

STUDY ON ADSORPTION OF Cd(II) BY CHITOSAN-ALUMINA

Kajian Adsorpsi Cd (II) pada Kitosan-Alumina

Darjito*, Danar Purwonugroho and Siti Nasirotn Nisa

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Brawijaya University
Jl. Veteran Malang 65145

Received 28 August 2006; Accepted 11 October 2006

ABSTRACT

One techniques to reduce the concentration of heavy metal Cd(II) in aqueous solution is adsorption by chitosan. To modify the surface textures and expose the active binding sites, composite biosorbent has been prepared by coating chitosan onto alumina. The aims of this research were to identify the functional group of chitosan-alumina, to characterize adsorption of Cd(II) by using chitosan-alumina adsorbent including optimum pH, optimum agitation time, and to determine the adsorption capacity of the adsorbent. The functional group of chitosan-alumina was identified by infrared spectrophotometer. Determination of the optimum condition was carried out at 40 ppm Cd(II), 125 rpm and 0,1 g adsorbent. Calculation of adsorbed Cd(II) based on its concentration in aqueous phase before and after adsorption process. The concentrations of Cd(II) in aqueous phase after adsorption process were determined by using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Identified functional groups of chitosan-alumina were $-OH$ (3466.39 cm^{-1}), $-NH$ amine (1625.15 cm^{-1}), $C=O$ (1703.30 cm^{-1}), and $Al-O$ (1302.07 cm^{-1}). The optimum pH was reached at pH 7, optimum agitation time at 15 minutes, and adsorption capacity of chitosan-alumina was $15.35 \pm 0.05\text{ mg/g}$.

Keywords: adsorption, chitosan-alumina, characterization of adsorption.

PENDAHULUAN

Kandungan logam berat dalam air mempunyai ambang batas yang spesifik sesuai dengan tingkat toksisitas dari logam tersebut. Keberadaan logam berat dalam perairan dapat membahayakan lingkungan dan kehidupan manusia sehingga diperlukan metode untuk menurunkan konsentrasi logam berat dalam perairan. Berbagai metode yang sering dilakukan selama ini adalah pengendapan kimia, oksidasi/reduksi, penyaringan mekanik, adsorpsi, elektrodeposisi dan sistem membran. Metode adsorpsi memiliki efisiensi yang cukup tinggi, dapat memanfaatkan limbah-limbah organik sebagai biosorben serta dapat diregenerasi kembali sehingga dapat dijadikan sebagai metode yang efektif menurunkan konsentrasi logam berat dalam perairan [1].

Dari hasil penelitian Olin, dkk.[2] untuk adsorpsi logam Cr, Cd, Pb dan Hg menggunakan adsorben lignin, kitosan, peat, rumput laut, *Solanum elaeagnifolium*, diperoleh kapasitas adsorpsi sebesar 1123 mg Hg/g kitosan; 1000 mg Hg/g lignin; 92 mg Cr/g kitosan; 76 mg Cr/g peat; 2,8 mgCr/g *S. elaeagnifolium*; 20,6 mg Pb/g *S. elaeagnifolium*; 796 mg Pb/g kitosan; 558 mg Cd/g kitosan; 215 mg Cd/g rumput laut; 18,9 mg Cd/g *S. elaeagnifolium*. Kapasitas adsorpsi tertinggi diperoleh dari adsorben kitosan untuk keempat logam diatas. Kitosan dapat diperoleh dari deasetilasi kitin yang dapat diekstrak dari cangkang udang, kepiting dan beberapa

jamur. Kitosan mampu mengikat 5 sampai dengan 6 kali jumlah logam lebih besar daripada kitin karena keberadaan gugus amino bebas pada kitosan [3].

Untuk memperbaiki tekstur permukaan adsorben kitosan, menata dan mengaktifkan situs aktif kitosan sehingga diharapkan meningkatkan kapasitas adsorpsi dari adsorben ini terhadap logam maka dilakukan modifikasi kitosan dengan melapiskan kitosan pada alumina. Alumina diharapkan dapat menjadi penyangga antara kitosan satu dengan yang lain sehingga situs aktif kitosan akan tertata teratur dan menjadi efektif untuk proses adsorpsi.

Uji adsorpsi adsorben kitosan-alumina dilakukan dengan menggunakan logam Cd(II) sebagai adsorbat. Logam ini memiliki toksisitas cukup tinggi dengan LD₅₀ ORL-RAT 88 mg/kg, LD₅₀ ORL-MUS 154 mg/kg kadmium. Dihasilkan dari limbah pembuatan baterai, pertambangan minyak, emas dan batubara, pembangkit tenaga listrik, pestisida, keramik, peleburan logam, pabrik-pabrik pupuk dan kegiatan-kegiatan industri lainnya [4].

Kemampuan adsorpsi suatu adsorben terhadap adsorbat spesifik untuk masing-masing adsorbat. Beberapa faktor yang mempengaruhi antara lain pH, waktu pengocokan, konsentrasi adsorbat dan situs aktif yang berperan pada proses adsorpsi. Untuk itu, diperlukan uji adsorpsi logam Cd(II) oleh kitosan alumina untuk menentukan pH optimum, waktu kontak optimum, kapasitas adsorpsi serta situs aktif yang

* Corresponding author. Telp./Fax 0062-341-575835
e-mail : darjito@brawijaya.ac.id

terdapat pada kitosan-alumina. Dalam penelitian ini ditekankan pada identifikasi gugus fungsi dari kitosan-alumina dan mempelajari bagaimana karakterisasi adsorpsi kitosan-alumina terhadap ion Cd(II).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah Al_2O_3 anhidrat 8~14 mesh (Wako Pure Chemical Industries, LTD), $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{p.a.}}$, $\text{NaOH}_{\text{p.a.}}$, $\text{HCl}_{\text{p.a.}}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{p.a.}}$. Bahan lain adalah kitin hasil isolasi dari limbah cangkang udang, akuades, akuabides dan kertas saring.

Alat

Neraca analitik merk Metler AE : 166, pH meter, pengocok elektrik, corong buchner, penangas air, oven, botol kaca, desikator, mortar dan ayakan 120 dan 150 mesh, Spektrofotometer IR (Infra Merah) merk Jasco FT/IR 5300, AAS/ SSA (Spektrofotometer Serapan Atom) merk Shimadzu AA 600, seperangkat alat gelas, seperangkat pipet berbagai volume dan rotary evaporator vacuum.

Prosedur Kerja

Preparasi Alumina

Ditimbang 100 g alumina dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110 °C dan disimpan di dalam desikator. Alumina kering yang diperoleh diambil 50 g, dicampur dengan 100 mL asam oksalat dihidrat 10% b/v ke dalam gelas kimia 250 mL, diaduk dan dibiarkan selama 9 jam pada suhu kamar. Campuran yang diperoleh disaring dengan kertas saring Whatman 41, dicuci dengan aquades dan disaring lagi. Endapan yang diperoleh dipisahkan dan dipindahkan kedalam gelas kimia 250 mL, dikeringkan di dalam oven pada 70 °C selama 12 jam. Disimpan dalam desikator kemudian ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Selanjutnya diidentifikasi dengan spektrofotometer inframerah.

Preparasi gel kitosan

Ditimbang 5 g kitosan diletakkan dalam gelas kimia 250 mL lalu ditambahkan 100 mL asam oksalat dihidrat 10% b/v secara perlahan. Campuran dipanaskan sambil diaduk pada suhu 55 °C, kemudian dibiarkan sampai terbentuk gel dan ditimbang hingga berat konstan.

Pembuatan Adsorben kitosan-alumina

Gel kitosan sebanyak 43 g dicampur dengan 100 mL aquades dalam gelas kimia 250 mL sambil dipanaskan pada suhu 40-50 °C. Gel alumina sebanyak 50 g ditambahkan secara perlahan ke dalam gel kitosan

dan diaduk sampai gel alumina larut, kemudian didiamkan, didekantasi dan disaring dengan corong Buchner menggunakan kertas saring Whatman 41. Selanjutnya endapan dicuci dengan akuabides dan dikeringkan dalam oven pada suhu 55°C selama 2,5 jam. Adsorben dilapisi lagi untuk meningkatkan jumlah kitosan pada alumina dengan cara melakukan penambahan gel kitosan sebanyak 43 g yang telah dicampurkan dalam 100 mL akuades kemudian dimasukkan pada hasil pelapisan pertama di atas dan diaduk selama 2,5 jam. Didekantasi dan endapannya dilarutkan dengan 125 mL NaOH 0,1 M dan diaduk selama 30 menit. Larutan didekantasi, disaring dan dicuci dengan akuabides hingga netral. Endapan dikeringkan dalam oven pada 55 °C selama 4 jam 48 menit. Adsorben yang sudah kering kemudian dimasukkan ke dalam desikator dan ditimbang hingga berat konstan. Selanjutnya diidentifikasi dengan spektrofotometer inframerah.

Karakterisasi adsorpsi Cd (II) oleh kitosan-alumina Penentuan pH optimum

Larutan Cd(II) 100 ppm sebanyak 10 mL dimasukkan gelas kimia 25 mL dan diatur menjadi pH 2 dengan penambahan HCl atau NaOH. Larutan Cd(II) yang telah dikondisikan pHnya, kemudian dipindahkan dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan dengan larutan pH 2 sampai tanda batas, selanjutnya 25 mL larutan Cd(II) tersebut dipindahkan kedalam erlenmeyer 100 mL dan ditambahkan 0,1 g kitosan-alumina, kemudian dikocok menggunakan pengocok elektrik pada kecepatan 125 rpm selama 40 menit. Larutan Cd(II) yang telah dikocok selanjutnya disaring menggunakan kertas saring dan filtrat yang diperoleh dipipet sebanyak 1 mL, kemudian dimasukkan labu ukur 25 mL dan ditambahkan akuades sampai tandabatas. Larutan dimasukkan dalam botol sampel dan diukur konsentrasi sisa dengan SSA.

Penentuan waktu kontak optimum

Larutan Cd(II) 100 ppm sebanyak 10 mL dimasukkan gelas kimia 25 mL dan diatur menjadi pH 7 dengan penambahan HCl atau NaOH. Larutan Cd(II) yang telah dikondisikan pada pH 7, selanjutnya dipindahkan dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan dengan larutan pH 7 sampai tanda batas, selanjutnya 25 mL larutan Cd(II) tersebut dipindahkan kedalam erlenmeyer 100 mL dan ditambahkan 0,1 g kitosan-alumina, kemudian dikocok menggunakan pengocok elektrik pada kecepatan 125 rpm selama 5 menit. Larutan Cd(II) yang telah dikocok selanjutnya disaring menggunakan kertas saring dan filtrat dipipet sebanyak 1 mL lalu dimasukkan labu ukur 25 mL dan ditambahkan akuades sampai tandabatas. Larutan dimasukkan dalam botol sampel dan diukur konsentrasi sisa dengan SSA.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Kitosan-Alumina Terhadap Cd(II)

Larutan Cd(II) 100 ppm sebanyak 2,5 mL dimasukkan gelas kimia 25 mL dan diatur menjadi pH 7 dengan penambahan HCl atau NaOH. Larutan Cd(II) yang telah dikondisikan pada pH 7 selanjutnya dipindahkan kedalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan dengan larutan pH 7 sampai tanda batas, selanjutnya 25 mL larutan larutan Cd(II) tersebut dipindahkan kedalam erlenmeyer 100 mL dan ditambahkan 0,1 g kitosan-alumina, kemudian dikocok menggunakan pengocok elektrik pada kecepatan 125 rpm selama 15 menit. Larutan Cd(II) yang telah dikocok selanjutnya disaring menggunakan kertas saring dan filtrat dipipet sebanyak 1 mL dan dimasukkan labu ukur 25 mL dan ditambahkan akuades sampai tandabatas. Larutan dimasukkan dalam botol sampel dan diukur konsentrasi sisa dengan SSA. Jumlah Cd(II) teradsorpsi dihitung dengan rumus:

$$\text{Jumlah Cd(II) teradsorpsi} = \frac{(C_0 - C_s) \times V}{W} \text{ mg/g}$$

Keterangan :

C_0 = konsentrasi Cd^{2+} sebelum adsorpsi (ppm)

C_s = konsentrasi Cd^{2+} setelah adsorpsi (ppm)

V = volume larutan total Cd^{2+} (L)

W = berat adsorben (kitosan-alumina) (g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

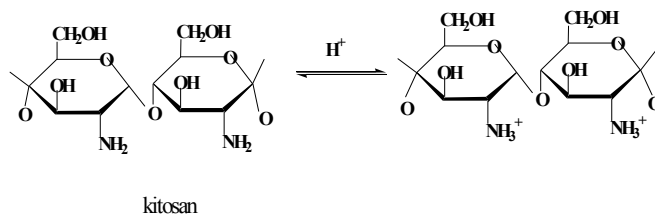
Modifikasi Adsorben Kitosan-Alumina

Kitosan yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari kitin yang telah mengalami proses deasetilasi dengan NaOH 50% b/v. Perubahan kitin menjadi kitosan diuji secara kualitatif dengan menggunakan metode spektrofotometri infra merah dan secara kuantitatif dengan perhitungan derajat deasetilasi. Uji kualitatif digunakan untuk mengetahui perubahan gugus-gugus fungsional dari kitin menjadi kitosan. Perubahan yang khas dari kitin menjadi kitosan adalah adanya puncak baru pada bilangan gelombang $1448,67 \text{ cm}^{-1}$ sebagai vibrasi tekuk dari ikatan N-H amina pada kitosan. Serta berkurangnya intensitas serapan gugus C=O yang ada pada pada spektrum kitin. Derajat deasetilasi kitin dan kitosan dapat dihitung berdasarkan dari spektra IR dengan menggunakan rumus dari Wood and Kellog [5] masing-masing didapatkan sebesar 63,14% (kitin) dan sebesar 86,97% (kitosan).

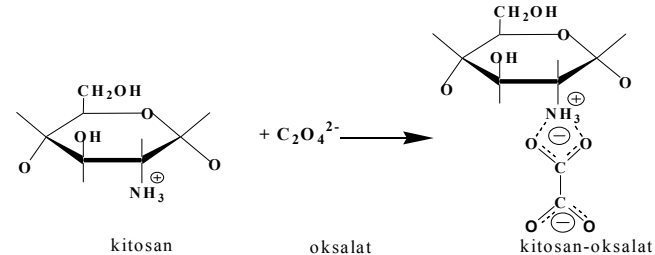
$$Dd = 98,03 - \left[34,68 \times \left(\frac{\text{Absorbansi pada vibrasi N-H dari amida}}{\text{Absorbansi pada vibrasi C-H dari metilen}} \right) \right]$$

Gugus amida yang terdapat pada polimer kitin akan berkurang jumlahnya setelah berubah menjadi polimer kitosan. Hal ini dikarenakan gugus amida mengalami hidrolisis menjadi gugus amina.

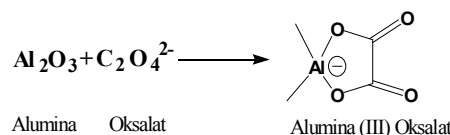
Sebelum diembankan dengan alumina, kitosan dipreparasi dalam bentuk gel menggunakan pelarut



Gambar 1. Reaksi kitosan dalam suasana asam



Gambar 2. Reaksi kitosan dengan oksalat

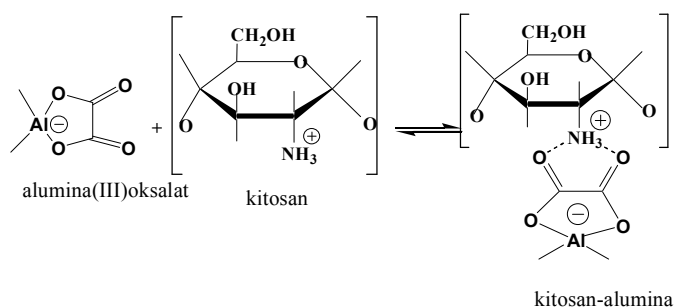


Gambar 3. Reaksi antara alumina dengan oksalat

asam oksalat, pada suasana asam gugus amina pada kitosan terprotonasi seperti terlihat pada Gambar 1. Asam oksalat akan membentuk struktur dengan kitosan seperti ditunjukkan dalam Gambar 2. Salah satu gugus karboksil dalam asam oksalat dapat membentuk kompleks dengan kitosan yaitu gugus terbuka melalui ikatan ionik dan gugus karboksil yang kedua dapat membentuk ikatan cross link inter dan intra molekul dengan gugus kitosan yang lain melalui ikatan kovalen [6].

Alumina yang digunakan dalam penelitian ini berbentuk serbuk dan berwarna putih. Sebelum dimodifikasi dengan kitosan, alumina dipreparasi dengan cara mengeringkan dalam oven pada suhu $110 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk mengurangi kadar air di dalam alumina. Sebagai pelarut dilakukan penambahan asam oksalat pada alumina yang telah dikeringkan. Pemanasan dilakukan lagi pada suhu $70 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk mengurangi kadar air pada endapan alumina. Reaksi antara alumina dengan asam oksalat menghasilkan struktur cincin yaitu kompleks alumina (III) oksalat [7] seperti pada Gambar 3. Dari uji identifikasi menggunakan spektrofotometer Inframerah (IR) diperoleh hasil bahwa pada alumina(III)oksalat menampakkan terjadinya 50% ikatan kovalen dan 50% ikatan ionik.

Pembuatan adsorben kitosan-alumina dilakukan dengan dua kali pelapisan. Pada pelapisan pertama, gel kitosan dicampurkan dengan akuades dalam keadaan panas pada suhu $40\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Penambahan alumina yang sudah dipreparasi ke dalam campuran kitosan dilakukan masih dalam keadaan panas sambil terus diaduk. Endapan yang diperoleh dari proses



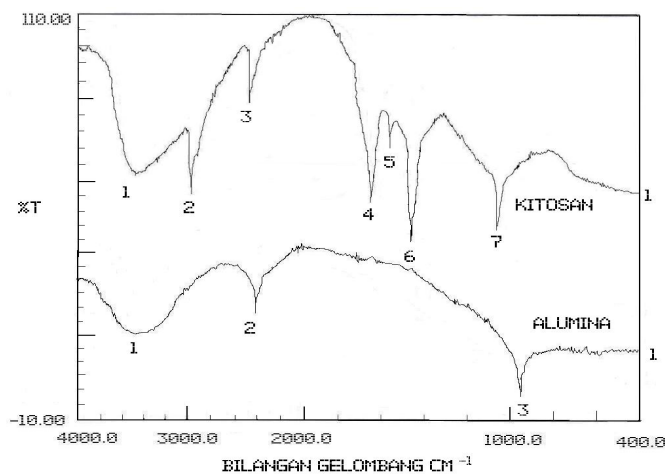
Gambar 4. Reaksi pembentukan kitosan-alumina

penyaringan campuran ini dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan kadar air, dihasilkan endapan berwarna putih kekuning-kuningan. Pelapisan kedua bertujuan untuk meningkatkan jumlah kitosan yang dilapiskan pada alumina. Ini dilakukan dengan mencampurkan gel kitosan pada endapan kitosan-alumina dari pelapisan pertama dalam keadaan panas. Campuran didekantasi untuk memisahkan antara endapan dengan filtrat. Endapan dicuci dengan NaOH 0,1 M, disaring dan langsung dipanaskan. Dihasilkan serbuk berwarna putih kekuning-kuningan. Reaksi antara kompleks alumina (III) oksalat dengan kitosan dapat dilihat pada Gambar 4.

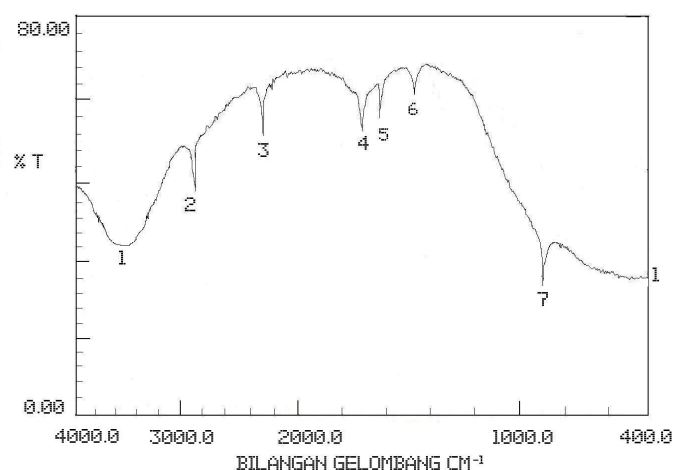
Dari Gambar 5. dapat dijelaskan tentang spektrum inframerah dari alumina dan kitosan sebelum diembankan. Spektrum alumina No.1 menunjukkan adanya gugus -OH yang kemungkinan berasal dari H₂O pada alumina, sedangkan spektrum no. 3 pada alumina diketahui melalui perhitungan perkiraan kedudukan spektrum gugus Al-O yaitu pada bilangan gelombang 919,42 cm⁻¹ dan untuk spektrum infra merah dari adsorben kitosan-alumina dapat dilihat pada Gambar 6. Perbandingan gugus fungsional alumina, kitosan dan kitosan-alumina dapat dilihat pada Tabel 1

Dari gugus-gugus fungsional dapat dijelaskan bahwa alumina sudah terlapisi dengan kitosan. Hal ini dapat dilihat dari spektrum kitosan-alumina yaitu adanya gugus C=O dari oksalat pada bilangan gelombang 1703,30 cm⁻¹ (spektrum nomor 4) dan terdapat gugus Al-O dari alumina pada bilangan gelombang 924,07 cm⁻¹ (spektrum nomor 7). Gugus O-H, C-H, N-H amida dan N-H amina dari kitosan (spektrum nomor 1, 2, 5 dan 6) juga masih dapat ditemukan pada spektrum kitosan-alumina tetapi telah mengalami pergeseran bilangan gelombang dan perubahan intensitas serapan akibat terjadinya interaksi antara kitosan dengan alumina pada adsorben kitosan-alumina.

Spektrum nomor 2 pada alumina (2363,01 cm⁻¹), nomor 3 pada kitosan (2361,08 cm⁻¹) dan nomor 3 pada kitosan-alumina (2359,15 cm⁻¹) bukan merupakan spektrum karakteristik untuk gugus-gugus fungsi pada kitosan-alumina melainkan untuk gugus fungsi K-Br. Pada analisa inframerah, senyawa K-Br digunakan untuk mencatat spektrum bentuk padatan dan mempunyai spektrum yang khas pada daerah bilangan gelombang 2400-2200 cm⁻¹.



Gambar 5. Spektrum inframerah kitosan dan alumina



Gambar 6. Spektrum inframerah kitosan-alumina

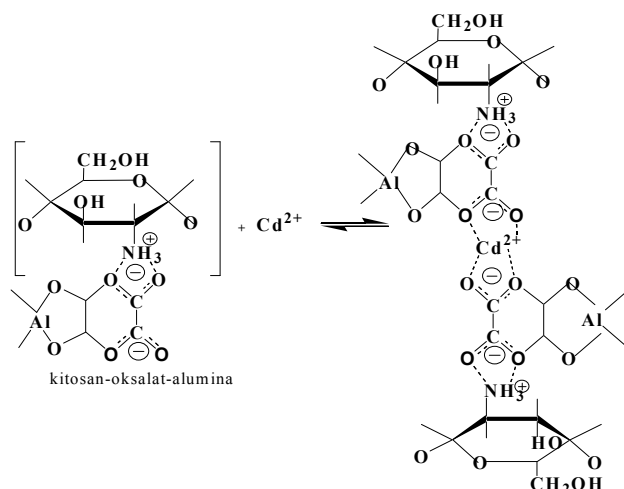
Tabel 1. Gugus fungsional alumina, kitosan dan kitosan-alumina

Gugus Fungsional	Alumina		Kitosan		Kitosan-alumina	
	Peak No.	v (cm ⁻¹)	Peak No.	v (cm ⁻¹)	Peak No.	v (cm ⁻¹)
O-H	1	3458	1	3422	1	3466
C-H (metilen)	-	-	2	2939	2	2928
C=O	-	-	-	-	4	1703
N-H (amida)	-	-	5	1541	5	1625
N-H (amina)	-	-	6	1448	6	1429
C-H (metil)	-	-	-	-	-	-
C-N (amina)	-	-	7	1032	-	-
Al-O	3	985	-	-	7	924

Karakterisasi Adsorpsi Cd(II) oleh Kitosan-Alumina Penentuan pH optimum

Penentuan pH optimum dilakukan pada larutan Cd(II) dengan variasi pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8, konsentrasi 40 mg/L Cd(II) dengan waktu kontak 40 menit. Hubungan antara variasi pH terhadap persentase Cd(II) teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 7. Dari Gambar 7. terlihat adanya peningkatan persentase Cd(II) teradsorpsi dari pH 2 sampai 7. Sedangkan untuk pH 8 diperoleh persentase Cd(II) teradsorpsi lebih kecil dibanding pH 7. Dari uji statistik yang telah dilakukan menunjukkan bahwa pada taraf nyata 0,01 didapatkan F_{hitung} (19,153,8546) lebih besar dari F_{tabel} (4,46). Hal ini menunjukkan bahwa pH berpengaruh nyata terhadap persentase Cd(II) teradsorpsi. Dari uji Beda Nyata Terkecil (BNT) menunjukkan bahwa pada pH 2 sampai 6 mempunyai pengaruh yang berbeda nyata dan tidak berbeda nyata pada pH 7 dan 8. Berdasarkan uji statistik dapat disimpulkan bahwa pH optimum adsorpsi Cd(II) oleh adsorben kitosan-alumina adalah pada pH 7 dengan persentase Cd(II) teradsorpsi sebesar $75,18 \pm 0,24\%$.

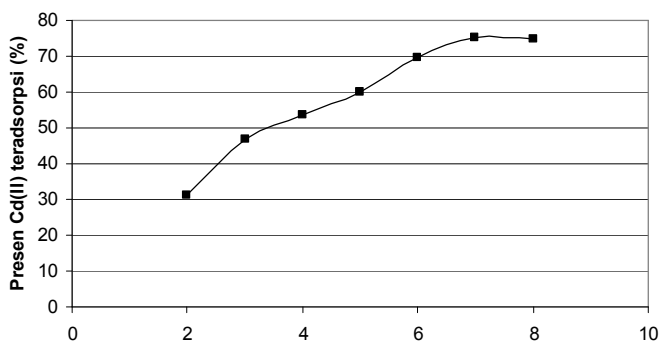
Setidaknya terdapat empat bentuk situs aktif kitosan-alumina yang mempengaruhi proses adsorpsi Cd(II) oleh adsorben kitosan-alumina. Pertama, ion NH_2 dalam bentuk bebas yang terikat pada kitosan dan adsorpsi yang terjadi melalui mekanisme ikatan kovalen koordinasi. NH_2 yang memiliki sepasang elektron bebas (lonopair) akan menyumbangkan pasangan elektron bebasnya pada orbital kosong dari Cd(II) membentuk $(NH_2Cd)^{2+}$. Bentuk kedua adalah NH_3^+ yang berikatan dengan alumina(III)oksalat (Gambar 4.) dan bentuk ketiga adalah NH_3^+ yang terikat pada oksalat sebagai *cross link* dengan gugus kitosan lain [8]. Pada kedua struktur ini, NH_3^+ sudah stabil terikat pada gugus oksalat sehingga situs aktif pengikat logam Cd(II) adalah gugus karboksil dan hidroksil dari kitosan-oksalat. Kedua gugus ini merupakan basa Lewis karena memiliki pasangan elektron bebas untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan logam Cd(II) sebagai penyedia orbital kosong (asam Lewis). Kompleks kitosan terkarboksilasi



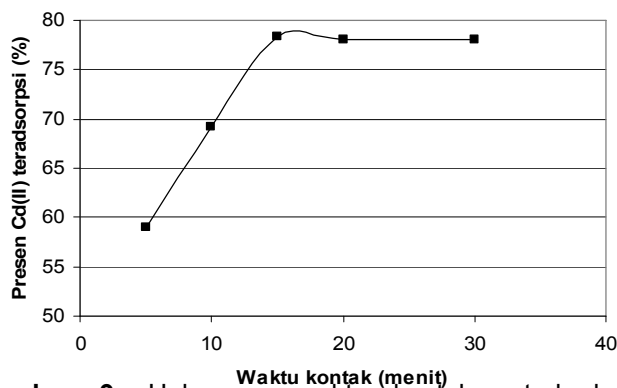
Gambar 8. Reaksi kitosan-alumina dengan logam Cd(II)

dengan gugus terbuka (tanpa *cross link*) merupakan bentuk keempat ion NH_3^+ dari adsorben ini. Pada bentuk ini, oksalat pada kitosan berikatan dengan logam divalen Cd(II) melalui ikatan ionik antara gugus-gugus oksalat dengan logam Cd(II). Reaksi antara kitosan-alumina dengan logam Cd(II) dapat dilihat pada Gambar 8.

Pada pH 2, larutan HCl yang ditambahkan dalam larutan Cd(II) cukup besar sehingga jumlah ion H^+ dalam larutan semakin banyak dan menyebabkan NH_2 lebih memiliki kecenderungan untuk berikatan dengan H^+ daripada dengan Cd(II). Demikian juga yang terjadi pada NH_3^+ yang terikat pada alumina(III)oksalat (Gambar 4.) dan gugus karboksil maupun hidroksil yang terikat dengan gugus terbuka maupun sebagai *cross link*. Keadaan ini menyebabkan kecenderungan situs aktif untuk berikatan dengan ion Cd(II) berkurang sehingga persentase teradsorpsi Cd(II) kecil. Peningkatan pH selanjutnya mengurangi jumlah ion H^+ sehingga meningkatkan kemampuan situs aktif mengikat Cd(II). Ini menyebabkan persentase meningkatnya Cd(II) pada pH di atas 2.



Gambar 7. Hubungan pH terhadap persentase Cd(II) teradsorpsi



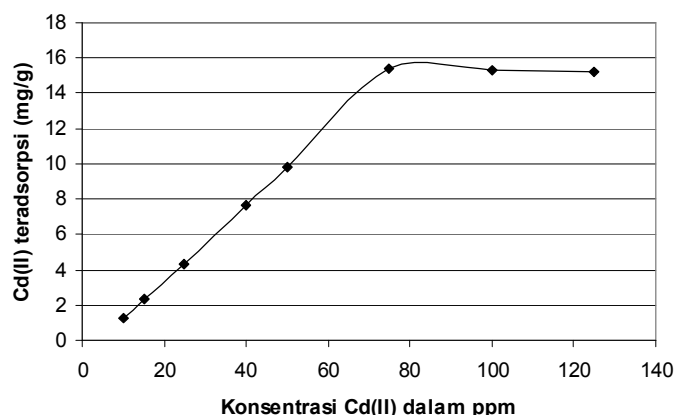
Gambar 9. Hubungan waktu kontak terhadap persentase ion Cd (II) teradsorpsi

Pada pH 7 diperoleh persentase Cd(II) teradsorpsi paling tinggi. Pada pH ini konsentrasi H^+ relatif sama dengan OH^- sehingga keberadaan ion H^+ dapat terstabilkan oleh ion OH^- dan situs aktif NH_2 akan lebih optimum berikatan dengan Cd(II). Kondisi ini menyebabkan terjadinya kesetimbangan adsorpsi pada sistem yaitu antar konsentrasi yang tinggal dalam larutan dengan konsentrasi yang diadsorpsi oleh adsorben serta kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi.

Pada pH 8 terjadi penurunan persentase Cd(II) teradsorpsi dibanding pH 7. pH yang semakin tinggi memungkinkan konsentrasi OH^- di dalam larutan meningkat dan menambah jumlah basa Lewis yang tersedia di dalam adsorben kitosan-alumina untuk mengubah Cd(II) menjadi $Cd(OH)_2$. Ini menyebabkan konsentrasi Cd(II) setelah adsorpsi (C_s) pada filtrat menurun dan seharusnya berakibat pada kenaikan persentase Cd(II) teradsorpsi. Hal ini tidak sesuai dengan Gambar 7 yang menunjukkan adanya penurunan persentase Cd(II) teradsorpsi. Oleh karena itu dimungkinkan interaksi antara ion Cd(II) dengan ion OH^- dalam larutan akan membentuk kompleks $Cd(OH)_x$ yang stabil. Kompleks ini dapat terlarut dalam air dan mengurangi jumlah Cd(II) yang akan teradsorpsi oleh kitosan-alumina.

Penentuan Waktu Kontak Optimum

Penentuan waktu kontak optimum terhadap adsorpsi Cd(II) oleh adsorben kitosan-alumina dilakukan pada pH optimum yaitu pH 7 dengan variasi waktu kontak 5, 10, 15, 20 dan 30 menit pada konsentrasi Cd(II) sebesar 40 ppm. Penentuan waktu kontak optimum ini bertujuan untuk menentukan waktu yang dibutuhkan antara adsorbat dan adsorben mencapai kesetimbangan adsorpsi. Hubungan antara waktu kontak dengan persentase Cd(II) teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 9. Berdasarkan kurva pada Gambar 9. terlihat adanya peningkatan persentase Cd(II) teradsorpsi dari waktu kontak 5 sampai 15 menit. Dari kurva Gambar 9. untuk waktu kontak di atas 15 menit tidak mengalami peningkatan persentase Cd(II) teradsorpsi dan cenderung mendapatkan harga persentase Cd(II) yang konstan. Dari uji statistik yang telah dilakukan menunjukkan bahwa pada taraf nyata 0,01 didapatkan F_{hitung} (2.188,46) lebih besar dari F_{tabel} (5,06). Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak berpengaruh nyata terhadap persentase Cd(II) teradsorpsi. Dari uji BNT menunjukkan bahwa pada waktu kontak 5 menit dan 10 menit mempunyai pengaruh perlakuan yang berbeda nyata dan tidak berbeda nyata pada waktu kontak 15, 20 dan 30 menit. Berdasarkan uji statistik dapat disimpulkan bahwa waktu kontak optimum adsorpsi Cd(II) oleh adsorben kitosan-alumina adalah 15 menit dengan persentase Cd(II) teradsorpsi sebesar $78,34 \pm 0,09$ %.



Gambar 10. Hubungan konsentrasi Cd(II) terhadap jumlah Cd(II) teradsorpsi

Adsorpsi pada waktu kontak di bawah 15 menit (5 dan 10 menit) mengalami peningkatan persentase Cd(II) teradsorpsi, hal ini terjadi karena belum terjadinya kesetimbangan antara adsorbat yang diserap oleh adsorben kitosan-alumina dengan jumlah yang tersisa dalam larutan. Pada waktu kontak optimum yaitu 15 menit telah terjadi kesetimbangan adsorpsi antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi adsorbat yang tersisa dalam larutan.

Setelah tercapainya kesetimbangan adsorpsi, persentase Cd(II) teradsorpsi menunjukkan kestabilan persentase adsorbat, ini disebabkan sudah terpenuhinya gugus aktif pada permukaan adsorben sehingga peluang untuk terjadinya ikatan antara Cd(II) dengan situs aktif menjadi kecil.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Kitosan-Alumina Terhadap Cd(II)

Kapasitas adsorpsi Cd(II) oleh adsorben kitosan-alumina dapat ditentukan dengan mempelajari besarnya kapasitas adsorpsi kitosan-alumina terhadap logam Cd(II) (mg/g) pada berbagai variasi konsentrasi larutan Cd(II) yaitu 10, 15, 25, 40, 50, 75, 100 dan 125 ppm. Penentuan ini dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada pH 7 dan waktu kontak 15 menit. Adapun hubungan antara jumlah Cd(II) teradsorpsi dengan konsentrasi Cd(II) dapat dilihat pada Gambar 10. Berdasarkan kurva pada Gambar 10. terlihat adanya peningkatan jumlah Cd(II) teradsorpsi dari konsentrasi 10 ppm sampai 75 ppm. Pada konsentrasi di atas 75 ppm diperoleh jumlah Cd(II) teradsorpsi yang relatif konstan. Dari uji statistik yang telah dilakukan menunjukkan bahwa pada taraf nyata 0,01 didapatkan F_{hitung} (12,433) lebih besar dari F_{tabel} (4,03). Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak berpengaruh nyata terhadap jumlah Cd(II) teradsorpsi (mg/g). Uji BNT

menunjukkan bahwa pada konsentrasi 10, 15, 25, 40 dan 50 ppm mempunyai pengaruh perlakuan yang berbeda nyata sedangkan pada konsentrasi Cd(II) sebesar 75, 100 dan 125 ppm mempunyai pengaruh perlakuan yang tidak berbeda nyata.

Adsorpsi Cd(II) pada konsentrasi di bawah 75 ppm menunjukkan peningkatan jumlah Cd(II) teradsorpsi. Hal ini disebabkan karena perpindahan adsorbat dari fase ruah larutan ke permukaan adsorben terjadi terus menerus sampai konsentrasii adsorbat yang tertinggal dalam larutan berada dalam kesetimbangan dengan konsentrasi adsorbat yang diserap oleh kitosan-alumina.

Pada konsentrasi di atas 75 ppm diperoleh jumlah Cd(II) yang relatif konstan, ini disebabkan karena sudah terpenuhinya gugus aktif pada permukaan adsorben sehingga peluang untuk terjadinya ikatan antara Cd(II) dengan situs aktif menjadi kecil. Pada konsentrasi 75 ppm, telah terjadi kesetimbangan adsorpsi antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi adsorbat yang tersisa dalam larutan sehingga penambahan konsentrasi Cd(II) tidak akan menambah jumlah Cd(II) teradsorpsi. Tercapainya keadaan kesetimbangan ini merupakan kapasitas adsorpsi kitosan-alumina terhadap logam Cd(II) yaitu sebesar $15,35 \pm 0,05$ mg/g adsorben.

KESIMPULAN

Identifikasi gugus fungsi kitosan-alumina dari spektrofotometer inframerah menunjukkan adanya gugus C=O dari oksalat pada bilangan gelombang $1703,30 \text{ cm}^{-1}$, vibrasi tekuk N-H amina dari kitosan pada bilangan gelombang $1625,15 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus Al-O dari alumina pada bilangan gelombang $924,07 \text{ cm}^{-1}$. Adsorpsi logam Cd(II) menggunakan adsorben kitosan alumina memiliki pH optimum yaitu pH 7 dan waktu kontak optimum 15 menit pada berat adsorben 0,1 g, kecepatan kontak 125 rpm serta konsentrasi Cd(II)

sebesar 40 ppm. Kapasitas adsorpsi kitosan-alumina terhadap logam Cd(II) sebesar $15,35 \pm 0,05$ mg/g adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

1. Boddu, V. M., and Smith E. D., 2002, *A Composite Chitosan Biosorbent for Adsorption of Heavy Metal from Waste Water*, US Army Engineer Research and Development Center
2. Olin, T.J., Rosado, J.M., Bailey, S.E., and Bricka, R.M., 1996, *Low Cost Sorbents Screening and Engineering Analysis of Zeolite for Treatment of Metal Contaminated Water and soil Extracts-Final Report*, Report SERDP 96-387-Prepared for USEPA and SERDP.
3. Darjito, Danar, P., and Hanung, H., 2004, Adsorpsi Pb(II) pada Adsorben Kitosan dan N-Karboksimetilkitosan, *Seminar Nasional Kimia XIV*, UGM, Yogyakarta.
4. Darmono, 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI- Press, Jakarta
5. Wood, J. M. and Kellog, S. T., 1988, *Methods in Enzymology, Biomass Part Lignin, Pectin and Chitin*, Vol 161, Academic Press Inc., New York.,
6. Rogovina, S.Z., Vikhoreva, G.A., Akopova, T.A. and Gorbacheva, I.N., 2000, *J. Appl Polymer Sci.*, pp. 1147-1150
7. Stumm, W. and Furrer, G., 1987, *The Dissolution of Oxides and Aluminium Silicates, Examples of Surface-coordination-Controlled Kinetics*, Willey-Interscience Series of Text and Monograph, Chapter 8, pp. 197-219
8. Yoshida, H., Okamoto, A., and Kataoka, T., 1992, *Adsorption of Acid Dye On Cross-Linked Chitosan Fibers Equilibria*, Department of Chemical Engineering of Osaka, Osaka