mengalir sehingga proses kontak yang terjadi juga relatif lebih konstan. Dalam proses adsorpsi secara kontinyu berlaku persamaan Thomson.

Proses adsorpsi sendiri dipengaruhi oleh beberapa faktor penting yaitu:

- Luas permukaan adsorben, ukuran yang semakin besar meningkatkan kapasitas adsorpsi.
- Ukuran partikel dari adsorben. Ukuran partikel yang semakin kecil dapat mempercepat proses kesetimbangan dan kemampuan adsorpsi yang penuh dapat dicapai.
- Waktu kontak. Semakin lama waktu yang diberikan pada proses adsorpsi maka semakin proses adsorpsi akan semakin mendekati kesetimbangan.

- Daya larut adsorbate pada air. Senyawa yang sedikit larut dalam air akan semakin mudah untuk dijerap dari air dibandingkan dengan senyawa yang memiliki daya larut tinggi.
- Derajat ionisasi dari molekul adsorbate. Semakin tinggi derajat ionisasi maka semakin banyak senyawa yang diadsorb.
- pH. Derajat ionisasi dari suatu senyawa dipengaruhi oleh pH sehingga pH dapat mempengaruhi proses adsorpsi.

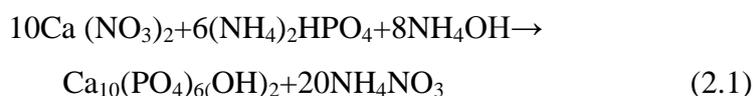
2.6. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit (HAp) merupakan senyawa dengan rumus kimia $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, yang memiliki sifat kimia sama dengan mineral pada tulang sehingga menjadi salah satu dari sedikit material yang dapat digunakan sebagai *direct-bonding* pada proses *osteogenesis* (Saeri *et al.*, 2003). Ada beberapa metode untuk membuat serbuk hidroksiapatit yaitu dengan reaksi pada kondisi padat (*solid-state reaction*) dan metode larutan-cair (*liquid-solution*).

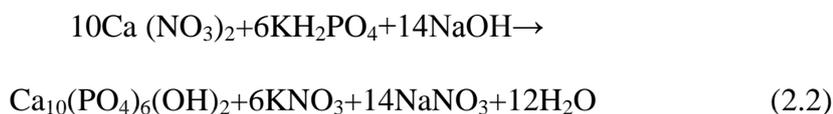
Reaksi pada kondisi padat dilakukan pada temperatur tinggi memiliki keuntungan antara lain HAp yang dihasilkan memiliki kemurnian dan kristalinitas yang baik. Tetapi, HAp yang dibuat dengan metode reaksi pada kondisi padat (*solid-state reaction*) menghasilkan partikel dengan ukuran besar dan morfologi tidak teratur. Metode larutan-cair (*liquid-solution*) seperti sol-gel, *hydrothermal*, mikroemulsi, dan pengendapan memiliki keuntungan pengaturan morfologi serta ukuran serbuk HAp cukup baik sehingga telah diaplikasikan untuk membuat serbuk HAp berukuran nano. Tetapi metode ini memiliki kelemahan yaitu produk yang dihasilkan mengandung kontaminan serta kristalinitas yang rendah karena proses pembuatannya dilakukan pada temperature rendah.

Proses pembentukan HAp dengan proses pengendapan dilakukan dengan mencampurkan beberapa larutan senyawa yang mengandung ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} pada $\text{pH} > 7$. Sumber ion Ca^{2+} yang biasa digunakan antara lain CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$; untuk sumber ion PO_4^{3-} antara lain H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_3PO_4 , dan K_3PO_4 . pH dari larutan dijaga dengan menggunakan gas amonia, NH_4OH , atau NaOH .

Terdapat beberapa reaksi pembentukan HAp yang menggunakan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sebagai sumber kalsium dan beberapa reaksi tersebut antara lain:



dan



Pada proses pembentukan HAp ini, setelah terbentuk kristal HAp di dalam larutan, HAp yang mengendap disaring dan dicuci dengan air distilat dan dikeringkan pada suhu 40-50°C.

Selain itu, sumber Ca^{2+} yang biasa digunakan adalah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan reaksi (Orlovskii *et al.*, 2002):

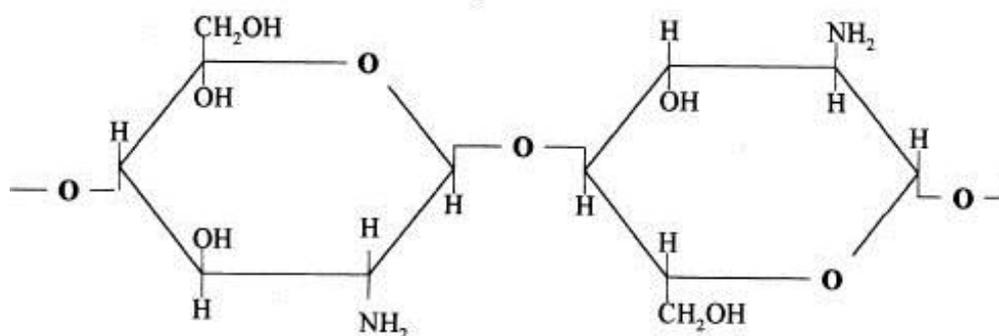


Reaksi ini cukup sesuai untuk proses produksi HAp karena *by-product* yang dihasilkan dalam reaksi ini adalah air.

HAp dapat digunakan sebagai adsorben limbah logam seperti Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Co^{2+} . HAp dapat mengadsorb logam timbal, kobalt, nikel, tembaga, timah, cadmium dan uranium dengan efisien. Namun, HAp hanya memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi pada ion logam berat yang memiliki biloks II (Corami *et al.*, 2006).

2.7. Kitosan

Kitosan adalah jenis polimer alam yang mempunyai rantai linier dan mempunyai rumus umum $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ atau disebut sebagai (1-4)-2-Amino-2-Deoksi-β- D-Glukosa (Vold *et al.*, 2003). Kitosan merupakan salah satu senyawa turunan kitin yang diperoleh melalui proses deasetilasi. Kitin yang merupakan bahan baku kitosan adalah salah satu komponen penyusun utama limbah cangkang udang atau kepiting. Kitosan dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan salah satunya adalah pemanfaatan kitosan sebagai penyerap (adsorben) logam pada air limbah.



Gambar 2.2. Struktur Kitosan (Allan *et al.*, 1977)

Kitosan dapat berfungsi sebagai adsorben terhadap logam dalam air limbah karena kitosan mempunyai gugus amino bebas ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) yang berfungsi sebagai situs chelation (situs ikatan koordinasi) dengan ion logam guna membentuk chelate. Dari berbagai literatur diketahui bahwa kitosan dapat digunakan untuk mengadsorpsi beberapa logam ($Cu(II)$, $Pb(II)$, $U(VI)$, $Cr(III)$, $Cr(VI)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Fe(II)$, $Mn(II)$, $Pt(IV)$, $Ir(III)$, $Pd(II)$, $V(V)$ dan $V(VI)$) (Schmuhl *et al.*, 2001). Pada Gambar 2.2 dapat dilihat bahwa kitosan memiliki gugus fungsi $-OH$ dan $-NH_2$ sehingga kitosan dapat menjadi penyangga aktif yang akan meningkatkan kemampuan adsorpsi dari HAp pada komposit HAp/Kitosan.

2.8. Komposit Hidroksiapatit/Kitosan Sebagai Adsorben Logam Berat

Hidroksiapatit/kitosan (HAp/Kitosan) merupakan komposit gabungan antara hidroksiapatit dan kitosan yang dibentuk untuk mengatasi keterbatasan yang ada pada HAp sebagai adsorben logam berat. Selain itu pembentukan komposit gabungan ini akan meningkatkan efektifitas dari HAp sebagai adsorben. Beberapa komposit gabungan selain HAp/Kitosan telah banyak dilaporkan, antara lain hydroxyapatite/polycrylamide (HAp/PAAm), hydroxyapatite/polyurethane (HAp/PU) dan hydroxyapatite/poly(vinyl alcohol) (HAp/PVA) (Dong *et al.*, 2010).

Penggabungan hidroksiapatit dengan kitosan telah banyak dilaporkan. Komposit HAp/Kitosan yang telah disintesis memiliki bioaktivitas, biokompabilitas, osteokonduktivitas, dan biodegradibilitas yang baik (Xu *et al.*, 2009). Namun penggunaan komposit HAp/Kitosan sebagai adsorben logam

berat belum banyak dilakukan karena sebagian besar penggabungan HAp dengan kitosan dilakukan untuk diaplikasikan dalam biomedik (Wilson Jr dan Hull, 2008).

Komposit HAp/Kitosan sendiri telah dipelajari untuk diaplikasikan sebagai logam berat. Terdapat beberapa penelitian yang mengaplikasikan komposit HAp/Kitosan sebagai adsorben logam berat dan dari penelitian tersebut diketahui bahwa kapasitas adsorpsi dari komposit meningkat dengan dibentuknya HAp menjadi komposit HAp/kitosan (Gupta, 2011; Kousalya, 2010; Gandhi, 2011). Selain itu keuntungan utama dari sintesis HAp menjadi komposit HAp/kitosan adalah bentuknya yang bisa dibentuk sesuai keinginan sehingga lebih efektif untuk digunakan dalam kondisi lapangan (Kousalya *et al.*, 2010).

Proses sintesis komposit HAp/Kitosan dapat dilakukan dengan proses pengendapan. Pada penelitian yang dilakukan oleh Kousalya dkk., komposit HAp/kitosan dibentuk dengan mencampurkan larutan ammonium dihydrogen phosphate ke dalam larutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dan kitosan dengan rasio 3:2. Endapan yang terbentuk kemudian dicuci dengan menggunakan air distilat hingga mendapatkan nilai pH sebesar 7. Endapan yang sudah dicuci kemudian dikeringkan pada suhu 150°C untuk mendapatkan komposit HAp/Kitosan.

Pada penelitian ini metode pembentukan komposit dilakukan menggunakan metode pengendapan dengan ratio berat hidroksiapatit/kitosan yang digunakan adalah 5/5 dan 3/7. Perbedaan ratio berat hidroksiapatit/kitosan tersebut digunakan untuk mengetahui pengaruh jumlah kitosan terhadap kemampuan adsorpsi komposit HAp/Kitosan. Selain itu dengan meningkatnya kandungan kitosan yang terdapat pada komposit maka kekuatan mekanik dari komposit akan meningkat (Teng *et al.*, 2007).

Perbandingan antara penelitian-penelitian sebelumnya dengan penelitian yang dilakukan kali ini mengenai adsorpsi logam berat menggunakan komposit HAp/Kitosan dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Perbandingan antara penelitian sebelumnya dengan penelitian kali ini

Peneliti	Judul Penelitian	Penelitian
Gupta dkk., 2012	Adsorptive removal of Pb ²⁺ , Co ²⁺ and Ni ²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution	Mensintesis HAp/Kitosan (3/2) dengan bahan (NH ₄) ₂ HPO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ 4H ₂ O, dan kitosan yang kemudian digunakan sebagai adsorben logam berat Pb ²⁺ , Co ²⁺ and Ni ²⁺
Gandhia dkk., 2011	Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite	Mensintesis HAp/Kitosan (3/2) dengan bahan kalsium nitrat, ammonium dihydrogen phosphate, dan kitosan yang kemudian digunakan sebagai adsorben Co(II)
Kousalya dkk., 2010	Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III)	Mensintesis HAp/Kitosan (3/2) dengan bahan kalsium nitrat, ammonium dihydrogen phosphate, dan kitosan yang kemudian digunakan sebagai adsorben Fe(III)
Santoso (Penelitian yang dilakukan)	Preparasi dan Aplikasi Komposit Hidroksiapatit/Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat	Mensintesis HAp/Kitosan dengan rasio berat 3/7 dan 5/5 menggunakan bahan asam fosfat, kalsium hidroksida dan kitosan. Komposit HAp/Kitosan kemudian digunakan sebagai adsorben logam berat pada larutan yang mengandung campuran ion logam Cr ⁶⁺ , Zn ²⁺ , dan Cd ²⁺

2.9. Karakterisasi Komposit

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui dan menganalisa komposit HAp/Kitosan yang telah disintesis. Selain itu karakterisasi dilakukan untuk mengetahui apakah proses reaksi antara asam fosfat dan kalsium hidroksida menghasilkan HAp tanpa produk samping. Karakterisasi yang digunakan pada penelitian ini adalah FTIR, SEM/EDS, dan XRD.

2.9.1. Karakterisasi FTIR

Spektroskopi infra merah merupakan metode yang sangat luas digunakan untuk karakterisasi struktur molekul polimer, karena memberikan banyak informasi. Perbandingan posisi adsorpsi dalam spectrum infra merah suatu sampel polimer dengan daerah absorpsi dalam spectrum infra merah suatu sampel polimer dengan daerah absorpsi karekteristik, menunjukkan identifikasi pada keberadaan ikatan dan gugus fungsi dalam polimer.

Sampel yang digunakan untuk analisa dapat berupa padat, cair dan gas. Metode penyiapan untuk polimer antara lain melarutkan polimer ke dalam suatu pelarut seperti karbon bisulfida, karbon tetra klorida atau kloform, pembuatan film transparan dan metode pellet Kbr. Kelebihan-kelebihan dari FT-IR mencakup persyaratan ukuran sampel yang kecil, perkembangan spektrum yang cepat, dan karena instrumen ini memiliki computer yang terdedikasi, kemampuan untuk menyimpan dan memanipulasi spektrum.

Analisa infra merah menyangkut penentuan gugus fungsi dari molekul yang memberikan regangan pada daerah serapan infra merah. Dimana daerah serapan infra merah terletak antara spectrum elektromagnetik sinar tampak dan spektrum radio yaitu 4000-400 cm^{-1} . Ahli kimia organik pada tahun 1930 secara serius mulai memikirkan spektra infra merah sebagai salah satu yang memungkinkan untuk mengidentifikasi senyawa melalui gugus fungsinya.

2.9.2. Karakterisasi SEM

SEM berguna untuk mengetahui morfologi, porositas serta ketebalan suatu spesimen. Prinsip dasar proses ini adalah dengan menembakkan elektron ke permukaan spesimen yang ingin dianalisis. Penembakan elektron tersebut menghasilkan sinyal berupa transmisi elektron yang akan memberikan kondisi gambar dari daerah spesimen yang ditembakkan (Afrozi, 2010).

Afrozi (2010) menyebutkan bentuk transmisi elektron tersebut ada yang menyebar sehingga mampu menampilkan gambar yang terang. Ada juga transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis (elektron difraksi) sehingga menghasilkan gambar yang gelap. Untuk transmisi elektron yang penyebarannya tidak elastis masih dapat dimanfaatkan untuk menghasilkan gambar dengan

menggunakan alat tambahan berupa electron spectrometer yang digunakan untuk membuat gambaran energi dan spektra elektron. Prinsip kerja dari TEM/SEM hingga menghasilkan gambar dapat dijelaskan sebagai berikut:

1. Elektron ditembakkan dengan kecepatan dibawah 100 kV difokuskan pada spesimen dengan menggunakan dua lensa kondensasi dan lensa objektif.
2. Hasil tembakan tersebut kemudian dipindai dengan menggunakan dua kawat scanning dan transmisi elektron, lalu kemudian direkam dengan menggunakan dua rekorder yang terpisah dengan masing-masing rekorder memiliki fungsi:
 - Rekorder utama mengumpulkan transmittan yang menyebar dan transmittan yang penyebarannya tidak elastis pada sudut rendah.
 - Rekorder kedua merupakan rekorder annular untuk melewatkan elektron yang tidak menyebar dan mengumpulkan elektron difraksi.
3. Gambar secara simultan akan terbentuk dari masing-masing posisi penembakan pada spesimen berdasarkan transmittan elektron yang direkam masing-masing rekorder sesuai dengan kawat scanning pada kolom. Gambar tersebut selanjutnya ditampilkan pada dua tabung perekam cathode-ray.
4. Setelah gambar terbentuk, penjelasan gambar akan diberikan oleh CRT screen area terhadap area yang dipindai jika terdapat spesimen didalamnya.

2.9.3. Karakterisasi XRD (X –ray Diffraction)

Karakterisasi XRD bertujuan menganalisa struktur kristal. Prinsip dari X-ray *Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar x yang mengalami *scattering* setelah bertumbukan dengan atom kristal. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur kristal. Dari analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran kristal, identifikasi fasa kristalin. Jenis material dapat ditentukan dengan membandingkan hasil XRD dengan katalog hasil difaksi berbagai macam material (Afrozi, 2010).

Menurut Bragg yang disitasi oleh Afrozi (2010), terdapat atom-atom di dalam kristal yang dapat membentuk susunan bidang datar. Masing-masing bidang datar memiliki jarak karakteristik antara bidang-bidang komponennya yang disebut bidang Bragg. Data yang diperoleh dari karakterisasi XRD adalah harga intensitas dan panjang celah pada sudut 2θ tertentu.

2.10. ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy)

Metode ICP-AES merupakan salah satu spektroskopi emisi nyala. Metode ini juga dapat menentukan kandungan logam Cd, Cu, Pb, Zn, Fe, dan masih banyak logam-logam lain yang terdeteksi dengan konsentrasi terendah sampai tingkat ppm. Metode ICP-AES juga dapat dilakukan untuk penentuan kandungan non logam seperti Cl, Br, I, S, dan P. ICP-AES merupakan metode yang sangat sensitif, cepat, dan sedikit interferensi kimia. Karena pada temperatur yang tinggi, plasma akan mengeliminasi interferensi kation atau anion.

Analisa ICP-AES berdasarkan pengukuran intensitas sinar yang diemisikan oleh spesies dari cuplikan yang terdispersi dalam plasma, selalu dalam bentuk aerosol. Penguapan, atomisasi dan eksitasi suatu elemen terjadi di dalam plasma pada temperatur antara 5 000 – 1 0000 K. Plasma terdiri dari aliran argon pada tekanan atmosfer dan energi tersebut digunakan untuk menginduksi frekuensi radio elektromagnetik. Ketika cuplikan dipanaskan pada temperatur yang sangat tinggi, elektron-elektron pada atom akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Kemudian akan kembali ke tingkat energi dasar dengan disertai pemancaran elektron sebagai paket-paket cahaya yang disebut foton.

ICP-AES menggunakan plasma yang sangat panas untuk mengeksitasi semua elektron pada cuplikan yang dimasukkan. Setelah elektron dieksitasi dengan pemanasan dalam plasma, cahaya yang dihasilkan elektron pada *torch* dikumpulkan pada lensa dan cermin kemudian difokuskan pada *grating*. Kerja *grating* ini adalah sama seperti monokromator pada AAS, yaitu mengisolasi panjang gelombang yang dihasilkan *torch*, dan memfokuskan cahaya pada *tube photomultiplier* lalu diperoleh hasil pembacaan intensitas pada komputer. ICP-AES ini bisa digunakan untuk analisa logam secara simultan (Heitland *et al*, 1999).

2.11. Model Kinetik Adsorpsi

2.11.1. Orde Satu semu

Reaksi orde satu semu merupakan reaksi orde kedua atau orde yang lebih tinggi namun mengikuti reaksi orde pertama. Hal itu disebabkan karena reaksi

yang terjadi pada menit-menit pertama merupakan reaksi yang sangat cepat sehingga digunakanlah model semu untuk menyatakan model dari reaksi yang terjadi. Konstanta laju adsorpsi dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan orde satu semu sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.4)$$

dimana q_t dan q_e merupakan jumlah ion logam yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g) dan pada saat kesetimbangan (mg/g) sedangkan k_1 merupakan konstanta laju *pseudo-first-order* (min^{-1}). Dengan mengintegrasikan persamaan diatas dengan kondisi batasan, $q_t=0$ pada $t=0$ maka akan didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.5)$$

nilai k_1 dan q_e dapat dihitung dari slopes dan intercept dari garis lurus pada grafik $\ln(q_e - q_t)$ vs. t (Gupta *et al.*, 2011).

2.11.2. Orde Dua Semu

Untuk model kinetik orde dua semu persamaannya adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.6)$$

dimana q_t dan q_e merupakan jumlah ion logam yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g) dan pada saat kesetimbangan (mg/g) sedangkan k_2 merupakan konstanta laju orde dua semu (g/mg/min). Dengan mengintegrasikan persamaan diatas dengan kondisi batasan, $q_t=0$ pada $t=0$ maka akan didapatkan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.7)$$

nilai k_2 dan q_e dapat dihitung dari slopes dan intercept dari garis linear pada grafik t/q_t vs. t . Kecocokan antara data eksperimen dan nilai pada model dapat dilihat pada koefisien korelasi R^2 . Nilai R^2 yang tinggi menunjukkan bahwa model telah

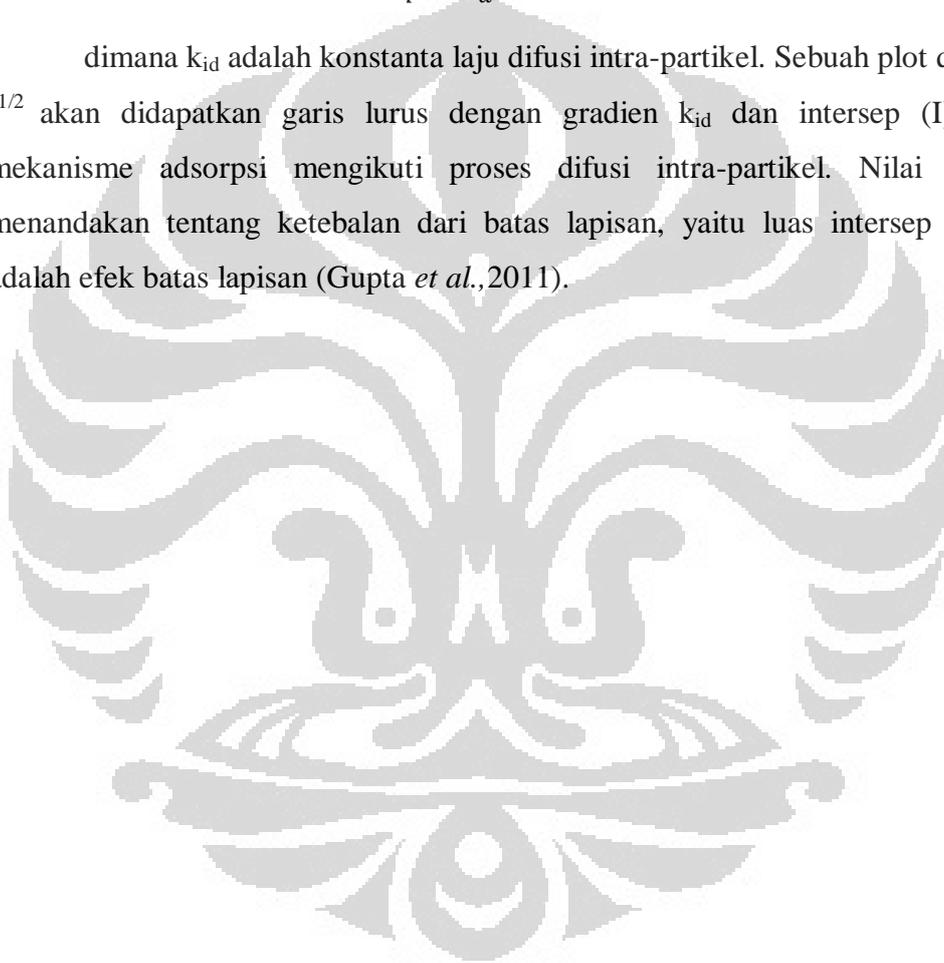
sukses menjelaskan kinetik dari adsorpsi ion logam yang terjadi pada eksperimen (Gupta *et al.*,2011).

2.11.3. Studi Difusi Intra Partikel

Teknik paling umum yang digunakan untuk mengenal mekanisme yang terjadi pada proses adsorpsi adalah dengan menggunakan model difusi intra partikel sebagai berikut:

$$q = K_d t^{1/2} + I \quad (2.8)$$

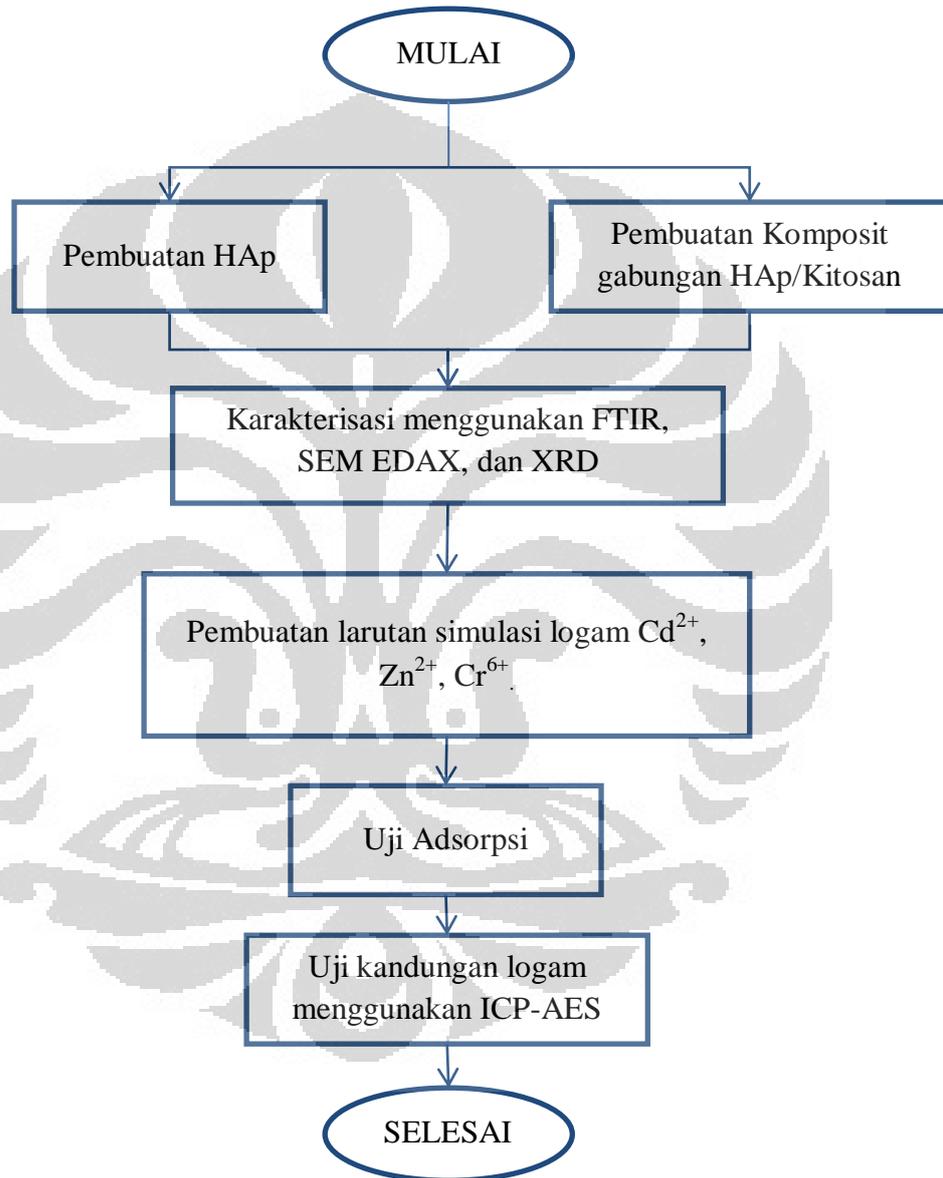
dimana k_{id} adalah konstanta laju difusi intra-partikel. Sebuah plot qt versus $t^{1/2}$ akan didapatkan garis lurus dengan gradien k_{id} dan intersep (I) ketika mekanisme adsorpsi mengikuti proses difusi intra-partikel. Nilai intersep menandakan tentang ketebalan dari batas lapisan, yaitu luas intersep terbesar adalah efek batas lapisan (Gupta *et al.*,2011).



BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Skema Penelitian

Skema dari penelitian ini adalah sebagai berikut:



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian keseluruhan

3.2. Peralatan dan Bahan

a. Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

Tabel 3.1. Daftar alat yang digunakan dan kegunaanya

No	Nama Alat	Kegunaan
1	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	Mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada komposit
2	X-ray diffraction (X-RD)	Mengetahui struktur molekul dari komposit
3	Scanning Electron Microscopy EDAX (SEM EDAX)	Melihat detail permukaan komposit dan melihat komposisi penyusun komposit
4	Inductively Coupled Plasma (ICP-AES)	Menganalisis logam dalam larutan
5	Magnetic Stirrer	Mengaduk larutan logam
6	Timbangan Digital	Menimbang bahan-bahan yang digunakan
7	Beaker Glass	Untuk melakukan uji adsorpsi secara batch
8	Kertas Saring	Menyaring komposit HAp/C dari larutan

b. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

Tabel 3.2. Daftar bahan dan kegunaannya

No	Nama Bahan	Kegunaan
1	H ₃ PO ₄	Bahan pembentuk HAp
2	Ca(OH) ₂	Bahan pembentuk HAp
3	Kitosan	Bahan utama pembentuk HAp/kitosan
4	3CdSO ₄ .8H ₂ O	Bahan larutan logam Cd ²⁺
5	N ₂ O ₆ Zn.4H ₂ O	Bahan larutan logam Zn ²⁺
6	K ₂ Cr ₂ O ₇	Bahan larutan logam Cr ⁶⁺
7	Air distilat	Sebagai pelarut dan mencuci komposit HAp/kitosan

3.3. Variabel Penelitian

Variabel yang diamati pada penelitian ini meliputi variable bebas dan variable terikat. Variabel-variabel tersebut antara lain:

a. Variabel Bebas

Variabel bebas pada penelitian ini adalah waktu kontak antara komposit dengan larutan simulasi limbah (5, 10, 20, 30, dan 45 menit) dan komposisi kitosan yang digunakan dalam pembentukan komposit HAp/C (50% dan 70%). Tujuan dari variasi waktu kontak adalah untuk mengetahui pengaruh waktu terhadap proses adsorpsi sedangkan variasi jumlah kitosan digunakan untuk mengetahui pengaruh pertambahan jumlah kitosan terhadap kemampuan komposit dalam mengadsorpsi ion logam.

b. Variabel Terikat

Variabel terikat pada penelitian ini adalah konsentrasi logam pada larutan simulasi saat uji adsorpsi berlangsung.

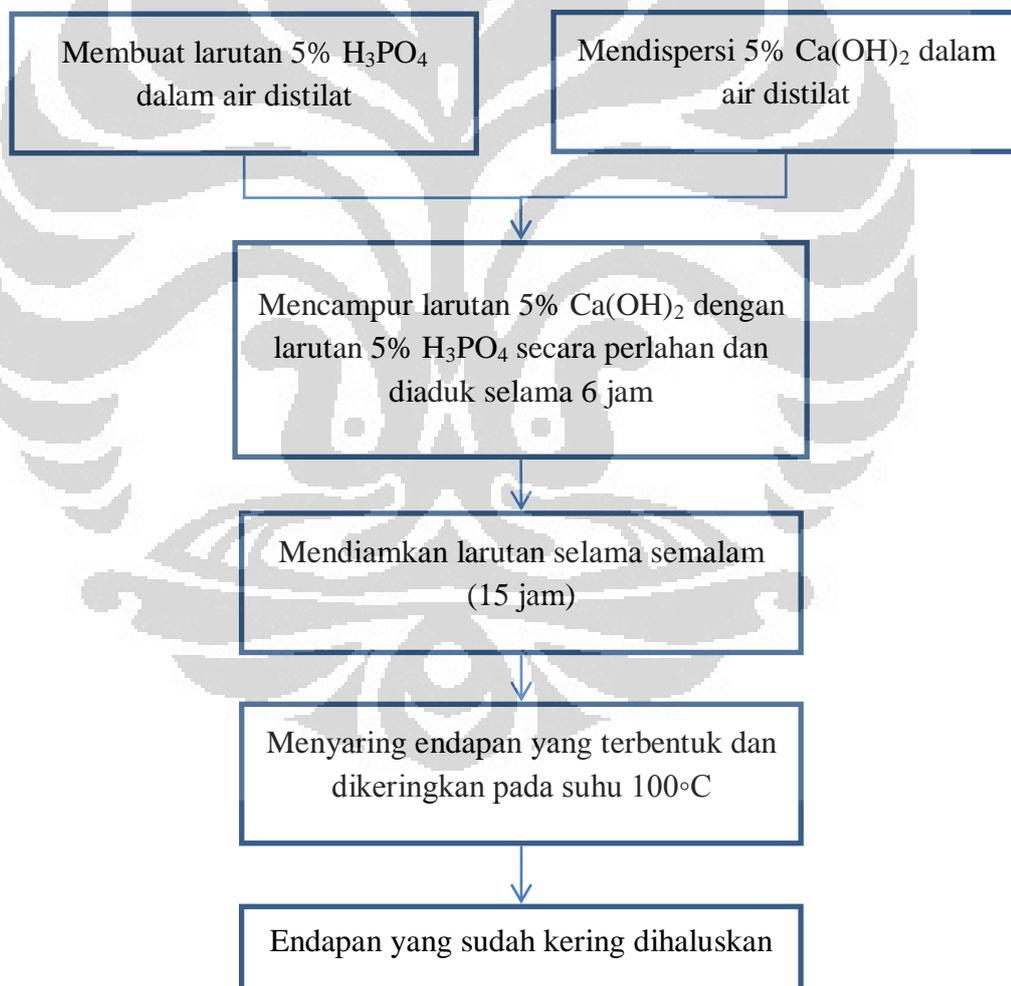
c. Variabel Kontrol

Variabel kontrol dalam penelitian ini adalah jenis reaktor yang digunakan adalah batch dengan jumlah larutan simulasi limbah sebanyak 100 ml. Larutan simulasi limbah yang digunakan merupakan campuran antara larutan Cd^{2+} , Zn^{2+} , dan Cr^{6+} dengan masing-masing jumlah 333,3 ppm.

3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1. Sintesis komposit HAp

HAp disintesis dengan proses *precipitation* dimana reaktan yang digunakan adalah asam fosfat dan kalsium hidroksida. Prosedur sintesis HAp dapat dilihat pada diagram alir berikut:



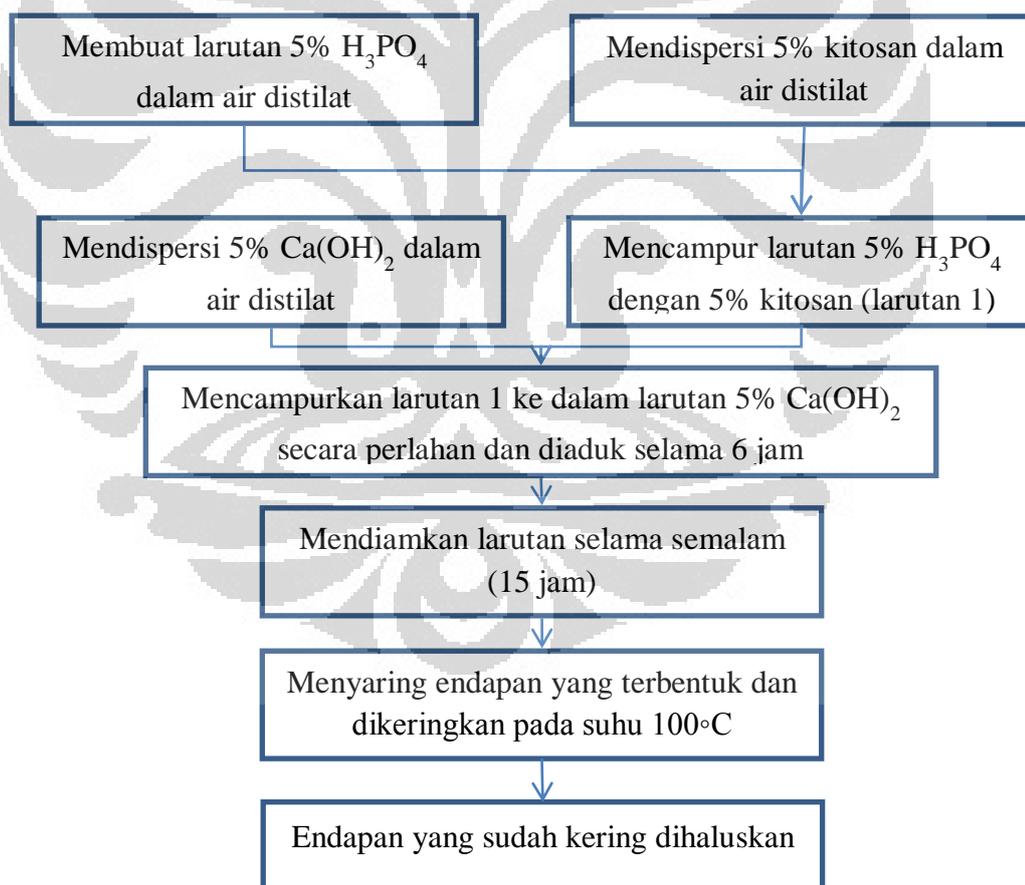
Gambar 3.2. Diagram alir sintesis HAp

3.4.2. Sintesis Komposit HAp/Kitosan

Sintesis komposit HAp/kitosan dilakukan dengan proses yang sama dengan proses sintesis HAp. Di dalam sintesis komposit HAp/Kitosan ini dilakukan variasi rasio perbandingan antara HAp dengan kitosan. Perbandingan jumlah bahan yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.3. Jumlah bahan yang digunakan dalam sintesis komposit HAp/Kitosan

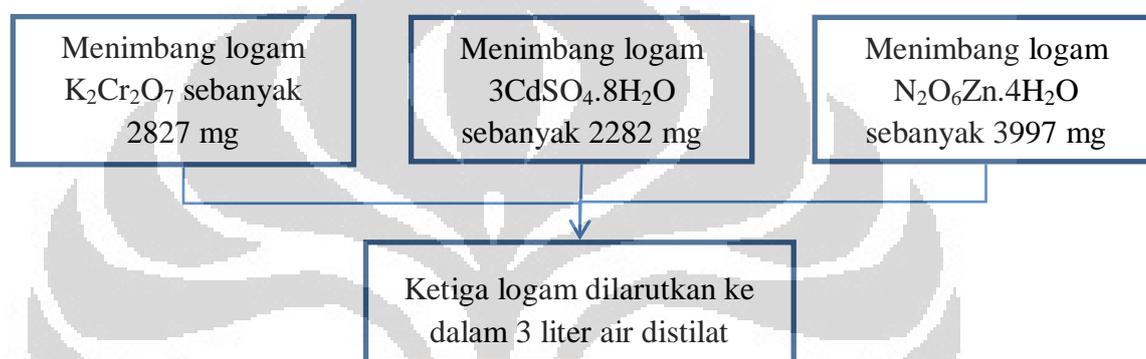
Rasio HAp/Kitosan	Bahan			Jumlah yang dihasilkan (gr)
	Kitosan (gr)	Ca(OH) ₂ (gr)	H ₃ PO ₄ (gr)	
3H7C	14	4.43	3.51	20
5H5C	10	7.38	5.85	20



Gambar 3.3. Diagram alir sintesis HAp/Kitosan

3.4.3. Pembuatan Larutan Simulasi Limbah

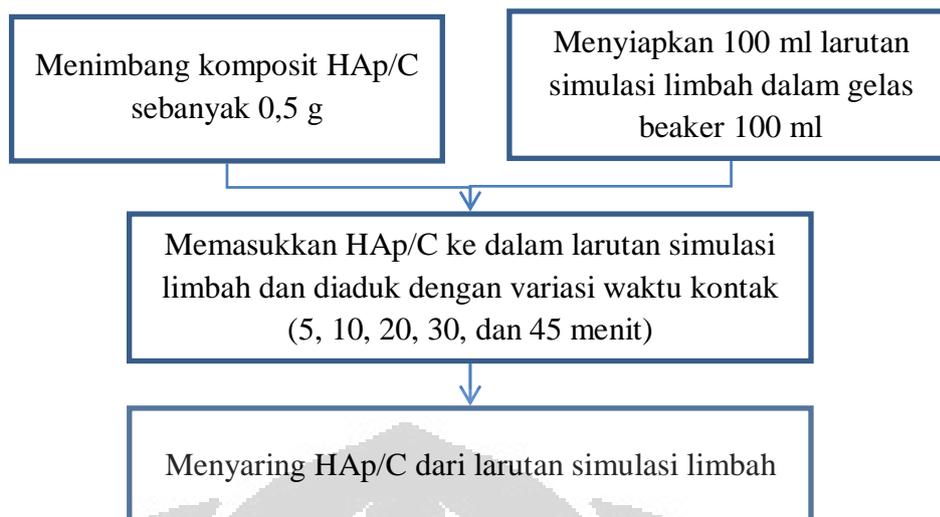
Larutan simulasi limbah dibuat dengan mencampurkan 1000 ppm larutan Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} sehingga menghasilkan 1000 ppm campuran ion logam dengan jumlah masing-masing logam sekitar 333,33 ppm. Proses pencampuran 3 logam dalam satu larutan ini dimaksudkan untuk mengetahui kemampuan komposit HAp/Kitosan dalam mengadsorp ion logam dalam larutan logam yang memiliki beberapa ion logam dikarenakan pada kondisi lapangan sebuah limbah mengandung lebih dari satu ion logam.



Gambar 3.4. Diagram alir pembuatan larutan simulasi limbah

3.4.4. Uji Adsorpsi Logam

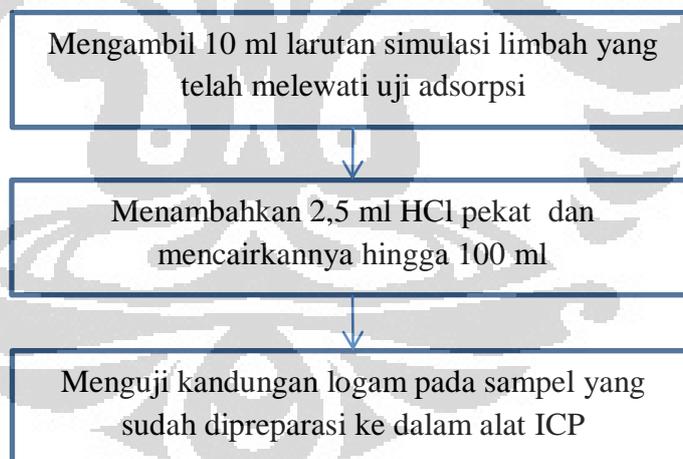
Uji adsorpsi logam dilakukan secara batch pada gelas beaker 100 ml dengan jumlah larutan simulasi limbah yang digunakan adalah 100 ml dan diaduk dengan menggunakan stirrer dengan variasi waktu yang sudah ditetapkan. Pada penelitian yang dilakukan oleh Gupta dkk., proses adsorpsi paling baik terjadi dengan jumlah adsorpsi sebesar 5 gr/L sehingga pada penelitian ini tidak dilakukan variasi jumlah adsorben dan jumlah adsorben yang digunakan adalah 5 gr/L.



Gambar 3.5. Diagram alir uji adsorpsi logam

3.4.5. Uji Kandungan Logam

Uji kandungan logam dilakukan dengan menggunakan alat ICP. Sebelum sampel diuji menggunakan alat ICP, sampel perlu dipreparasi terlebih dahulu agar kandungan logam dalam sampel dapat terbaca pada alat ICP.



Gambar 3.6. Diagram alir preparasi sampel untuk ICP

3.5. Teknik Pengolahan dan Analisis Data

3.5.1. Kadar Logam

Data yang diperoleh dari ICP berupa kandungan ion logam Cd, Zn dan Cr yang terkandung pada larutan simulasi limbah pada 0, 5, 10, 20, 30 dan 45 menit

waktu adsorpsi. Dari data yang diperoleh akan dihitung jumlah logam yang teradsorpsi dalam mg/g saat waktu t dengan persamaan berikut:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (3.1)$$

Dimana C_0 dan C_t merupakan konsentrasi ion logam dalam mg/L saat mula-mula dan saat waktu t . Sedangkan V merupakan volume dari larutan logam dalam ml dan m merupakan berat adsorben dalam gram.

3.5.2. Kinetik Adsorpsi Logam pada Komposit HAp/Kitosan

Model kinetik digunakan untuk meneliti mekanisme adsorpsi suatu senyawa dari larutan cair pada suatu adsorben. Model kinetik yang digunakan dalam penelitian ini adalah orde satu semu, orde dua semu, dan studi difusi intra partikel. Proses pengolahan data menggunakan model-model tersebut dapat mengikuti persamaan-persamaan yang dibahas pada sub-bab 2.11.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan komposit HAp/Kitosan dengan menggunakan metode pengendapan. Komposit HAp/kitosan yang telah disintesis akan digunakan menjadi adsorben logam berat. Diharapkan dengan modifikasi HAp menjadi HAp/kitosan, kekurangan yang ada pada HAp sebagai adsorben logam berat dapat diatasi.

Kitosan dipilih sebagai material pengikat untuk HAp karena ketersediaannya yang melimpah di alam serta karakteristiknya yang *hydrophilicity*, *biocompability*, *biodegradibility*, *non-toxicity*, *adsorbition properties*, dan lain-lain. Selain itu gugus amino dan *hydroxyl* pada kitosan dapat berperan sebagai gugus aktif untuk proses adsorpsi.

Pada penelitian ini kitosan yang digunakan divariasikan dengan rasio HAp/Kitosan sebesar 5/5(5H5C) dan 3/7(3H7C). Variasi rasio ini dimaksudkan untuk mengetahui pengaruh jumlah kitosan terhadap kemampuan adsorben dalam mengadsorp ion logam. Dari variasi rasio HAp/Kitosan ini akan diketahui rasio yang tepat dalam pembentukan komposit HAp/Kitosan sebagai adsorben logam berat.

HAp/kitosan yang sudah disintesis kemudian digunakan sebagai adsorben logam berat Cd^{2+} , Zn^{2+} , dan Cr^{6+} . Logam-logam tersebut dicampur menjadi larutan simulasi limbah yang kemudian digunakan untuk uji adsorpsi. Proses pencampuran larutan logam ini dimaksudkan untuk mengetahui selektivitas dari komposit HAp/kitosan.

4.1. Karakterisasi Material

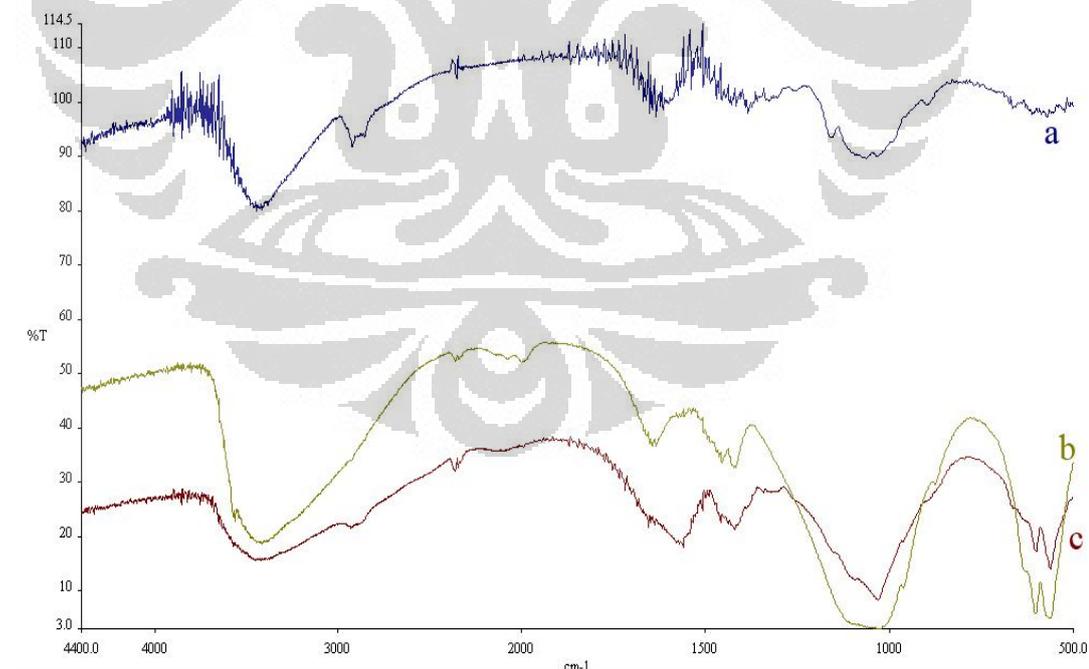
HAp/Kitosan yang sudah disintesis kemudian dianalisis untuk memastikan HAp berinteraksi dengan kitosan. Proses analisis ini dilakukan dengan menggunakan instrumen FTIR, XRD, dan SEM. Selain pada komposit HAp/Kitosan yang telah disintesis, analisis juga dilakukan pada HAp dan kitosan yang ada untuk membandingkan perubahan yang terjadi setelah pembentukan

komposit HAp/Kitosan. Karakterisasi pada HAp juga dimaksudkan untuk mengetahui apakah HAp yang disintesis menggunakan asam fosfat dan kalsium hidroksida dapat menghasilkan HAp tanpa reaksi samping.

4.1.1. Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi menggunakan Spektrofotometer FTIR dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi HAp dan kitosan sebelum digabung dan setelah dimodifikasi menjadi HAp/kitosan. Prinsip dasar FTIR adalah radiasi inframerah pada molekul senyawa, sehingga pada tingkat energi tertentu ikatan molekul akan bervibrasi. Pada keadaan ini molekul berada pada keadaan vibrasi tereksitasi. Panjang gelombang adsorpsi oleh suatu ikatan tertentu bergantung pada jenis getaran dari ikatan tersebut, sehingga tipe ikatan yang berlainan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berlainan.

Karakterisasi HAp/kitosan bertujuan untuk memastikan apakah terdapat gugus fungsi baru atau tidak pada HAp yang telah dikontakkan dengan kitosan. Spektra FTIR dari HAp/Kitosan, HAp dan kitosan dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 4.1. Infrared spektra dari kitosan (a), HAp (b), komposit 3H7C (c)

Pada hasil FTIR dapat dilihat puncak-puncak serapan yang khas. Pada spektra HAp terdapat puncak pada gelombang 3416,72 cm⁻¹ yang menunjukkan

vibrasi ulur O-H dan puncak pada $602,28 \text{ cm}^{-1}$ dan $562,77 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk PO_4^{3-} sedangkan puncak pada $1024,29 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur PO_4^{3-} . Dan pada spektra kitosan terdapat vibrasi tekuk -NH yang ditunjukkan oleh puncak pada panjang gelombang $1633,74 \text{ cm}^{-1}$.

Dengan membandingkan antara spektra FTIR HAp dan kitosan dengan komposit HAp/Kitosan dapat terlihat beberapa pergeseran bilangan gelombang puncak. Bilangan puncak yang bergeser antara lain $3416,72 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3449,86 \text{ cm}^{-1}$, $1633,74 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $1560,15 \text{ cm}^{-1}$, $1024,29 \text{ cm}^{-1}$ menjadi 1034 cm^{-1} , dan $1348,48 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $1420,14 \text{ cm}^{-1}$. Perubahan energi ikatan menyebabkan pergeseran bilangan gelombang. Peningkatan energi tersebut menandakan terjadinya ikatan yang lebih kuat antara HAp dengan suatu spesi, dalam hal ini adalah kitosan. Selain itu terdapat puncak pada bilangan gelombang 1090 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C-O-C hal tersebut menegaskan bahwa telah terbentuk komposit HAp/Kitosan.

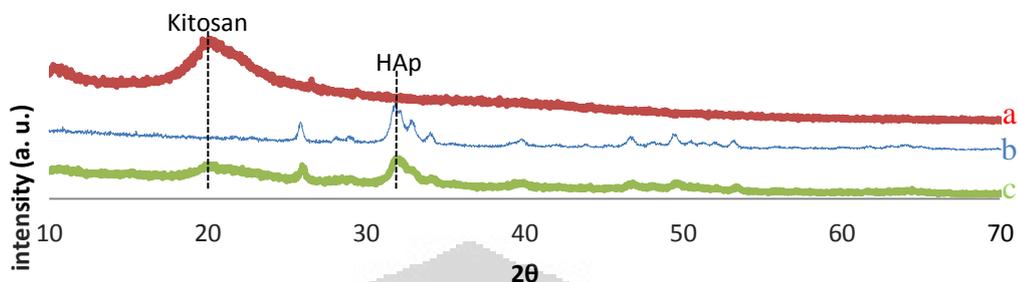
Tabel 4.1. Bilangan Gelombang HAp, kitosan, dan komposit HAp/Kitosan

HAp	Kitosan	HAp/C	Penetapan Pita
562.77	-	562,35	Vibrasi tekuk PO4
602.28	-	601.01	Vibrasi tekuk PO5
1024.29	-	1034	Vibrasi ulur PO4
-	-	1090	Vibrasi ulur C-O-C
-	1384.48	1420.14	Vibrasi tekuk CH
-	1633.74	1560.15	Vibrasi tekuk NH
-	2922.68	2923	Vibrasi ulur CH
3416.72	3507.98	3449.86	Vibrasi ulur OH

4.1.2. Karakterisasi Difraksi Sinar X (XRD)

Setelah dikarakterisasi menggunakan FTIR selanjutnya dilakukan karakterisasi XRD. Sama seperti karakterisasi FTIR, data XRD yang didapat digunakan untuk mengetahui apakah reaksi yang terjadi antara asam fosfat dan kalsium hidroksida dapat membentuk HAp dan untuk lebih meyakinkan bahwa

HAp yang disintesis telah berinteraksi dengan kitosan. Karakterisasi XRD ini dilakukan pada komposit 3H7C, HAp dan kitosan. Hasil karakterisasi XRD yang telah dilakukan dapat dilihat pada gambar berikut.



Gambar 4. 2. XRD spektra dari Kitosan (a), HAp (b), komposit 3H7C (c)

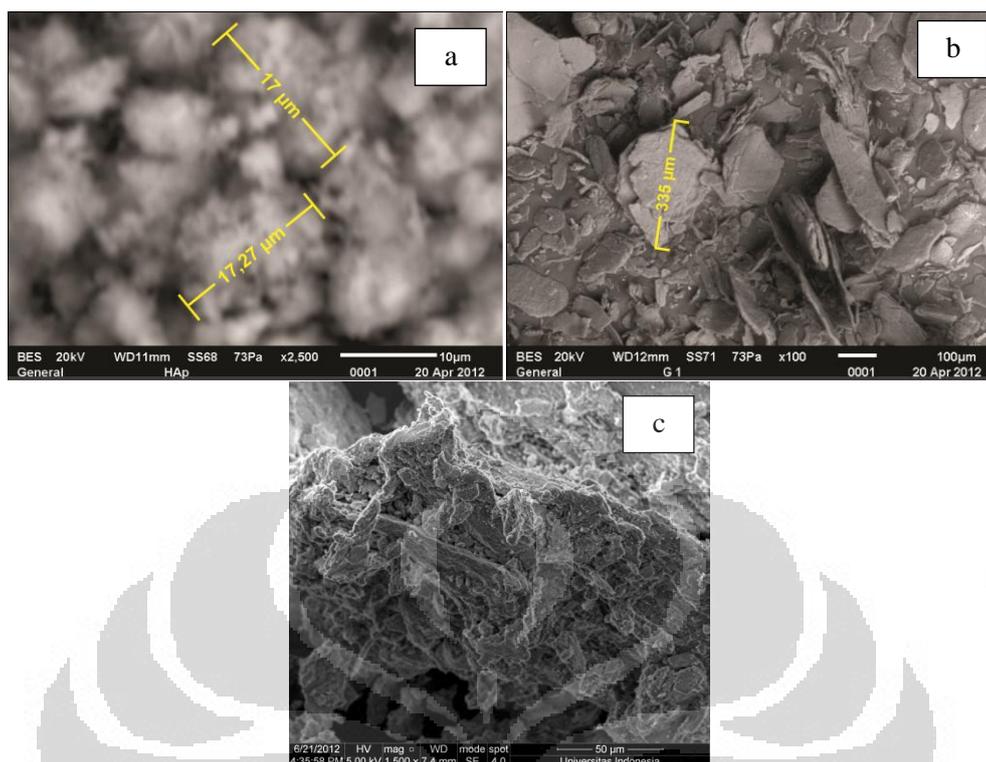
Dengan mengetahui harga 2θ dan jarak pada bidang (d) dari Kitosan, HAp, dan HAp/C, maka akan diketahui perubahan-perubahan yang terjadi akibat pemodifikasian HAp menjadi HAp/C. Puncak spektra dari HAp pada $2\theta = 25,85^\circ$, $31,95^\circ$, $32,92^\circ$, dan $35,39^\circ$ dapat ditemukan pada spektra HAp/C dengan sedikit perubahan nilai 2θ . Perubahan nilai 2θ dan jarak antar bidang (d) dapat dilihat pada Tabel 4.2. Puncak kitosan juga dapat dilihat pada XRD komposit HAp/C yang menunjukkan keberadaan kitosan dalam komposit HAp/C.

Tabel 4.2. Harga 2θ dan jarak antar bidang (d) HAp dan komposit HAp/Kitosan (3H7C)

HAp		HAp/Kitosan	
2θ	d(Å)	2θ	d(Å)
25.85	3.44	25.98	3.42
31.95	2.8	31.98	2.79
32.82	2.72	32.98	2.71
35.39	2.53	35.48	2.52

4.1.3. Karakterisasi Scanning Electron Microscopy EDAX (SEM EDAX)

Karakterisasi menggunakan Scanning Electron Microscopy EDAX (SEM EDAX) digunakan untuk memperkuat data FTIR dan XRD tentang keberadaan kitosan dalam HAp. Foto SEM dapat mengidentifikasi perubahan yang terjadi pada permukaan HAp dan Kitosan setelah menjadi komposit HAp/C. Foto SEM untuk HAp, kitosan, dan HAp/C ditunjukkan pada gambar berikut.



Gambar 4.3. Hasil SEM dari HAp (a), Kitosan (b), dan komposit HAp/Kitosan (c)

Pada hasil SEM terlihat bahwa HAp merupakan senyawa berbentuk spherical sedangkan kitosan memiliki struktur datar. Gambar 4.3 (c) dan (d) menunjukkan struktur komposit HAp/Kitosan yang telah dibentuk. Terlihat jelas perbedaan struktur antara HAp dan kitosan dengan komposit HAp/Kitosan yang menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit HAp/Kitosan, dimana kitosan berperan sebagai matrik tempat HAp.

Rasio molaritas Ca/P HAp diperoleh dengan pengukuran EDAX yang dilakukan bersamaan dengan karakterisasi SEM yang dapat dilihat pada Tabel 4.3. Rasio Ca/P pada HAp adalah 1,67. Rasio Ca/P yang diperoleh pada hasil EDAX untuk HAp pada tiga spot relatif lebih kecil dibandingkan dengan rasio HAp yang seharusnya yaitu 1,53.

Tabel 4.3. Tabel Nilai Ca/P pada HAp

Spot	Rasio Ca/P
1	1,47
2	1,61
3	1,51
Rata-rata	1,53

4.2. Adsorpsi Ion Logam Menggunakan Komposit HAp/Kitosan

Adsorpsi ion logam menggunakan komposit HAp/Kitosan dilakukan dengan proses batch. Proses batch dipilih karena proses ini lebih mudah untuk mengamati mekanisme dan kinetik dari proses adsorpsi yang terjadi. Adapun reaktor yang digunakan dalam proses adsorpsi ini adalah gelas beaker ukuran 100 ml.

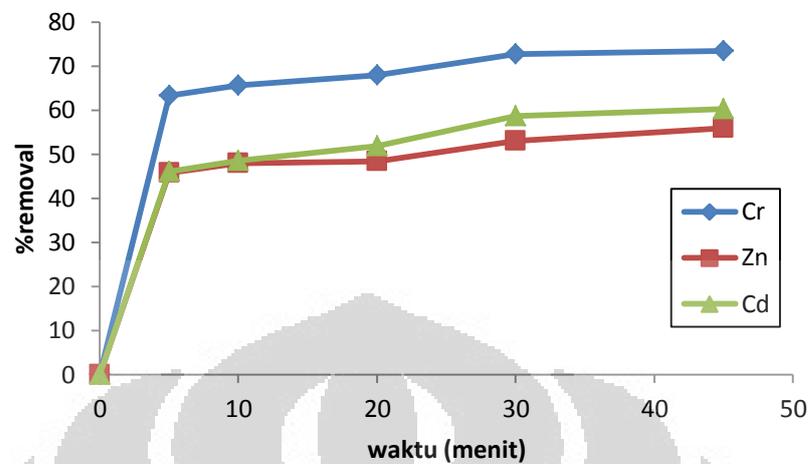
Untuk mengetahui kemampuan komposit HAp/Kitosan dalam mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} , Zn^{2+} dan Cr^{6+} dalam larutan simulasi limbah. Selain itu uji adsorpsi juga dilakukan pada HAp dengan waktu kontak maksimal 45 menit. Larutan simulasi limbah yang digunakan adalah sebanyak 100 ml dengan jumlah adsorben sebanyak 0,5 gram. Variasi yang digunakan dalam percobaan ini adalah variasi waktu kontak antara komposit HAp/Kitosan dengan larutan simulasi limbah. Variasi yang dilakukan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 4.4 berikut.

Tabel 4.4. Variasi rasio HAp/Kitosan dan waktu kontak

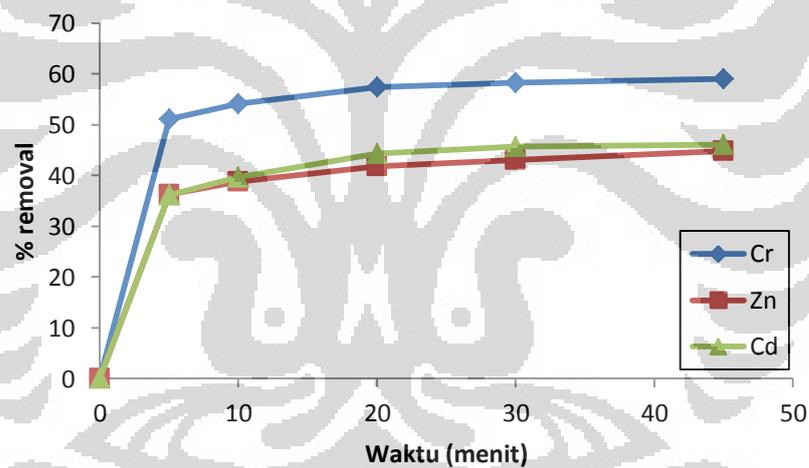
Percobaan ke	Ratio HAp/Kitosan	Berat Adsorben (gram)	Waktu Kontak (Menit)
1	"3:7"	0,5	5
2	"3:7"	0,5	10
3	"3:7"	0,5	20
4	"3:7"	0,5	30
5	"3:7"	0,5	45
6	"5:5"	0,5	5
7	"5:5"	0,5	10
8	"5:5"	0,5	20
9	"5:5"	0,5	30
10	"5:5"	0,5	45

Setelah dilakukan uji adsorpsi, larutan kemudian di saring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan adsorben dengan larutan simulasi limbah. Larutan yang telah disaring kemudian dipreparasi untuk analisis

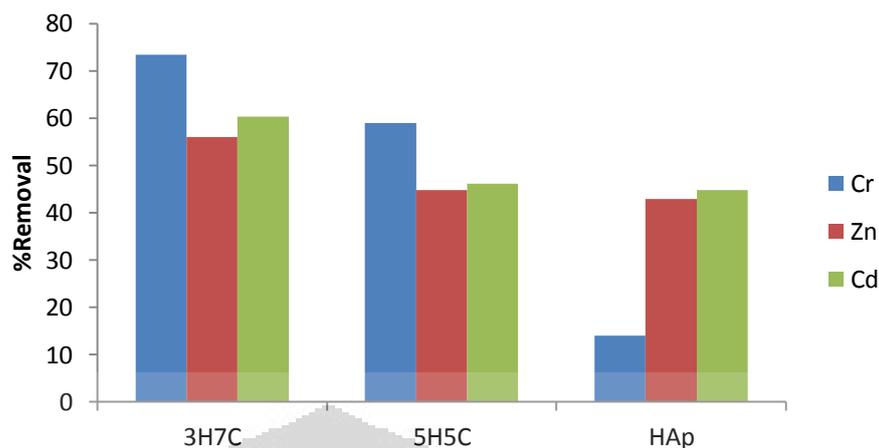
menggunakan ICP. Hasil dari analisis ICP dapat dilihat pada Gambar 4.4, Gambar 4.5, dan Gambar 4.6.



Gambar 4.4. Efek waktu kontak terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan komposit 3H7C



Gambar 4.5. Efek waktu kontak terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} menggunakan komposit 5H5C

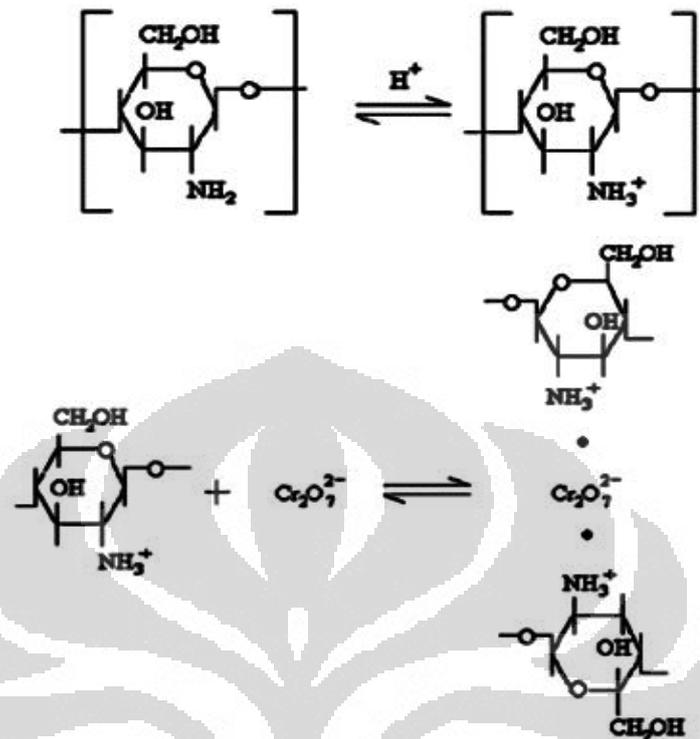


Gambar 4.6. Pengaruh adsorben terhadap adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan waktu kontak 45 menit

Dari Gambar 4.4 dan Gambar 4.5 diperlihatkan pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi logam Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan komposit HAp/Kitosan dengan waktu kontak hingga 45 menit. Laju maksimum dari adsorpsi ion logam terjadi pada 5 menit pertama dan setelah itu laju adsorpsi semakin menurun hingga menit ke-45. Dari Gambar 4.4 dan Gambar 4.5 dapat disimpulkan bahwa kesetimbangan terjadi pada menit ke-45 sehingga konsentrasi ion logam di dalam larutan pada menit ke-45 merupakan konsentrasi pada keadaan setimbang (C_e).

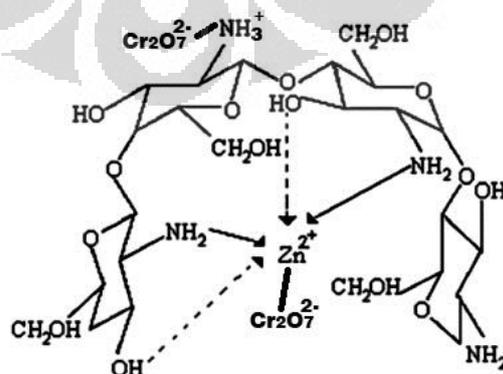
Sedangkan Gambar 4.6 menunjukkan perbandingan kemampuan adsorpsi antara HAp dan komposit HAp/Kitosan (3/7 dan 5/5). Dari Gambar 4.6 dapat dilihat bahwa kemampuan adsorpsi HAp meningkat dengan dibentuknya komposit HAp/Kitosan. Selain itu urutan selektivitas ion logam pada HAp ($\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$) berubah setelah dibentuk menjadi komposit HAp/Kitosan ($\text{Cr}^{6+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$).

Peningkatan kemampuan adsorpsi HAp setelah dibentuk menjadi komposit HAp/Kitosan ini disebabkan oleh gugus hidroksil (-OH) dan gugus amino (-NH₂) yang berada pada kitosan (Wu *et al.*, 2010). Kitosan yang berbentuk polimer juga mampu meningkatkan kapasitas dari HAp dalam mengadsorpsi ion logam Cr(VI) karena pada kitosan juga terdapat beberapa gugus -NH₂ yang dapat berbentuk -NH₃⁺ yang akan berikatan dengan ion logam Cr(VI) melalui daya tarik elektrostatis. Mekanisme yang terjadi dalam proses adsorpsi ion logam Cr(VI) pada kitosan dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Pembentukan Chelation kompleks antara kitoan dengan Cr(VI) (Tomczak, 2011)

Selain daya tarik elektrostatis dengan gugus $-\text{NH}_3^+$, keberadaan ion logam lain pada larutan logam akan memberikan kemampuan lebih pada komposit HAp/Kitosan dalam mengadsorpsi Cr(VI). Hal tersebut kemungkinan terjadi karena ion logam Cr(VI) yang berupa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ditarik oleh ion logam lain (Cd^{2+} dan Zn^{2+}) yang sudah teradsorpsi oleh komposit sebagai *counterion* yang dapat dilihat pada Gambar 4.8. (Divakaran *et al.*, 2012).



Gambar 4.8. Pengaruh ion logam Zn^{2+} terhadap adsorpsi Cr(VI)

Dari nilai C_e yang didapat dari Gambar 4.4 dan 4.5 maka akan didapatkan jumlah logam yang teradsorpsi dalam mg/g saat keadaan setimbang (q_e) dengan menggunakan persamaan 3.1. Nilai q_e untuk tiap-tiap ion logam dan juga jenis komposit yang digunakan sebagai adsorben dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Nilai q_e pada adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C

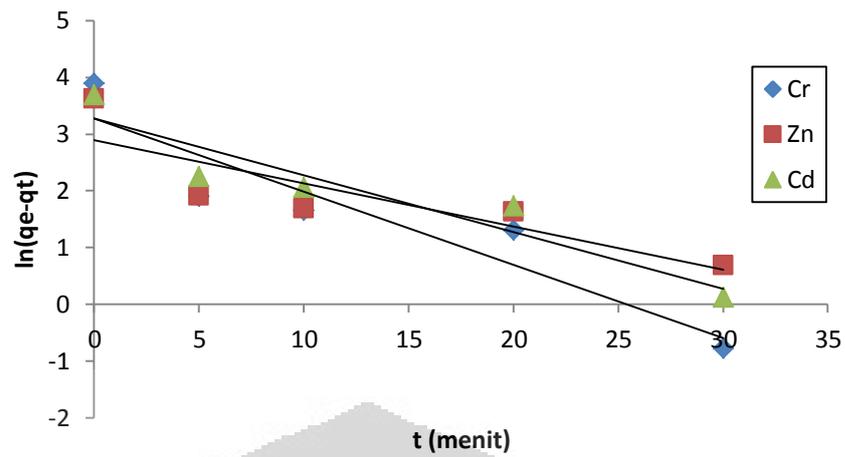
Ion Logam	q_e	
	3H7C	5H5C
Cr	48.94667	39.32667
Zn	37.32667	29.84667
Cd	40.20667	30.74667

4.3. Kinetik Adsorpsi Logam pada Komposit HAp/C

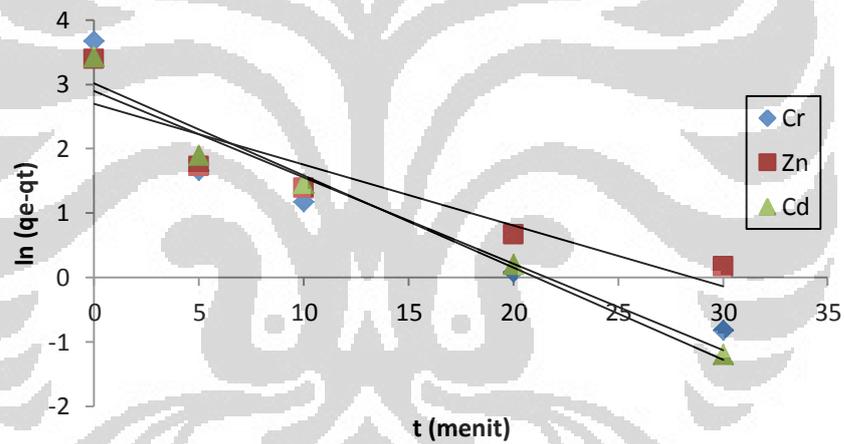
Model yang dipakai dalam mempelajari kinetik adsorpsi adalah model orde satu semu, orde dua semu, dan studi difusi intra partikel. Untuk mengetahui model kinetika yang sesuai maka perlu dilakukan perbandingan antara model-model tersebut.

4.3.1. Orde Satu Semu

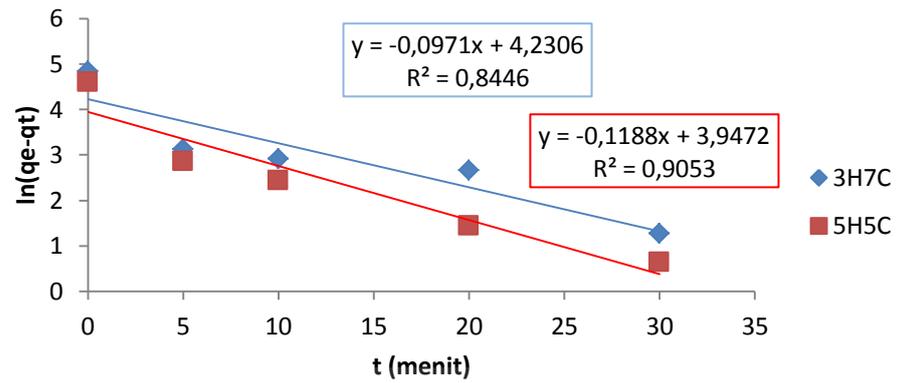
Model kinetik orde satu semu dapat dilihat pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10. Nilai k dan q_e dapat dicari dari persamaan garis lurus yang terbentuk pada gambar di bawah. Nilai k_1 dan q_e untuk orde pertama semu berikut dapat dilihat pada Tabel 4.6.



Gambar 4.9. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C



Gambar 4.10. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C



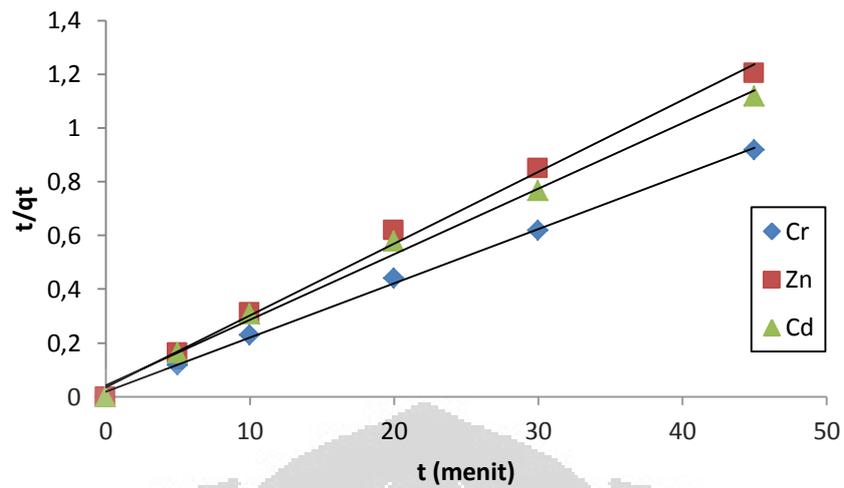
Gambar 4.11. Model kinetik orde satu semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+}

Tabel 4.6. Parameter kinetik model orde satu semu dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.

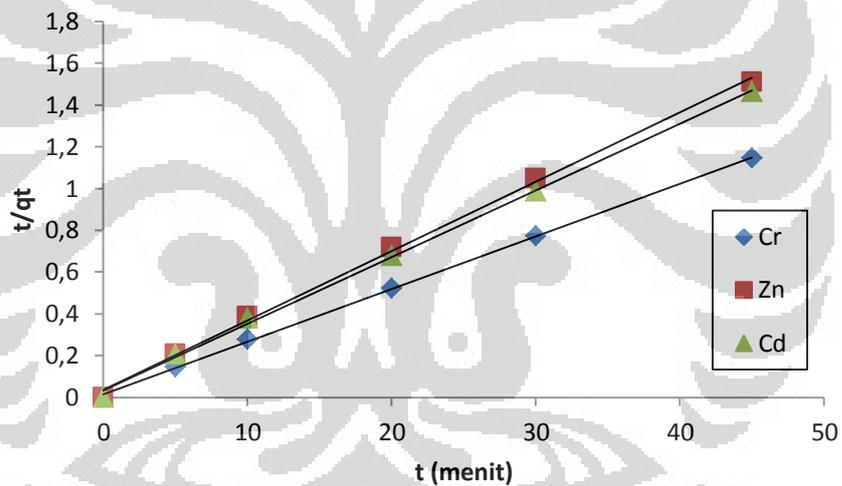
Komposit	Ion Logam	q_e eksperimen	q_e perhitungan	k_1	R^2
3H7C	Cr^{6+}	48.49	26.41	-0.13	0.87
	Zn^{2+}	35.33	18.15	-0.08	0.74
	Cd^{2+}	39.07	26.36	-0.10	0.89
5H5C	Cr^{6+}	38.89	18.15	-0.13	0.90
	Zn^{2+}	28.67	14.81	-0.09	0.84
	Cd^{2+}	30.45	20.47	-0.14	0.97

4.3.2. Orde Dua Semu

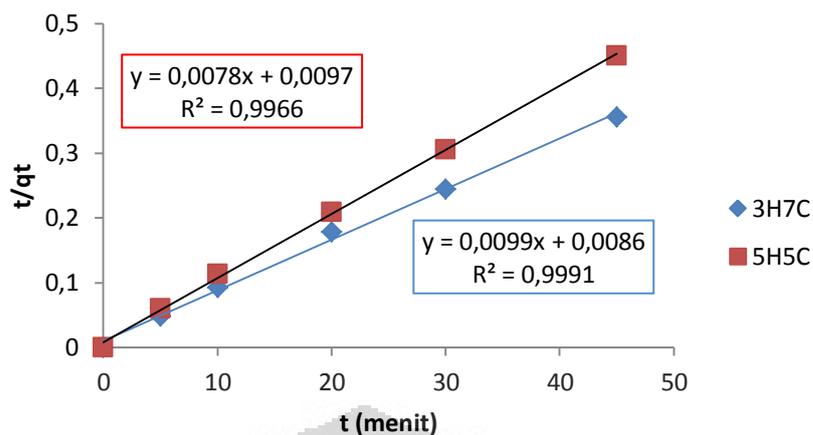
Model kinetik orde dua semu dapat dilihat pada Gambar 4.12 dan Gambar 4.13. Nilai k_2 dan q_e untuk orde dua semu berikut dapat dilihat pada Tabel 4.7.



Gambar 4.12. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C



Gambar 4.13. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C



Gambar 4.14. Model kinetik orde dua semu untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+}

Tabel 4.7. Parameter kinetik model orde dua semu dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.

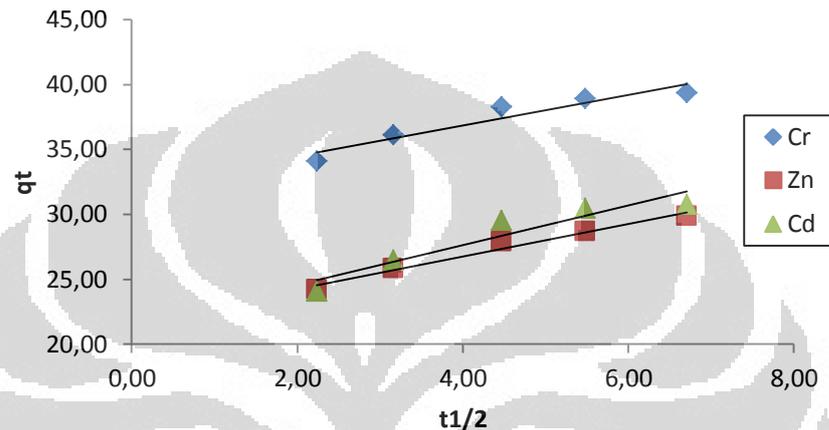
Komposit	Ion Logam	q_e eksperimen	q_e perhitungan	k_2	R^2
3H7C	Cr^{6+}	48.49	49.50	0.02	0.999
	Zn^{2+}	35.33	37.45	0.02	0.995
	Cd^{2+}	39.07	40.98	0.01	0.999
5H5C	Cr^{6+}	38.89	39.68	0.04	1.000
	Zn^{2+}	28.67	30.12	0.03	0.998
	Cd^{2+}	30.45	31.35	0.03	0.999

Dari Tabel 4.6 dan Tabel 4.7 dapat dilihat bahwa nilai koefisien korelasi kuadrat (R^2) pada orde dua semu lebih mendekati 1 dibandingkan dengan orde satu semu. Hal tersebut membuktikan bahwa hasil penelitian cenderung mengikuti model orde dua dibandingkan dengan model orde satu.

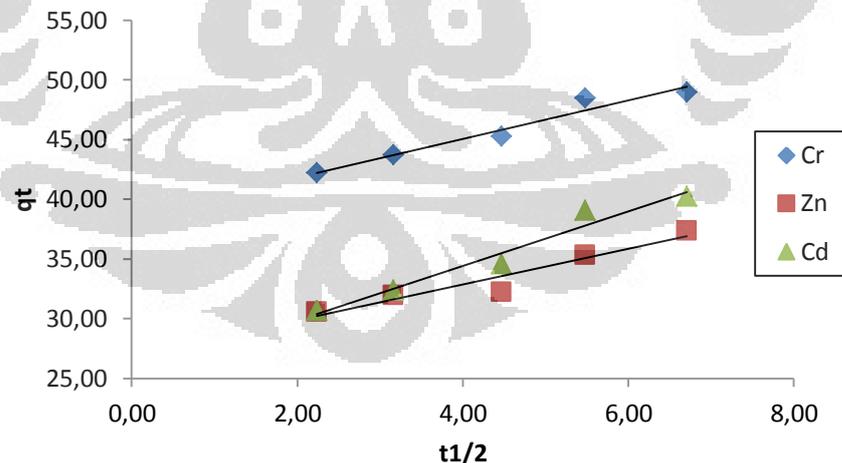
Model orde dua semu merupakan pemodelan yang didasarkan pada kemampuan adsorpsi pada fasa solid dengan mekanisme adsorpsi kimia yang menjadi faktor pengontrol kecepatan adsorpsi. Keuntungan dari model orde dua semu yaitu dapat memprediksi 'kelakuan' ke depan yang berada di luar jangkauan dari pembelajaran ini, di mana pada umumnya model orde satu semu hanya sesuai untuk permulaan reaksi.

4.3.1. Studi Difusi Intrapartikel

Model difusi intrapartikel dapat dilihat pada Gambar 4.15 dan Gambar 4.16. Pada kedua gambar tersebut terlihat bahwa garis lurus yang terbentuk tidak melewati semua titik. Dari kedua gambar tersebut diketahui bahwa proses adsorpsi memiliki dua tahap. Tahap pertama yaitu adsorpsi permukaan yang diikuti dengan difusi intrapartikel.



Gambar 4.15. Model difusi intrapartikel untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 5H5C



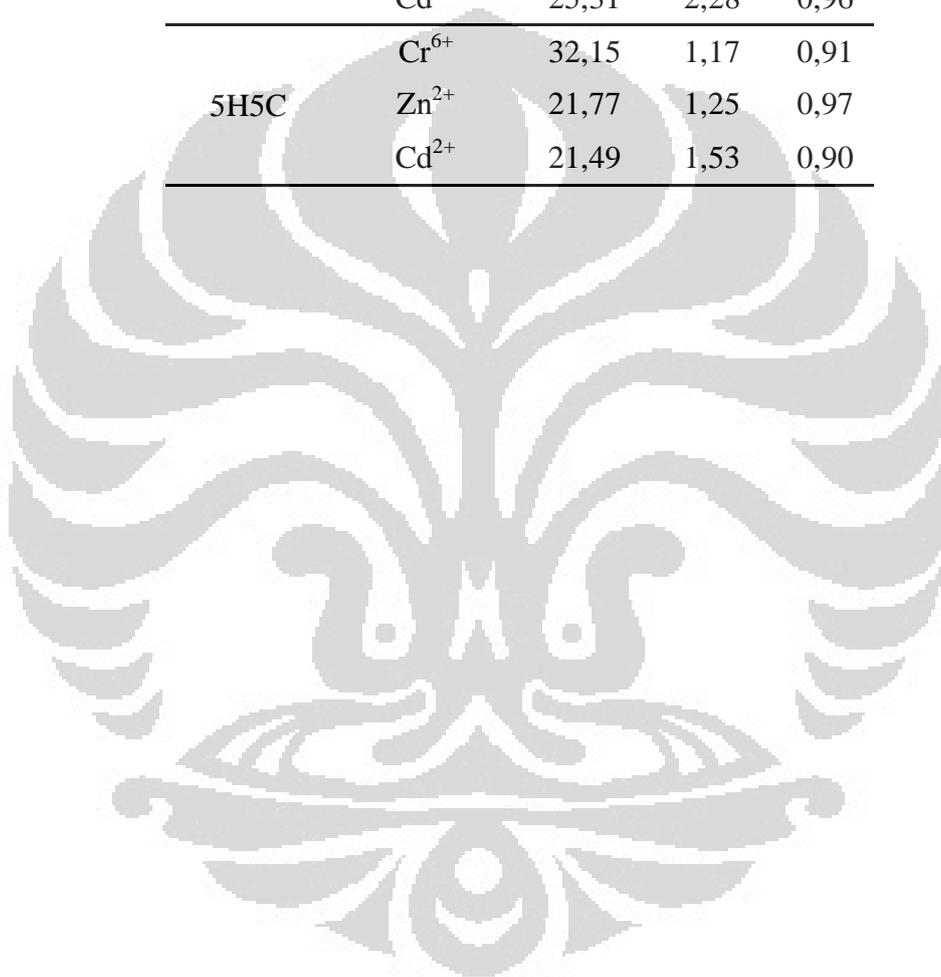
Gambar 4.16. Model difusi intrapartikel untuk adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C

Nilai k_i dan I didapatkan dari slop dan intersep pada plot q_t vs. $t^{0.5}$ (Gambar 4.11 dan Gambar 4.12) yang dapat dilihat pada Tabel 4.8. Nilai I yang besar

menunjukkan besarnya kontribusi adsorpsi permukaan pada faktor pengontrol kecepatan adsorpsi.

Tabel 4.8. Parameter model difusi intrapartikel dari adsorpsi Cr^{6+} , Zn^{2+} , dan Cd^{2+} dengan menggunakan komposit 3H7C dan 5H5C.

Komposit	Ion Logam	I	k_i	R^2
3H7C	Cr^{6+}	38,63	1,61	0,95
	Zn^{2+}	26,88	1,50	0,93
	Cd^{2+}	25,31	2,28	0,96
5H5C	Cr^{6+}	32,15	1,17	0,91
	Zn^{2+}	21,77	1,25	0,97
	Cd^{2+}	21,49	1,53	0,90



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Semakin lama waktu adsorpsi, maka massa ion logam yang teradsorpsi semakin besar hingga mengalami kesetimbangan pada menit ke-45.
2. Pembentukan komposit HAp/Kitosan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi dari hidroksiapatit karena kitosan memiliki gugus amino bebas dan gugus hidroksil yang dapat melakukan ikatan koordinasi dengan ion logam.
3. Komposit HAp/Kitosan yang disintesis memiliki selektivitas yang lebih besar terhadap ion logam Cr^{6+} , dengan urutan selektivitas sebagai berikut $\text{Cr}^{6+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.
4. Adsorpsi ion logam menggunakan komposit HAp/Kitosan cenderung mengikuti model kinetika orde dua semu dan difusi intrapartikel.
5. Komposit HAp/Kitosan dengan rasio 3/7 memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan HAp/Kitosan dengan rasio 5/5.

Ada-pun saran untuk penelitian selanjutnya adalah:

1. Melakukan penelitian lanjutan untuk mempelajari isoterm adsorpsi dari komposit HAp/Kitosan.
2. Melakukan penelitian lanjutan dengan menggunakan limbah industri sebagai pengganti larutan simulasi limbah.
3. Melakukan penelitian lanjutan dengan melakukan adsorpsi dengan proses *continue*.

DAFTAR PUSTAKA

- Allan G.G., J.R. Fox, G.D. Crosby, and K.V. Sarkanen. (1977). Chitosan, a mediator for fiber-water interactions in paper, College of Forest Resources. University of Washington Press, Seattle, 125.
- Gupta, N., Kushwaha, A. K. & Chattopadhyaya, M. C. (2012). Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 125-131.
- Heitland, P., Richte U., Krenzel-Rothensee K., (1999), New Application for Nonmetals Determination by ICP-AES, Spectro Application report, Germany.
- Hellawell, J. M. (1986). Indicators (Biology); Water quality management; Freshwater ecology; Water; Pollution, New York, Elsevier Applied Science Publishers, 452-508.
- Inger M.N. Vold, K. M. V., Eric Guibal, Olav Smidsrøda. (2003). Binding Of Ions To Chitosan—Selectivity Studies. *Carbohydrate Polymers*, 54, 471-477.
- Kousalya G.N., M. R. G., C. Sairam Sundaram, S. Meenakshi. (2010). Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III). *Carbohydrate Polymers*, 82, 594-599.
- Lijing Dong, Z. Z., Yanling Qiu, Jianfu Zhao. (2010). Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chemical Engineering*, 165, 827-834.
- Orlovskii V.P., V. S. K., S. M. Barinov. (2002). Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics. *Inorganic Materials*, 38, 973-984.
- Rajiv Gandhi, M., Kousalya, G. N. & Meenakshi, S. 2011. Removal of copper(II) using chitin/chitosan nano-hydroxyapatite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 119-124.

- Ravi Divakaran, A. P. A. J., Anoop K.K, Alex Kuriakose V.J, Rajesh. R. (2012). Adsorption Of Nickel(II) And Chromium(VI) Ions By Chitin And Chitosan From Aqueous Solutions Containing Both Ions. *TIST.Int.J.Sci.Tech.Res.*, 1, 43-50.
- Saeri M.R., A. A., M. Ghorbani, N. Ehsani, C.C. Sorrell. (2003). The wet precipitation process of hydroxyapatite. *Materials Letters*, 57, 4064 – 4069.
- Tomczak, E. 2011. Application of ANN and EA for description of metal ions sorption on chitosan foamed structure—Equilibrium and dynamics of packed column. *Computers & Chemical Engineering*, 35, 226-235.
- Widaningrum, M., Suismono. (2007). Bahaya Kontaminasi Logam Berat Dalam Sayuran Dan Alternatif Pencegahan Cemarannya. *Buletin Teknologi Pascapanen Pertanian* 3, 16-27.
- Wilson Jr, O. C. & Hull, J. R. (2008). Surface modification of nanophase hydroxyapatite with chitosan. *Materials Science and Engineering: C*, 28, 434-437.
- Wu, F.C., Tseng, R.-L. & Juang, R.S. (2010). A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management*, 91, 798-806.
- Xu, C., He, D., Zeng, L. & Luo, S. (2009). A study of adsorption behavior of human serum albumin and ovalbumin on hydroxyapatite/chitosan composite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73, 360-364.

LAMPIRAN A

DATA PENELITIAN

A.1. Studi Adsorpsi Ion Logam Menggunakan Komposit HAp/Kitosan

A.1.1. Data Adsorpsi Ion Logam menggunakan Komposit 3H7C

No	Jumlah Komposit	Lama Uji Adsorpsi (menit)	Kandungan logam dalam larutan		
			Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
1	0	0	333.3333333	333.3333	333.3333
2	0.5	5	122.2	180.5	180
3	0.5	10	114.8	173.7	171.5
4	0.5	20	107	172.2	160.5
5	0.5	30	90.9	156.7	138
6	0.5	45	88.6	146.7	132.3

A.1.2. Data Adsorpsi Ion Logam menggunakan Komposit 5H5C

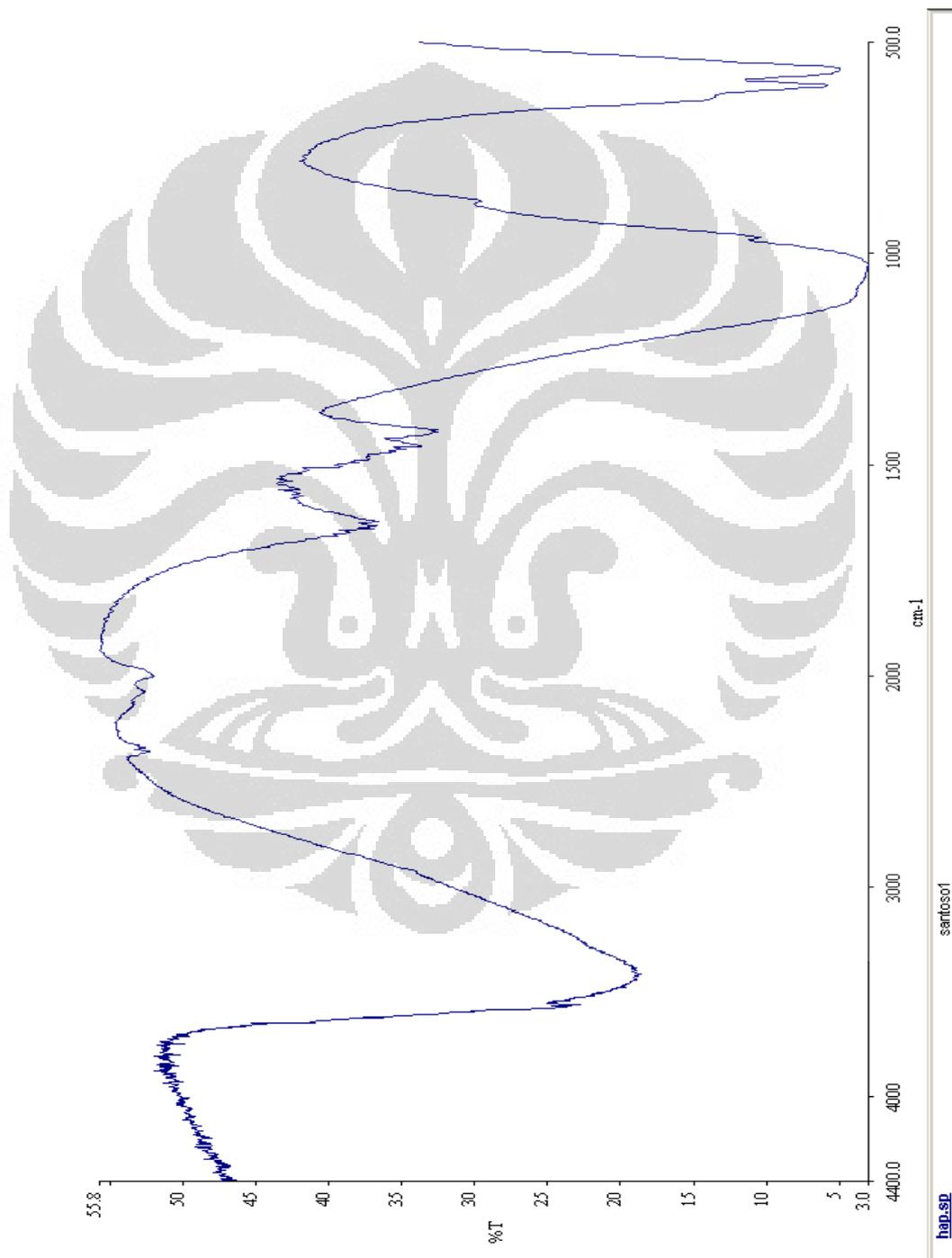
No	Jumlah Komposit	Lama Uji Adsorpsi (menit)	Kandungan logam dalam larutan		
			Cr ⁶⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
1	0	0	333.3333333	333.3333	333.3333
2	0.5	5	162.9	212.3	213
3	0.5	10	152.9	204.2	201
4	0.5	20	142.1	193.8	185.7
5	0.5	30	138.9	190	181.1
6	0.5	45	136.7	184.1	179.6

LAMPIRAN B

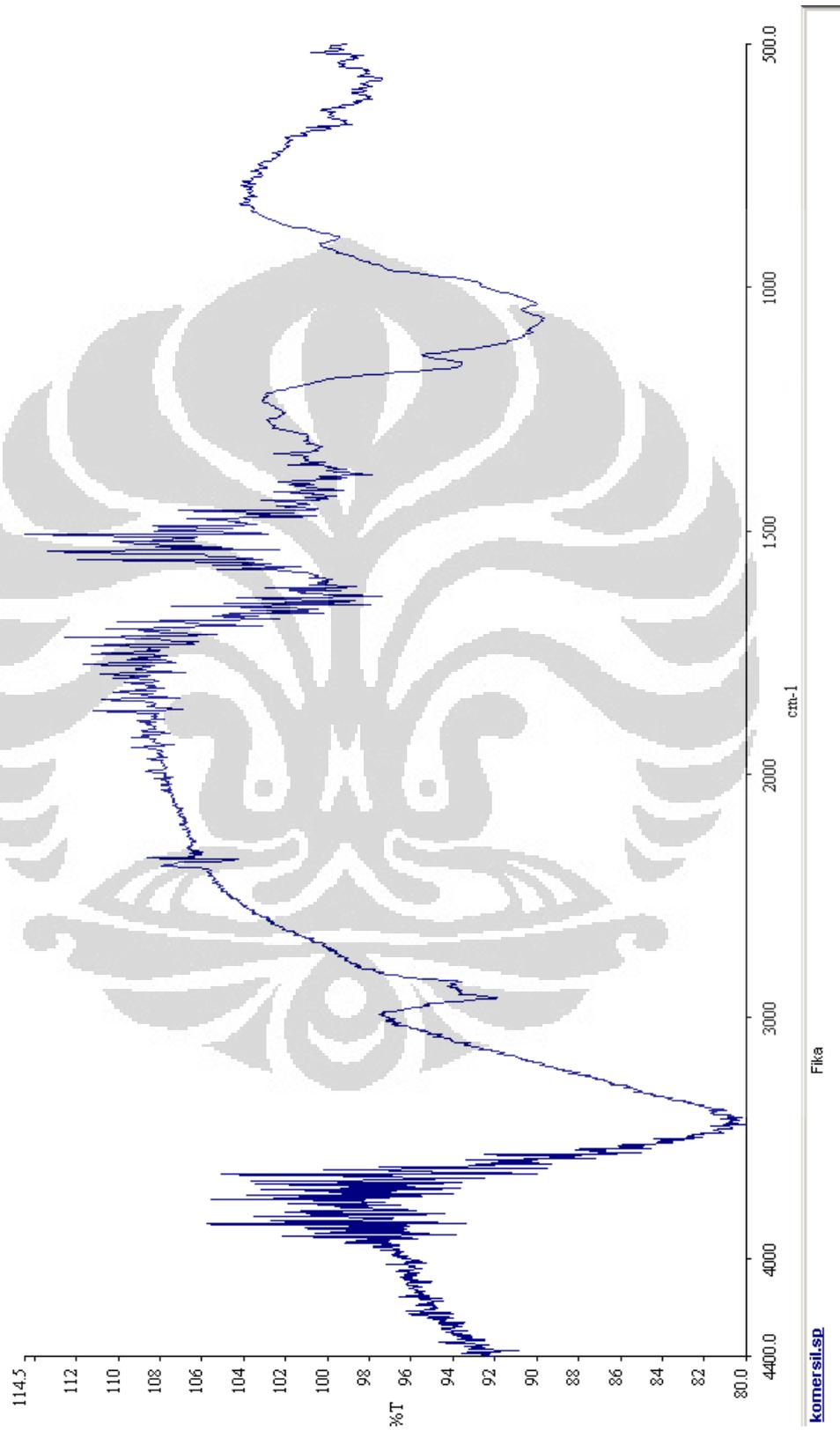
HASIL KARAKTERISASI

B.1. FTIR

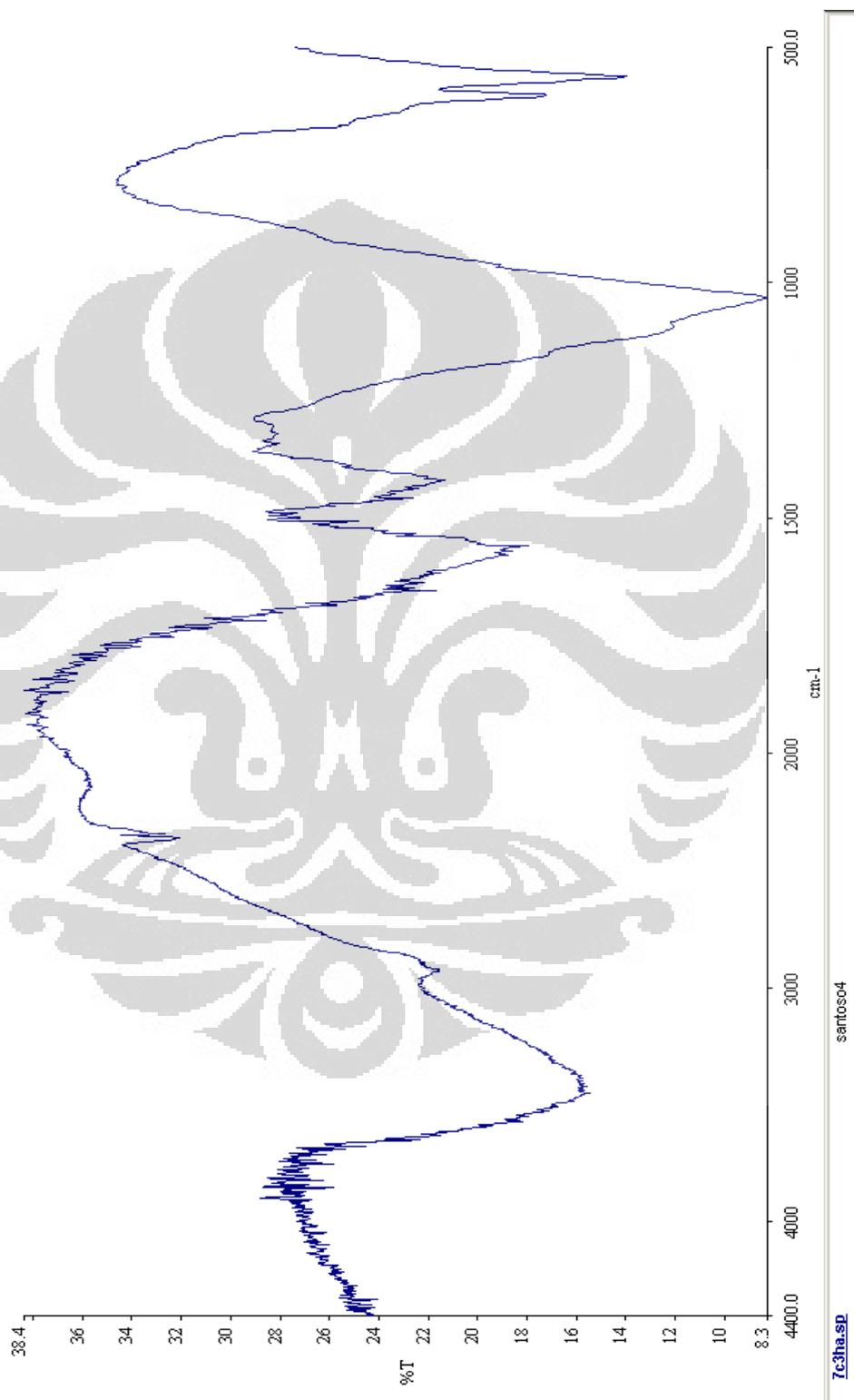
B.1.1. Hasil FTIR Hidroksiapatit



B.1.2. Hasil FTIR Kitosan

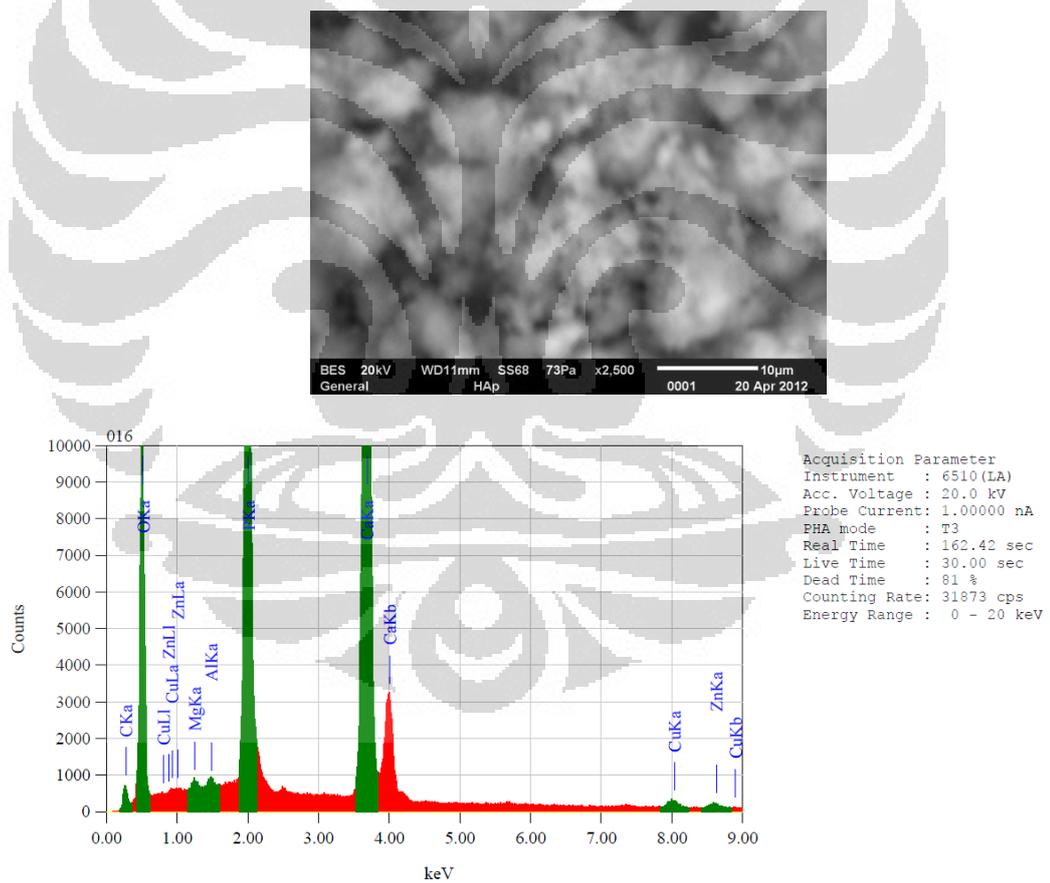
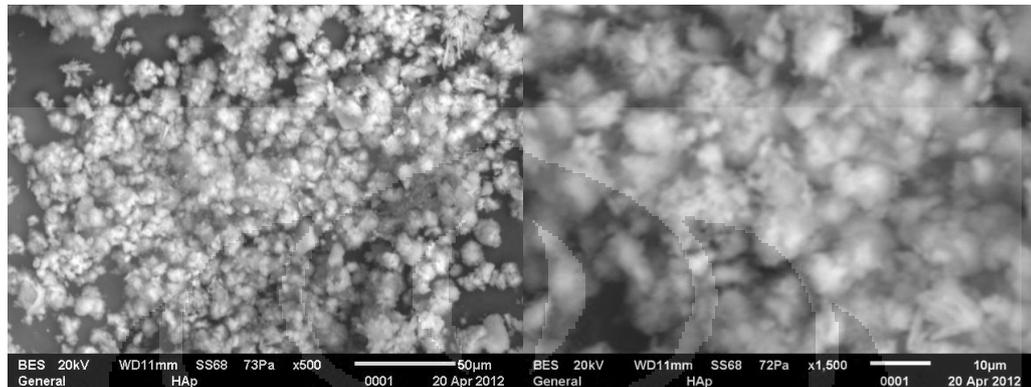


B.1.3. Hasil FTIR Komposit 3H7C

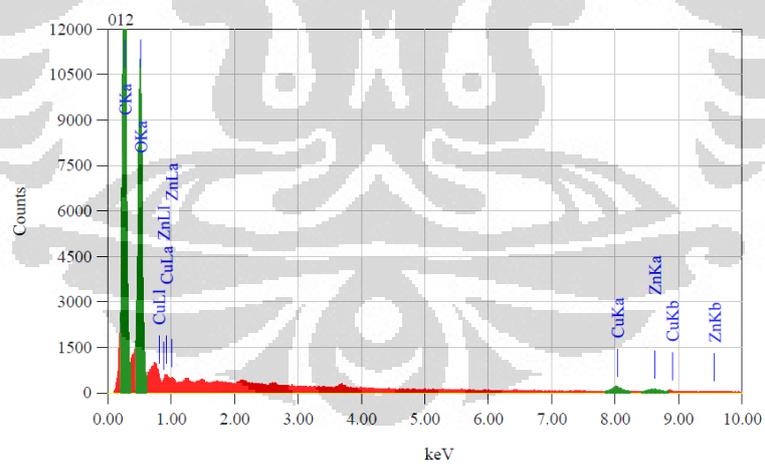
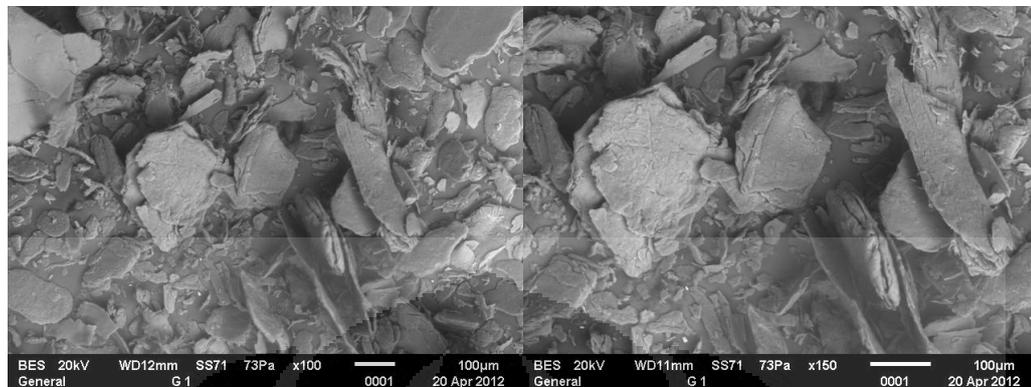


B.2. SEM EDAX

B.2.1. Hasil SEM EDAX Hidroksiapatit

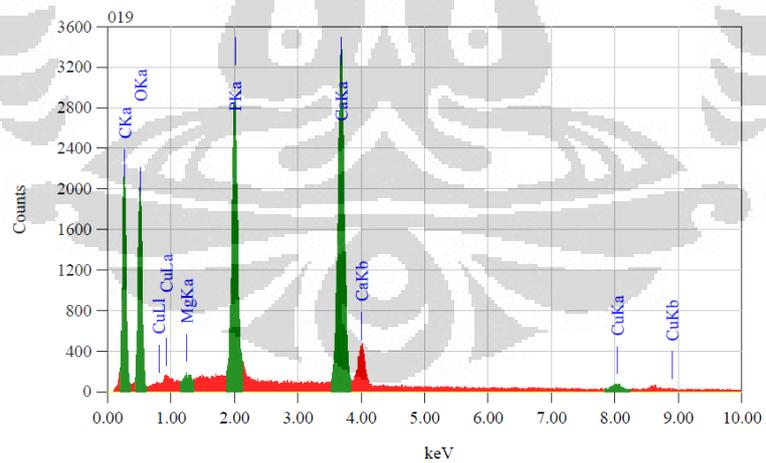
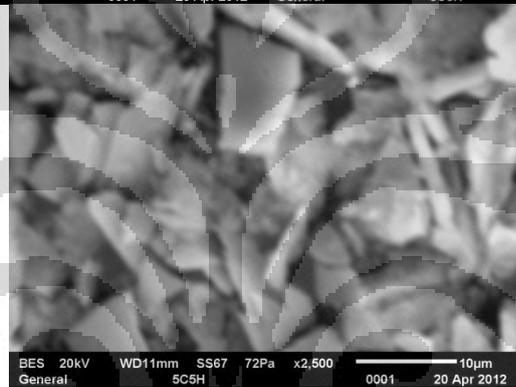
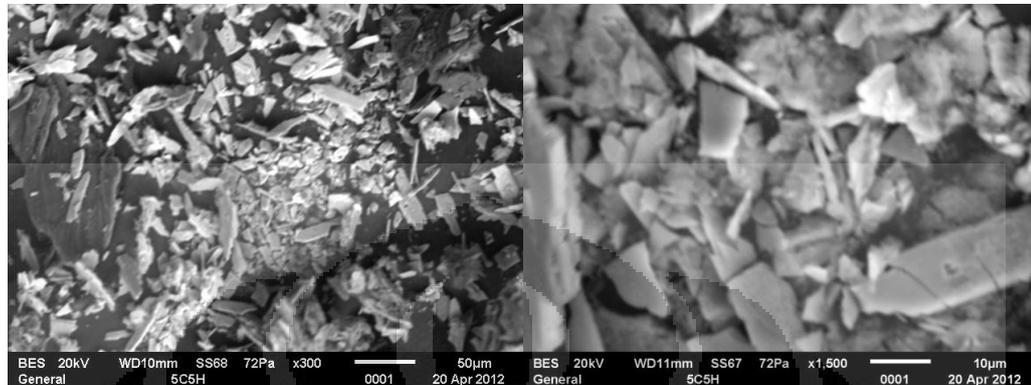


B.2.2. Hasil SEM EDS Kitosan



Acquisition Parameter
 Instrument : 6510 (LA)
 Acc. Voltage : 20.0 kV
 Probe Current: 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 58.36 sec
 Live Time : 30.00 sec
 Dead Time : 47 %
 Counting Rate: 13340 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

B.2.3. Hasil SEM EDS Hidroksiapatit/Kitosan



Acquisition Parameter
 Instrument : 6510 (IA)
 Acc. Voltage : 20.0 kV
 Probe Current : 1.00000 nA
 PHA mode : T3
 Real Time : 40.05 sec
 Live Time : 30.00 sec
 Dead Time : 26 %
 Counting Rate : 6153 cps
 Energy Range : 0 - 20 keV

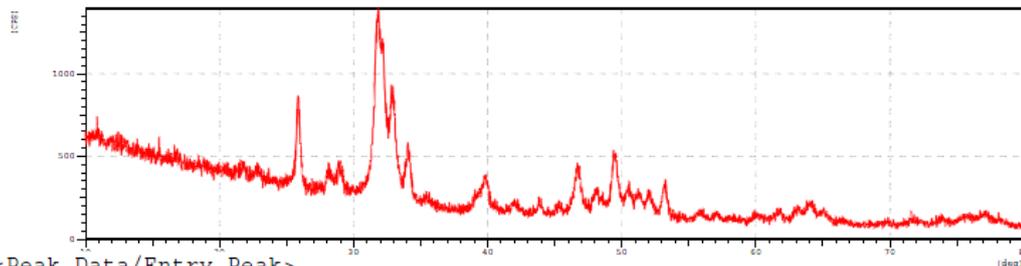
B.3. XRD

B.3.1. Hasil XRD Hidroksiapatit

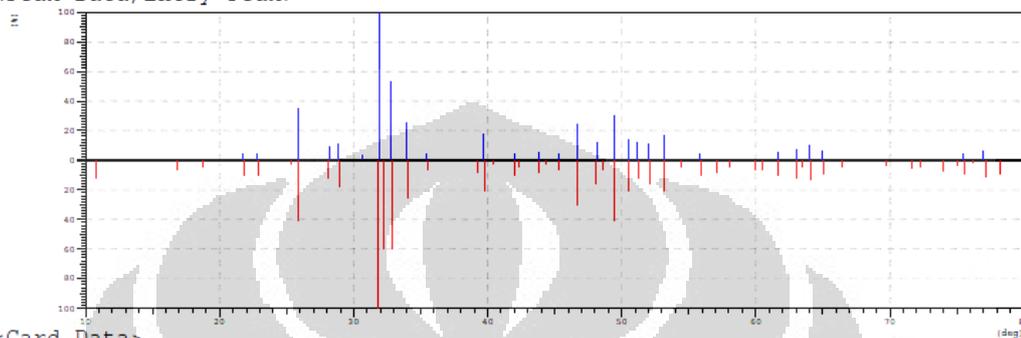
Peak Data List

peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I ₁	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	21.7366	4.08534	4	0.51330	16	446
2	22.8150	3.89462	4	0.55000	18	519
3	25.8504	3.44378	35	0.55420	145	4102
4	28.2400	3.15757	9	0.64000	37	1016
5	28.8866	3.08834	11	0.69330	47	1469
6	30.6600	2.91363	3	0.40000	14	552
7	31.9528	2.79863	100	1.00430	417	17984
8	32.8200	2.72664	53	0.82660	223	8935
9	33.9980	2.63481	25	0.67600	103	3546
10	35.3950	2.53395	4	0.45000	16	518
11	39.6633	2.27055	17	0.92670	71	3588
12	41.9700	2.15093	4	0.66000	17	548
13	43.8250	2.06409	5	0.51000	20	488
14	45.2600	2.00193	4	0.48000	16	480
15	46.6706	1.94466	24	0.68530	99	3665
16	48.1533	1.88818	12	0.93330	49	2471
17	49.4548	1.84149	30	0.66380	127	5453
18	50.4800	1.80647	14	0.00000	57	0
19	51.1800	1.78340	12	0.00000	48	0
20	52.0200	1.75656	11	0.66000	47	2476
21	53.1533	1.72175	16	0.60000	66	2104
22	55.8150	1.64578	4	0.55000	17	819
23	61.6400	1.50349	5	0.64000	20	863
24	63.0800	1.47259	7	0.68000	28	1006
25	64.0250	1.45311	10	0.81000	43	1533
26	64.9200	1.43522	6	0.80000	24	1203
27	75.5200	1.25793	4	0.88000	16	1169
28	76.9566	1.23799	6	0.79330	23	1219

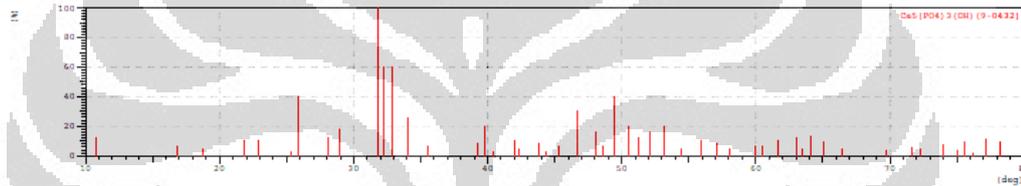
<Raw Data>



<Peak Data/Entry Peak>

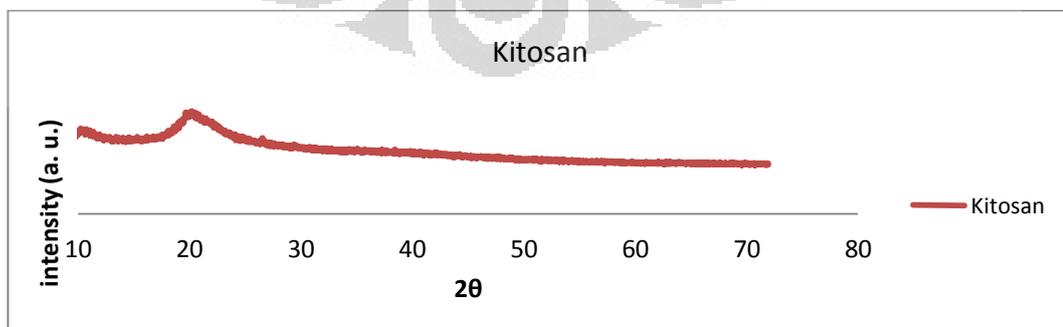


<Card Data>



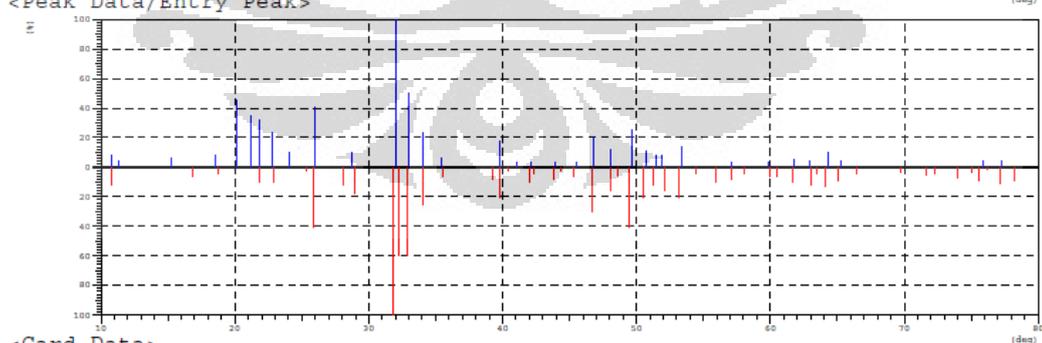
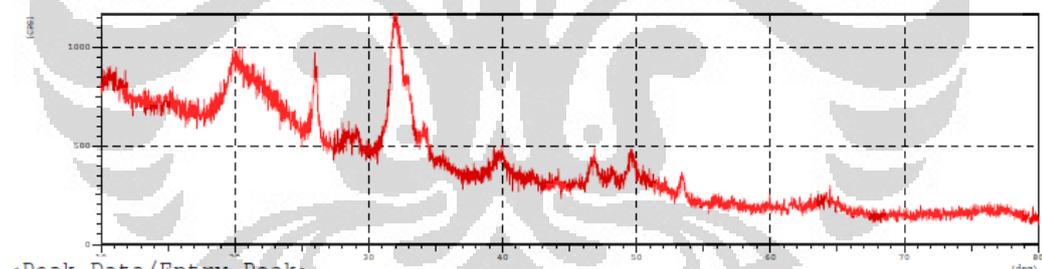
B.3.2. Hasil XRD Kitosan

#	Peak no.	2θ (deg)	d (Å)	I/I ₁	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)
1	1	10.5608	8.37010	58	2.59170	282	45578
2	2	20.7080	4.28589	100	3.66400	485	86483
3	3	24.1800	3.67776	19	2.66660	94	16329
4	4	26.4900	3.36206	10	0.76000	50	2493
5	5	29.4300	3.03254	4	0.46000	18	499
6	6	35.9800	2.49408	4	0.48000	17	1070
7	7	40.5100	2.22502	4	0.42000	19	1369



B.3.2. Hasil XRD Komposit HAp/Kitosan

# Peak Data List							
peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated Int (Counts)	
1	10.7800	8.20039	8	0.80000	23	730	
2	11.3400	7.79666	4	0.90000	12	450	
3	15.2150	5.81858	6	0.75000	18	826	
4	18.5400	4.78189	8	0.72000	22	1197	
5	20.1200	4.40979	45	1.58660	126	10457	
6	21.1800	4.19143	35	0.00000	97	0	
7	21.8600	4.06256	32	0.00000	89	0	
8	22.8400	3.89041	23	2.28000	65	5727	
9	24.1200	3.68678	10	1.08000	29	1726	
10	25.9817	3.42667	40	0.63000	112	3661	
11	28.6900	3.10906	10	1.18000	29	1615	
12	31.9800	2.79632	100	0.96000	280	14154	
13	32.9800	2.71378	50	0.78400	141	5976	
14	34.0200	2.63316	23	0.97340	64	3132	
15	35.4800	2.52808	6	0.80000	16	732	
16	39.7433	2.26616	17	1.07330	48	2819	
17	41.0200	2.19853	3	0.46000	9	286	
18	42.1000	2.14459	3	0.52000	9	291	
19	43.9600	2.05807	3	0.40000	8	205	
20	45.5200	1.99110	3	0.32000	9	241	
21	46.7633	1.94102	20	0.75330	57	2331	
22	48.1100	1.88978	12	0.90000	33	1605	
23	49.6600	1.83436	25	0.98000	70	3867	
24	50.6800	1.79981	11	0.00000	32	0	
25	51.5200	1.77242	8	0.00000	22	0	
26	51.8400	1.76223	8	1.24000	21	939	
27	53.3441	1.71604	14	0.58170	38	1120	
28	57.1400	1.61072	3	0.48000	8	298	
29	59.8900	1.54317	3	0.66000	8	423	
30	61.7200	1.50173	5	0.60000	14	482	
31	62.9800	1.47468	4	0.60000	11	483	
32	64.2800	1.44796	10	1.16000	27	1589	
33	65.3000	1.42779	4	0.24000	11	253	
34	75.8900	1.25271	4	0.54000	11	504	
35	77.3100	1.23321	4	0.94000	12	664	



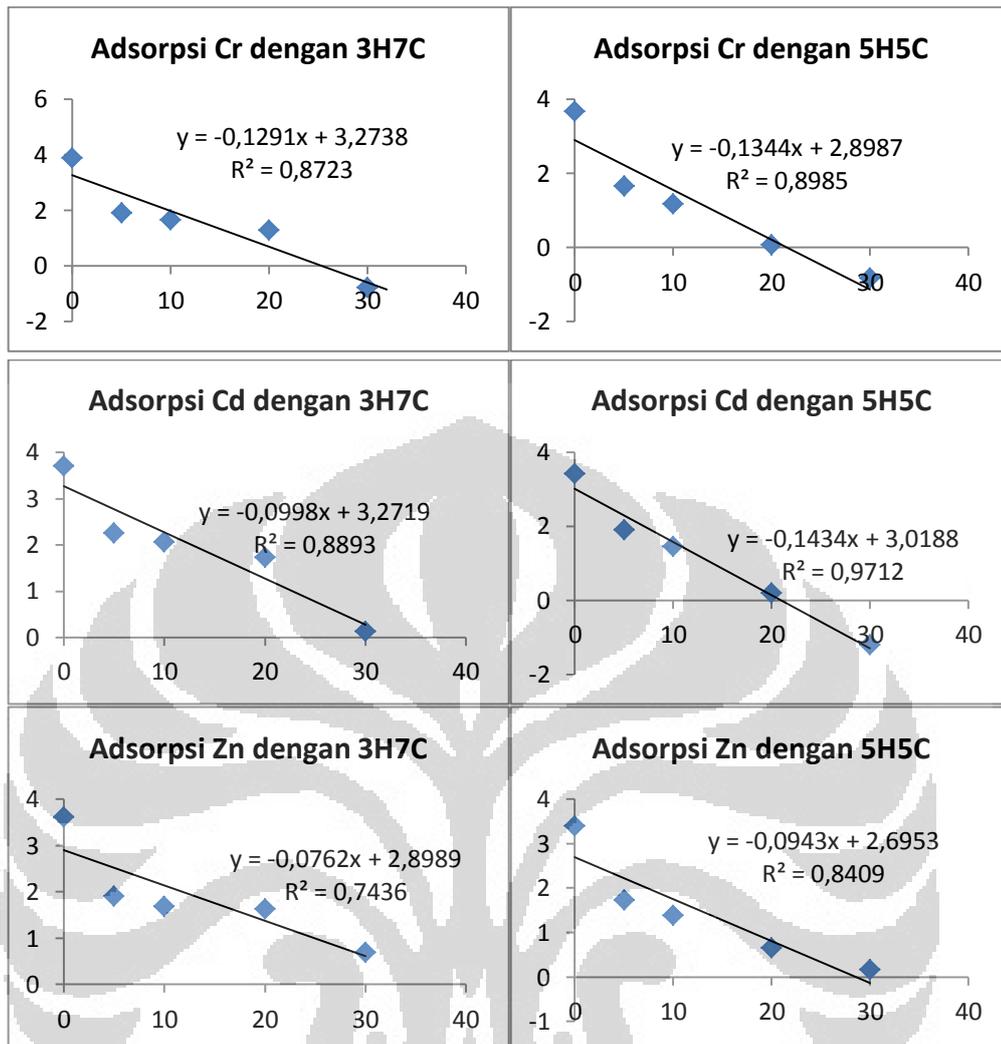
LAMPIRAN C

HASIL PERHITUNGAN

C.1. Kinetika Reaksi

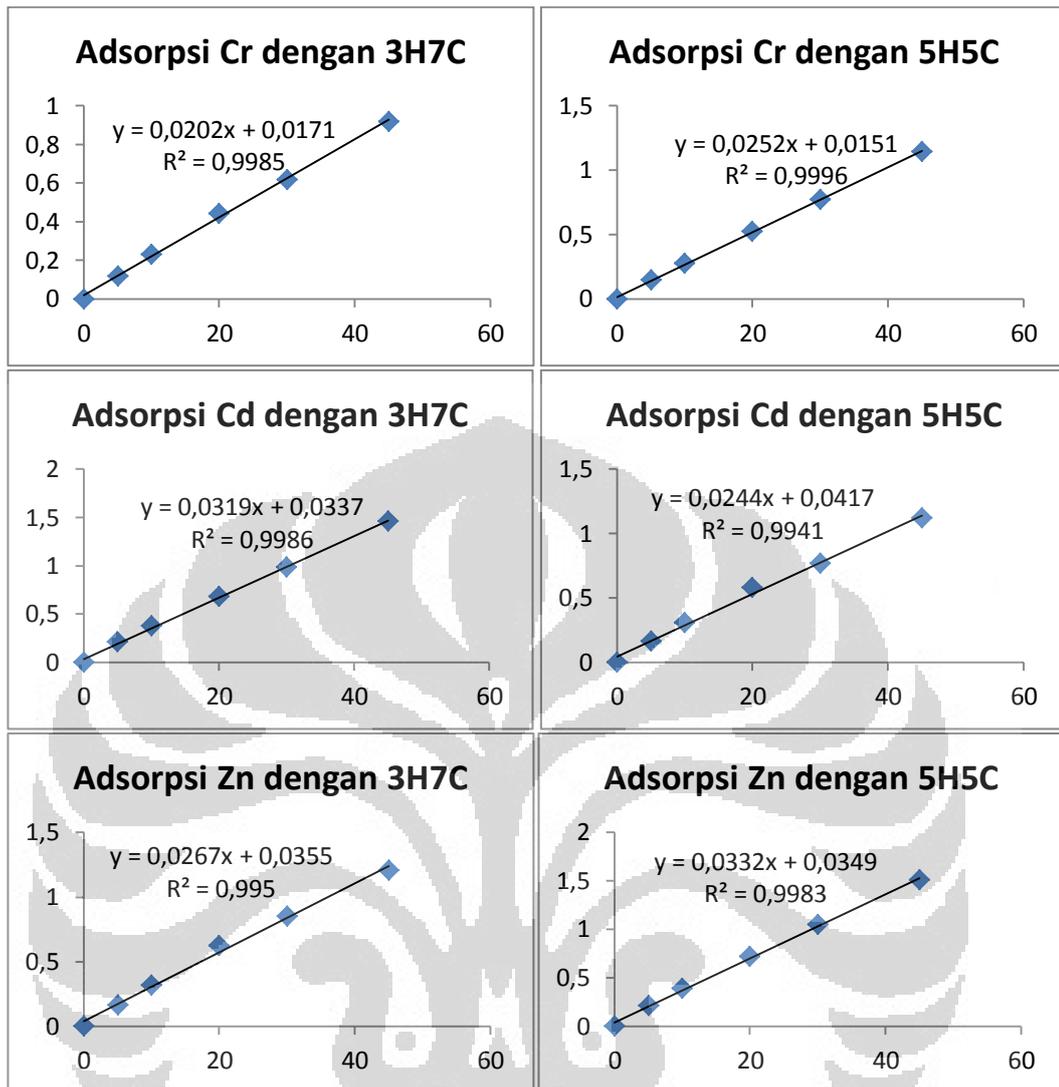
C.1.1. Persamaan Orde Satu Semu

Cr						
waktu (menit)	Ct		qt		ln (qe-qt)	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	3.890731	3.671903
5	122.2	162.9	42.22667	34.08667	1.905088	1.656321
10	114.8	152.9	43.70667	36.08667	1.656321	1.175573
20	107	142.1	45.26667	38.24667	1.302913	0.076961
30	90.9	138.9	48.48667	38.88667	-0.77653	-0.82098
Cd						
waktu (menit)	Ct		qt		ln (qe-qt)	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	3.694033	3.425782
5	180	213	30.66667	24.06667	2.255493	1.899118
10	171.5	201	32.36667	26.46667	2.059239	1.453953
20	160.5	185.7	34.56667	29.52667	1.729884	0.198851
30	138	181.1	39.06667	30.44667	0.131028	-1.20397
Zn						
waktu (menit)	Ct		qt		ln (qe-qt)	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	3.619708	3.396073
5	180.5	212.3	30.56667	24.20667	1.911023	1.729884
10	173.7	204.2	31.92667	25.82667	1.686399	1.391282
20	172.2	193.8	32.22667	27.90667	1.629241	0.662688
30	156.7	190	35.32667	28.66667	0.693147	0.165514



C.1.2. Persamaan Orde Dua Semu

Cr						
waktu	Ct		qt		t/qt	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	0	0
5	122.2	162.9	42.22667	34.08667	0.118409	0.146685
10	114.8	152.9	43.70667	36.08667	0.228798	0.277111
20	107	142.1	45.26667	38.24667	0.441826	0.522921
30	90.9	138.9	48.48667	38.88667	0.618727	0.771473
Cd						
waktu	Ct		qt		t/qt	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	0	0
5	180	213	30.66667	24.06667	0.163043	0.207756
10	171.5	201	32.36667	26.46667	0.30896	0.377834
20	160.5	185.7	34.56667	29.52667	0.578592	0.677354
30	138	181.1	39.06667	30.44667	0.767918	0.98533
Zn						
waktu	Ct		qt		t/qt	
	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H	7C3H	5C5H
0	333.3333	333.3333	0	0	0	0
5	180.5	212.3	30.56667	24.20667	0.163577	0.206555
10	173.7	204.2	31.92667	25.82667	0.313218	0.387197
20	172.2	193.8	32.22667	27.90667	0.620604	0.716675
30	156.7	190	35.32667	28.66667	0.849217	1.046512



C.1.3. Model Difusi Intrapartikel

Logam Cr							
3H7C				5H5C			
waktu	C0	qt	t ^{1/2}	waktu	C0	qt	t ^{1/2}
0	333,33	0,00	0,00	0,00	333,33	0,00	0,00
5	122,20	42,23	2,24	5,00	162,90	34,09	2,24
10	114,80	43,71	3,16	10,00	152,90	36,09	3,16
20	107,00	45,27	4,47	20,00	142,10	38,25	4,47
30	90,90	48,49	5,48	30,00	138,90	38,89	5,48
45	88,60	48,95	6,71	45,00	136,70	39,33	6,71
Logam Zn							
3H7C				5H5C			
waktu	C0	qt	t ^{1/2}	waktu	C0	qt	t ^{1/2}
0	333,33	0,00	0,00	0,00	333,33	0,00	0,00
5	180,50	30,57	2,24	5,00	212,30	24,21	2,24
10	173,70	31,93	3,16	10,00	204,20	25,83	3,16
20	172,20	32,23	4,47	20,00	193,80	27,91	4,47
30	156,70	35,33	5,48	30,00	190,00	28,67	5,48
45	146,70	37,33	6,71	45,00	184,10	29,85	6,71
Logam Cd							
3H7C				5H5C			
waktu	C0	qt	t ^{1/2}	waktu	C0	qt	t ^{1/2}
0	333,33	0,00	0,00	0,00	333,33	0,00	0,00
5	180,00	30,67	2,24	5,00	213,00	24,07	2,24
10	171,50	32,37	3,16	10,00	201,00	26,47	3,16
20	160,50	34,57	4,47	20,00	185,70	29,53	4,47
30	138,00	39,07	5,48	30,00	181,10	30,45	5,48
45	132,30	40,21	6,71	45,00	179,60	30,75	6,71

