

## DAFTAR ISI

Halaman judul	i
Halaman Persetujuan	ii
Pernyataan	iii
Prakata	iv
Daftar Isi	viii
Daftar Gambar	xii
Daftar Tabel	xv
Daftar Lampiran	xvi
Intisari	xvii
<i>Abstract</i>	xviii
Daftar Publikasi	xix
 BAB I PENDAHULUAN	 1
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Tujuan Penelitian	21
I.3 Manfaat Penelitian	23
I.4 Keaslian Penelitian	23
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	 28
II.1 Logam di Lingkungan	28
II.1.1 Logam berat	29
II.1.2 Logam dalam lingkungan perairan	30
II.2 Adsorpsi	31
II.2.1 Proses adsorpsi logam	34
II.2.2 Interaksi logam dengan adsorben	35
II.2.3 Desorpsi	37
II.3 Kitin dan Kitosan	38
II.3.1 Mekanisme adsorpsi ion logam pada kitin dan kitosan	42
II.3.2 Pembentukan kompleks	43
II.3.3 Konversi dan selektivitas adsorben kitin dan kitosan	46
II.3.4 Pemekatan (prekonsentrasi) logam-logam pencemar dengan teknik SPE ( <i>Solid Phase Extraction</i> )	48
II.4 Landasan Teori	49
II.5 Hipotesis	64
 BAB III METODE PENELITIAN	 66
III.1 Tahap-tahap Penelitian	66
III.2 Beberapa Analisis Praktis	68
 BAB IV KONVERSI KITIN MENJADI KITOSAN : Studi Deproteinasi, Demineralisasi, dan Deasetilasi	 70
IV.1 Cara Kerja	71
IV.1.1 Bahan	71
IV.1.2 Alat	72
IV.2 Jalan Penelitian	72
IV.2.1 Konversi kitin-kitosan dari cangkang kepiting	72

IV.2.2 Karakterisasi gugus fungsional dan kuantifikasi DD dengan spektroskopi IR	73
IV.2.3 Karakterisasi menggunakan XRD	74
IV.2.4 Pengaruh tahap demineralisasi terhadap kualitas kitosan	75
IV.2.5 Peningkatan kualitas kitosan melalui proses deasetilasi kitin dalam berbagai kondisi	75
IV.2.6 Uji adsorpsi logam Cu(II) dan Cr(VI) pada pemakaian kitin dan kitosan sebagai adsorben	76
IV.2.7 Pengaruh pH terhadap proses adsorpsi logam	77
IV.3 HASIL DAN PEMBAHASAN	77
IV.3.1 Deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi cangkang kepiting	78
IV.3.2 Kuantifikasi konversi kitin menjadi kitosan	88
IV.3.2.1 Penentuan DD cangkang kepiting terdemineralisasi dan cangkang kepiting terdeasetilasi	88
IV.3.2.2 Hubungan nilai DD dengan kadar nitrogen	95
IV.3.2.3 Penentuan DD berdasarkan luas area spektra IR	97
IV.3.3 Faktor-faktor yang mempengaruhi konversi kitin-kitosan	99
IV.3.3.1 Kondisi perlakuan demineralisasi dan deasetilasi	99
IV.3.3.2 Konsentrasi HCl pada proses demineralisasi	102
IV.3.3.3 Konsentrasi NaOH, suhu, dan waktu refluks	106
IV.3.4 Kemampuan adsorpsi kitin dan kitosan terhadap Cu(II)	113
IV.3.5 Pengaruh pH terhadap adsorpsi beberapa logam oleh adsorben kitosan	128
IV.4 Kesimpulan	133
BAB V KONVERSI KITOSAN MENJADI TURUNAN KITOSAN	135
V.1 Cara Kerja	136
V.1.1 Bahan	136
V.1.2 Alat	136
V.2 Jalan Penelitian	137
V.2.1 Pembuatan dan karakterisasi kitosan <i>beads</i>	137
V.2.2 Pembuatan dan karakterisasi kitosan fosfat	138
V.2.3 Pembuatan dan karakterisasi kitosan tiosianat	139
V.2.4 Pembuatan dan karakterisasi kitosan molibdat	140
V.2.5 Pembuatan dan karakterisasi kitosan sulfat	141
V.2.6 Pembuatan dan karakterisasi kitosan glutaraldehida	141
V.2.7 Pembuatan dan karakterisasi kitosan tiourea	142
V.2.8 Uji adsorpsi Cu(II) dan Cr(VI) menggunakan kitosan <i>beads</i> dan turunan kitosan sebagai adsorben	143
V.3 HASIL DAN PEMBAHASAN	144
V.3.1 Kitosan: serbuk dan <i>beads</i>	144
V.3.1.1 Kemampuan adsorpsi kitosan <i>beads</i> terhadap adsorbat Cu(II) dan Cr(VI)	147
V.3.1.2 Adsorpsi beberapa adsorbat logam oleh adsorben Kb pada berbagai kondisi pH	150
V.3.2 Beberapa turunan kitosan : kitosan fosfat, kitosan tiosianat dan kitosan molibdat	154
V.3.2.1 Karakterisasi turunan kitosan : kitosan Fosfat, kitosan tiosia-	

nat, dan kitosan molibdat	155
V.3.2.2 Kemampuan adsorpsi kitosan fosfat, kitosan tiosianat, dan kitosan molibdat terhadap adsorbat Cu(II) dan Cr(VI)	164
V.3.3 Beberapa turunan kitosan lain : kitosan sulfat, kitosan glutaraldehida, dan kitosan tiourea	171
V.3.4 Hubungan tampilan difraktogram sinar -X dengan jenis ikatan kimia turunan kitosan	181
V.3.5 Kemampuan adsorpsi Cu(II) oleh adsorben kitosan sulfat, kitosan glutaraldehida, dan kitosan tiourea	183
V.3.6 Adsorpsi beberapa adsorbat logam oleh adsorben turunan kitosan pada berbagai kondisi pH	189
V.4 Kesimpulan	199
<b>BAB VI SIFAT ADSORPSI KITOSAN DAN TURUNANNYA</b>	202
VI.1 Cara Kerja	203
VI.1.1 Bahan	203
VI.1.2 Alat	204
VI.2 Jalan Penelitian	204
VI.2.1 Kinetika adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) pada adsorben kitosan dan turunannya	204
VI.2.2 Isoterm adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) pada adsorben kitosan dan turunannya	205
VI.2.3 Selektivitas adsorben kitosan dan turunannya terhadap logam Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II)	205
VI.2.4 Pengaruh keasaman medium adsorben dan adsorbat terhadap kemampuan adsorpsi adsorben kitosan dan turunannya	205
VI.2.5 Pengaruh logam Natrium pada proses adsorpsi Cu(II) dan Cd(II) oleh adsorben kitosan dan turunannya	206
VI.2.6 Mekanisme adsorpsi logam Cu(II) dalam sistim monologam dan multilogam pada adsorben kitosan dan turunannya	206
VI.3 HASIL DAN PEMBAHASAN	208
VI.3.1 Pengaruh waktu dan kinetika adsorpsi logam oleh adsorben	208
VI.3.2 Pengaruh konsentrasi awal adsorbat dan isoterm adsorpsi	221
VI.3.3 Selektivitas adsorbat pada beberapa adsorben	236
VI.3.4 Pengaruh keasaman medium adsorben dan adsorbat terhadap daya adsorpsi adsorben kitosan dan turunan kitosan	239
VI.3.4.1 Efek perendaman adsorben pada berbagai tingkat keasaman terhadap adsorpsi Cu(II) dan Cd(II)	239
VI.3.4.2 Pengaruh konsentrasi logam Na(I) pada adsorpsi Cu(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	247
VI.3.5 Desorpsi dan mekanisme adsorpsi	249
VI.4. KESIMPULAN	258
<b>BAB VII EKSTRAKSI FASA PADAT (SOLID PHASE EXTRACTION- /SPE) MENGGUNAKAN ADSORBEN KITOSAN DAN -TURUNAN KITOSAN</b>	262
VII.1 Cara Kerja	267
VII.1.1 Bahan	267

VII.1.2 Alat	267
VII.2 Jalan Penelitian	267
VII.2.1 Optimasi laju alir dalam proses adsorpsi menggunakan kolom SPE	267
VII.2.2 Optimasi konsentrasi eluen HCl	268
VII.2.3 Pengaruh ion Na pada adsorpsi-desorpsi Cu(II) menggunakan kolom SPE	268
VII.2.4 Teknik SPE logam Cu(II) dalam kondisi air laut buatan Menggunakan adsorben kitosan dan turunan kitosan	269
VII.2.5 Teknik SPE campuran logam Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) dalam kondisi air laut buatan menggunakan adsorben kitosan dan turunan kitosan	269
VII.2.6 Prekonsentrasi logam Cu(II) dan Cd(II) dalam kondisi air laut buatan pada adsorben menggunakan teknik SPE	270
VII.3 HASIL DAN PEMBAHASAN	270
VII.3.1 Pengaruh laju alir pada adsorpsi logam Cu(II) oleh adsorben menggunakan teknik SPE	270
VII.3.2 Pengaruh konsentrasi eluen pada <i>recovery</i> Cu(II)	274
VII.3.3 Pengaruh konsentrasi garam pada proses adsorpsi - desorpsi Cu(II)	277
VII.3.4 Proses adsorpsi-desorpsi logam Cu(II) pada kondisi air laut Buatan	280
VII.3.5 Proses adsorpsi-desorpsi campuran logam-logam berat pada kondisi air laut buatan menggunakan teknik SPE	282
VII.3.6 Prekonsentrasi logam Cu(II) dan Cd(II) menggunakan teknik SPE	290
VII. 4. KESIMPULAN	293
BAB VIII KESIMPULAN DAN SARAN	295
VIII.1 Kesimpulan	295
VIII.2 Saran	300

Ringkasan

*Summary*

Daftar Pustaka

Lampiran

## DAFTAR GAMBAR

1. Struktur kimia kitin dan kitosan	40
2. Mekanisme reaksi deasetilasi kitin dan kitosan	51
3. Spektra IR bahan dasar (cangkang kepiting)	80
4. Spektra IR cangkang kepiting terdemineralisasi	80
5. Spektra IR SiO <sub>2</sub> -CaCO <sub>3</sub> (rasio 1:1)	84
6. Spektra IR cangkang kepiting terdeasetilasi	84
7. Difraktogram sinar X cangkang kepiting sebelum dan sesudah preparasi	86
8. Metode penentuan DD menggunakan spektra IR (Khan <i>et al.</i> , 2001)	89
9. Metode penentuan DD menggunakan spektra IR yang disertai <i>base line</i> tambahan ( <i>baseline</i> d)	91
10a Pelacakan secara spektrofotometer IR untuk pengaruh kondisi perlakuan terhadap eksistensi gugus fungsional kitin : (A) deproteinasi diikuti demineralisasi, (B) demineralisasi diikuti deproteinasi	100
10b Spektrofotometer IR kitosan yang diperoleh dari proses deasetilasi kitin : (A) tahap deproteinasi diikuti demineralisasi, (B) tahap demineralisasi diikuti deproteinasi	100
11a Spektra IR kitosan pada tahap demineralisasi dengan konsentrasi HCl : (1) 0,2M; (2) 0,4M	104
11b Spektra inframerah kitosan pada tahap demineralisasi dengan konsentrasi HCl : (3) 0,6M; (4) 1M	104
12 Spektra IR kitosan dengan variasi kondisi : (I) NaOH 50%, suhu 100°C, Waktu 30 menit, (II) NaOH 50%, suhu 100°C, waktu 1380 menit, (III) NaOH 60%, Suhu 120°C, waktu.240 menit	112
13 Profil kemampuan adsorpsi kitin dan kitosan terhadap logam Cu(II) pada berbagai variasi DD	115
14 Spektra IR adsorpsi logam Cu(II) oleh kitosan : A. Kitosan, B. Kitosan (DD = 70%), C. Kitosan (DD = 96%)	121
15 Adsorpsi beberapa logam oleh adsorben kitosan pada berbagai pH	130
16 Spektra IR : adsorben Ks dan Kb	146
17 Pengaruh pH pada adsorpsi Cu (II), Cd (II), Na (I), dan Mg (II) oleh adsorben Ks dan Kb	151
18. Pengaruh pH pada adsorpsi Ni (II), Zn (II), Na (I), dan Mg (II) oleh adsorben Ks dan Kb	151
19 Spektra IR : Ks, KFb, KFs	156
20 Difraktogram sinar -X : (I) Kitin, (II) Kitosan, (III) Kitosan fosfat	157
21 Spektra IR : Ks, dan KTn	159
22 Difraktogram sinar -X : (A) Ks, dan (B) KTn	160
23 Spektra IR : Ks, KMb, dan KMs	161
24 Difraktogram sinar -X : (A) Ks, (B) KMB (C). KMs	163
25 Spektra IR : Ks, KFs, KFs + Cu(II)	165
26 Spektra IR : Ks, KFb, dan KFb + Cu(II)	166
27 Spektra IR: KMb, KMb + Cu(II), KMs, dan KMs + Cu(II)	168
28 Spektra IR : Ks dan Ksb	173

29 Difraktogram sinar -X : A. Kitin, B. Ks, dan C. (KSb)	173
30 Spektra IR: Ks dan KGb	176
31 Difraktogram sinar -X : A. Kitin, B. Ks, dan C. KGb	178
32 Hasil reaksi antara kitosan dengan senyawa glutaraldehida	178
33 Spektra IR : Ks dan KTb	179
34 Mekanisme reaksi gugus utama kitosan dengan senyawa tiourea	180
35 Difraktogram sinar -X : A. Kitin, B. Ks, dan C. KTb	180
36 Spektra IR : KSb dan KSb + Cu(II)	184
37 Spektra IR : KGb, KGb + Cu(II), KTb, dan KTb + Cu(II)	185
38 <i>Croslinked</i> struktur kitosan dengan glutaraldehid (Merrifield, 2002)	186
39 Pengaruh pH pada adsorpsi Cu (II) dan Cd (II) oleh adsorben Ks, KFs, Kfb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	190
40 Pengaruh pH pada adsorpsi Ni (II) dan Zn (II) oleh adsorben Ks, KFs, Kfb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	190
41 Pengaruh pH pada adsorpsi Na (I) dan Mg (II) oleh adsorben KFs dan Kfb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	191
42 Pengaruh pH pada adsorpsi Cu (II) dan Cd (II) oleh adsorben Ks, Kmb dan KGb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	194
43 Pengaruh pH pada adsorpsi Ni (II) dan Zn (II) oleh adsorben Ks, Kmb dan KGb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	195
44 Pengaruh pH pada adsorpsi Na (I) dan Mg (II) oleh adsorben Kmb dan KGb ( berat setiap adsorben 0,01 g)	195
45 Pengaruh pH pada adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben Ks dan KTb (berat setiap adsorben sebesar 0,01 g)	196
46 Pengaruh pH pada adsorpsi Na(I) dan Mg(II) oleh adsorben KTb (berat setiap adsorben sebesar 0,01 g)	197
47 Pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi ion logam pada adsorben Ks dan Kb	209
48 Pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi ion logam pada adsorben KFs dan Kfb	209
49 Pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi ion logam pada adsorben Kmb dan KGb	210
50 Pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi ion logam pada adsorben KTb	210
51 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben Ks	223
52 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu (II), Cd (II), Ni (II) dan Zn (II) oleh adsorben Kb	224
53 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben KFs	227
54 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben Kfb	227
55 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben Kmb	230
56 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben KGb	231
57 Pengaruh konsentrasi awal terhadap adsorpsi beberapa logam pada adsor-	



ben KTb	231
58 Nilai faktor pemisah adsorbat pada beberapa adsorben	237
59 Adsorpsi Cu(II) (diset pada pH = 2-10) oleh adsorben kitosan dan turunannya yang telah dikeringkan setelah direndam pada berbagai kondisi pH (pH perendaman = 2-10)	240
60 Adsorpsi Cd(II) (diset pada pH = 2-10) oleh adsorben kitosan dan turunannya yang telah dikeringkan setelah direndam pada berbagai kondisi pH (pH perendaman = 2-10)	241
61 Adsorpsi Cu(II) (diset pada pH = 6) oleh adsorben kitosan dan turunannya yang telah dikeringkan setelah direndam pada berbagai kondisi pH (pH perendaman = 2-10).	243
62 Adsorpsi Cd(II) (diset pada pH = 6) oleh adsorben kitosan dan turunannya yang telah dikeringkan setelah direndam pada berbagai kondisi pH (pH perendaman = 2-10).	243
63 Kemampuan adsorpsi Cu(II) oleh beberapa adsorben pada berbagai konsentrasi Na(I)	248
64 Mekanisme adsorpsi Cu(II) tanpa pengaruh logam lain (sistim mono-logam)	250
65 Mekanisme adsorpsi Cu(II) dengan adsorben melalui ikatan hidrogen	252
66 Mekanisme adsorpsi Cu(II) dalam medium campuran larutan Cu, Cd, Ni, dan Zn (sistim multi logam)	255
67 Ilustrasi model kolom SPE	265
68 Beberapa jenis kolom SPE dengan ukuran tertentu yang telah berisi Adsorben	265
69 Logam Cu (II) yang teradsorpsi dalam berbagai kondisi laju air	273
70 Pengaruh konsentrasi asam (HCl) pada % <i>recovery</i> logam Cu(II) menggunakan teknik SPE	275
71 Logam Cu(II) yang teradsorpsi oleh beberapa adsorben pada konsentrasi-Na yang berbeda	278
72 Persen <i>Recovery</i> logam Cu(II) pada Konsentrasi Na yang Berbeda	279
73 Persen <i>Recovery</i> Cu (II) pada kondisi air laut buatan	281
74 Adsorpsi logam Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) pada kondisi air laut buatan menggunakan metode SPE	283
75 Persen <i>Recovery</i> logam campuran pada medium air laut buatan	283
76 Hasil prekonsentrasi Cu(II) dan Cd(II) dari satuan konsentrasi 1 ppb	292

## DAFTAR TABEL

1. Klasifikasi beberapa asam basa berdasar konsep HSAB (Bowser, 1993)	36
2. Nilai standar parameter kualitas kitin	40
3. Nilai standar parameter kualitas kitosan	40
4. Nilai DD cangkang kepiting sebelum dan sesudah preparasi (aplikasi rumus 1-8)	92
5. Kadar nitrogen dari hasil perhitungan (teoritis) dan eksperimen	96
6. Nilai DD cangkang kepiting sebelum dan sesudah preparasi yang didasarkan pada luas area spektra IR	98
7. Derajat deasetilasi kitin dan kitosan yang dipengaruhi kondisi perlakuan (perhitungan DD berdasarkan spektra FTIR pada gambar 9a dan 9b)	102
8. Derajat deasetilasi kitosan pada kondisi [NaOH] 60% dan [HCl] bervariasi (sesuai gambar 10a dan 10b)	105
9. Nilai DD kitosan pada kondisi suhu 100°C, waktu refluks 120 menit, dan [NaOH] bervariasi	107
10. Nilai DD kitosan pada kondisi ([NaOH] 50%, suhu 100°C, dan waktu refluks bervariasi	108
11. Nilai DD kitosan pada kondisi [NaOH], waktu refluks, dan suhu bervariasi	109
12. Kemampuan adsorben kitin dan kitosan dalam mengadsorpsi logam Cu(II)	114
13. Kemampuan adsorpsi adsorben Ks dan Kb terhadap logam Cu(II)	148
14. Adsorpsi Cu(II) dan Cr(VI) oleh beberapa adsorben turunan kitosan	164
15. Adsorpsi Cu(II) oleh adsorben K <sub>Sb</sub> , K <sub>Gb</sub> , dan K <sub>Ib</sub>	183
16. Nilai R <sup>2</sup> yang diperoleh dari data adsorpsi melalui penerapan model kinetika orde satu dan model kinetika orde dua	216
17. Parameter kinetika dari model kinetika orde satu Santosa pada data adsorpsi logam Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	217
18. Parameter kinetika dari model kinetika orde dua Ho pada proses adsorpsi logam Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	220
19. Parameter isoterm Langmuir adsorben kitosan dan kitosan hasil konversi	233



## Daftar Lampiran

1. Gambar spektra FTIR : kalsium karbonat $\text{CaCO}_3$ dan silika (Si)/silika gel	357
2. Spektra inframerah kitosan dari kulit udang (Kumar <i>et al.</i> , 2005)	358
3. Hubungan antara derajat deasetilasi (DD) dengan kadar Nitrogen	359
4. Nilai derajat deasetilasi berdasarkan luas area spektra IR	360
5. Spektra IR kitin (DD = 70%) setelah mengadsorpsi Cu(II)	361
6. Kurva dan data parameter kinetika orde 1 (sesuai usulan Santosa <i>et al.</i> ) untuk adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	362
7. Kurva kinetika orde 2 (dari usulan Ho) dan data nilai $q_e$ dan $k$ untuk adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	366
8. Kurva dan data nilai parameter isoterm Langmuir untuk adsorpsi Cu(II), Cd(II), Ni(II), dan Zn(II) oleh adsorben kitosan dan turunan kitosan	369