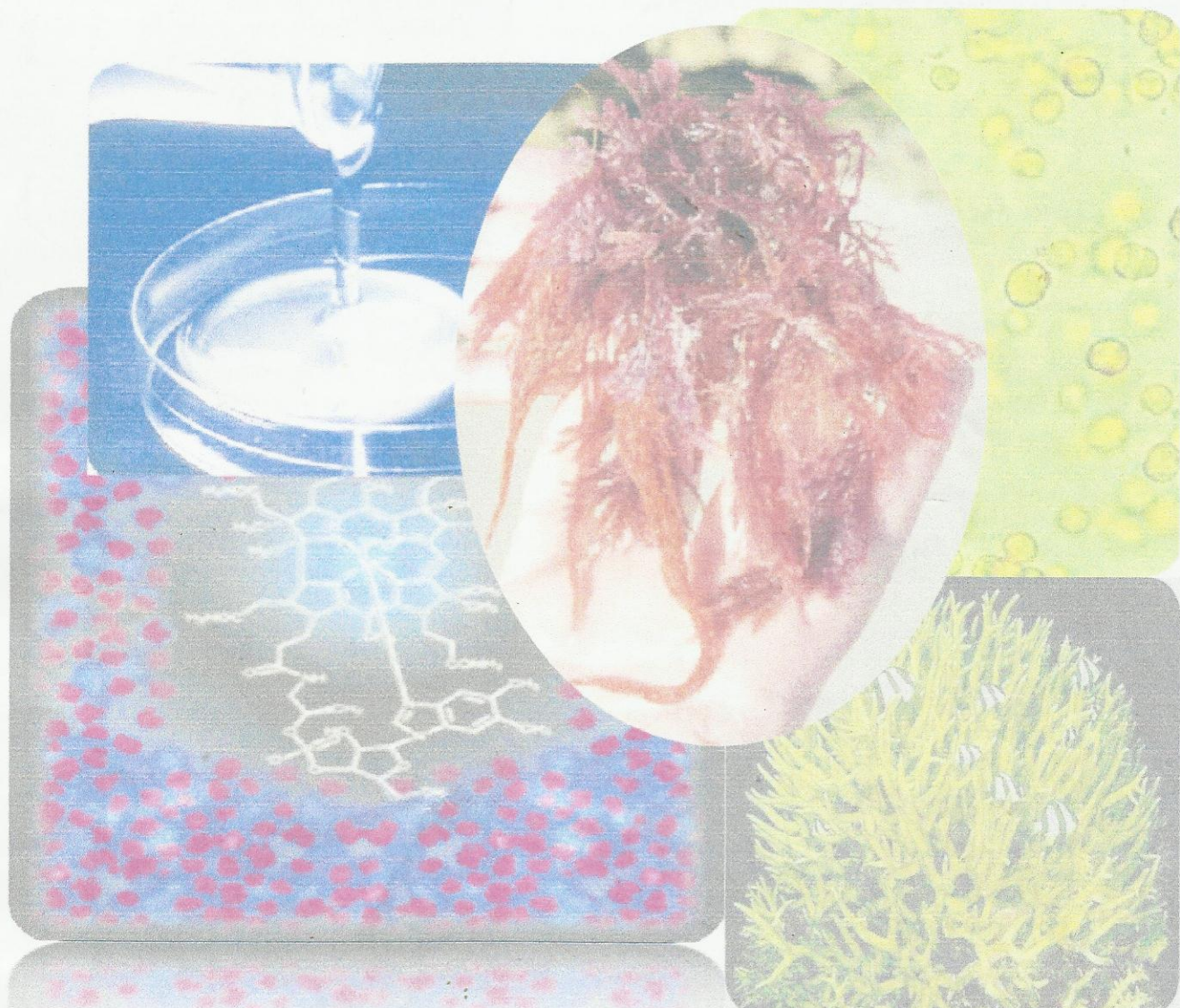


MARINA CHIMICA ACTA



Jurnal tiga bahasa tentang kimia laut
Trilingual journal in marine chemistry
Revue trilingue en chimie marine



PROGRAM BUGINESIA
UNIVERSITAS HASANUDDIN



Jurnal Bisemester : April-Oktober
Jurnal Tiga Bahasa : Indonesia, Inggris dan Perancis

Program Buginesia Universitas Hasanuddin
Kampus Tamalanrea Makassar 90245 INDONESIA
Telp/Fax.62-411-586498
Email : nuklir@indosat.net.id

DAFTAR ISI/TABLE OF CONTENT/TABLE DES MATIERES

Editorial	1
Profil Awal Sitokinin Alga Laut <i>Sargassum echomocarpus</i> J. G. Agard dari Kepulauan Spermonde	2-5
<i>Tjodi Harlim, Bertha Mangallo dan Lyse Bulu</i>	
Biosorpsi Ion Logam Pb(II) dengan Menggunakan Biomassa Lamun <i>Thalassia Hemprichii</i> yang Terdapat di Pulau Barrang Lompo	6-12
<i>Nursiah La Nafie, Paulina Taba, Andi Irawati, dan Cici Rosdiati</i>	
Adsorpsi Ion Cd(II) oleh Kitosan-Silika Mesopori MCM-48	13-22
<i>Paulina Taba, Hasnah Natsir, St. Fauziah, dan Marlinah Ismail</i>	
Isolasi dan Identifikasi Senyawa Bioaktif Makroalga <i>Gracilaria</i> sp.	23-29
<i>Sri Indriati, Hanapi Usman, dan Ahyar Ahmad</i>	
Fitororpsi bi-Logam Cd(II) dan Cu(II) oleh <i>Chaetoceros Calcitrans</i> Dalam Medium Conwy	30-35
<i>Yusafir Hala, Paulina Taba, dan Mimi Mariani</i>	
Ulasan	36



ADSORPSI ION Cd(II) OLEH KITOSAN-SILIKA MESOPORI MCM-48

Paulina Taba, Hasnah Natsir, St. Fauziah, dan Marlinah Ismail

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Unhas
Jl. Perintis Kemerdekaan KM 10 Tamalanrea, Makassar, Indonesia 90245

ABSTRACT

Environmental contamination of heavy metal is the internal issue in industrial growth. Adsorption using modified chitosan with mesoporous silica (MCM-48) is a technique which can be used to overcome that contamination. Synthesis of chitosan/MCM-48 and its application as adsorbent of Cd(II) ion has been conducted. Adsorption of the ion by chitosan/MCM-48 was studied with variation of contact time and concentration of Cd(II) ion at pH of 5. Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrophotometer and X-Ray diffractometer (XRD) were used to characterized the adsorbent. The concentrations of Cd(II) ion before and after adsorption were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The pseudo-first-order and pseudo-second-order rate equations were used for determining the adsorption kinetics of Cd(II) ion by chitosan/MCM-48. Result showed that the optimum contact time was 15 min and the adsorption kinetic followed the pseudo-second-order model with k_2 of $0.3950 \text{ g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. Freundlich and Langmuir equations were used to determine the adsorption isotherm of Cd(II) ion on the adsorbent. Results showed that the adsorption capacities of the ion fitted the Freundlich isotherm with the adsorption capacity of 0.0308 mg g^{-1} .

Keywords: adsorption, chitosan/MCM-48, kinetic, adsorption isotherm, Cd(II) ion

PENDAHULUAN

Keberadaan ion logam berat seperti ion kadmium, Cd(II) dalam lingkungan perairan dapat menimbulkan gangguan kesehatan, Logam Cd dapat menimbulkan problem seperti hipertensi, kanker ginjal, kanker payudara, prostat dan ginjal (Fridberg dkk dalam Sağlam dkk., 2001). Penghilangan ion-ion logam berat dari limbah industri telah dilakukan sejak beberapa dekade tetapi efektivitasnya, terutama dalam hal biaya dari proses fisiko-kimia masih terbatas. Biomaterial yang relatif murah telah menunjukkan potensinya dalam menghilangkan ion-ion tersebut. Beberapa produk samping industri maupun hasil kegiatan pertanian berpotensi dijadikan pengadsorpsi yang murah. Serbuk tempurung kelapa dan black gram husk (*Cicer arietinum*) berpotensi untuk menghilangkan ion kadmium (Pino dkk, 2006; Saeed dan Iqbal, 2003). Biomass Sargassum dapat mengadsorpsi limbah uranium (Yang dan Volesky 1999). Kulit padi juga dapat difungsikan menarik ion Cu^{2+} dari larutan (Wang dan Qin, 2005). Biomass alga coklat sangat efisien digunakan sebagai pengadsorpsi (Davis dkk, 2003). Biomass *C. lentillifera* kering dapat menarik ion logam

berat (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ,) dari perairan yang tercemar (Pavasant dkk, 2005). La Nafie dkk (2007) melaporkan bahwa Biomassa *Enhalus acoroides* efektif dalam mengadsorpsi ion Cd(II), Cu(II) dan Pb(II).

Udang merupakan komoditi ekspor non migas dan merupakan biota laut yang bernilai ekonomis tinggi. Indonesia mengeksport udang dalam bentuk beku setelah melalui pemisahan kepala dan kulit. Akibat dari proses tersebut, limbah atau hasil samping berupa kepala dan kulit udang diperoleh dalam jumlah yang dapat mencapai 25 % dari total tangkapan dan dapat menimbulkan masalah pencemaran lingkungan. Walaupun limbah tersebut telah dimanfaatkan untuk pembuatan kerupuk, petis, terasi, pupuk, dan pakan, namun jumlah yang dimanfaatkan tidak seberapa jika dibandingkan dengan jumlah limbah yang ada. Padahal kulit udang masih dapat dimanfaatkan untuk keperluan lain karena limbah tersebut mengandung senyawa kitin yang dapat dikonversi menjadi kitosan dengan nilai ekonomis tinggi (Sanusi, 2004). Kulit udang tersebut mengandung konstituen utama yang terdiri atas kitin 15%-25%, protein 25%-40%, dan kalsium karbonat 45%-50% (Marganof, 2003).

Penggunaan bahan biomaterial sebagai penyerap ion logam berat merupakan alternatif yang memberikan harapan. Salah satu teknik yang dapat digunakan, yaitu dengan pendekatan konsep adsorpsi yang memanfaatkan material biopolimer kitosan karena kemampuannya dalam mengadsorpsi ion logam berat (Son dkk, 2004).

Aplikasi kitosan berkembang pesat karena senyawa polisakarida ini tidak hanya tersebar banyak di alam, tetapi juga nontoksik, biodegradabel dan memiliki banyak manfaat (Majeti dan Kumar, 2000). Dalam industri modern, kitin dan kitosan memiliki aplikasi yang sangat luas, dan penggunaan kitin dan kitosan di dunia untuk perlindungan lingkungan menempati urutan ketiga setelah industri kesehatan dan pertanian (Permadi, 1998). Kitin maupun kitosan dapat dimanfaatkan untuk perlindungan lingkungan karena kemampuannya dalam menyerap ion-ion logam, fenol, protein, radioisotop dan zat warna (Rukayadi, 2002).

Namun, seperti halnya polisakarida yang lain, kitosan murni menunjukkan kekuatan mekanis yang rendah (Shi dkk., 2003). Kitosan sedikit larut pada pH rendah, ini merupakan masalah dalam pengembangannya untuk aplikasi-aplikasi komersial. Kitosan juga lunak dan mempunyai kecenderungan menggumpal atau membentuk gel dalam larutan berair (Boddu dan Smith, 2003). Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi terhadap kitosan untuk dapat meningkatkan kemampuannya sebagai adsorben. Modifikasi kitosan dengan menggunakan silika dan alumina telah dilakukan dan hasil modifikasinya telah digunakan sebagai biosorben logam-logam berat (Steenkamp dkk, 2002; Boddu dan Smith, 2003; Fahri, 2006; Ratnawati, 2006; Li dkk, 2007) Modifikasi dengan silika mesopori MCM-41 juga telah dilakukan (Kucherov dkk, 2003) dan hasil modifikasinya digunakan sebagai katalis. Keuntungan penggunaan silika mesopori adalah bahan ini mempunyai pori dengan ukuran meso (2 – 50 nm) dan luas permukaan yang tinggi yang ditunjang oleh sistem internal satu dimensi. Tetapi pemblokiran sistem satu dimensi oleh kitosan dapat terjadi sehingga dapat mengurangi keefektifan dari komposit kitosan/MCM-41. Untuk itu, penggunaan materi dengan sistem 3 dimensi diperlukan untuk menghindari terjadinya pemblokiran. Silika mesopori MCM-48 merupakan materi yang berpotensi untuk hal ini.

Silika mesopori MCM-48 juga merupakan materi dengan ukuran pori meso, dan banyak digunakan sebagai katalis dalam reaksi-reaksi organik dan proses adsorpsi. Silika mesopori MCM-48 ini diharapkan dapat menjadi pendukung fisik untuk kitosan, sehingga kekurangan kitosan sebagai biosorben dapat teratasi.

Oleh karena tersedianya bahan baku kulit udang yang berlimpah, bahkan merupakan limbah yang dapat mencemari lingkungan serta merusak estetika lingkungan hidup, maka hal ini membuka peluang sintesis kitosan/MCM-48 yang dapat dimanfaatkan untuk penanggulangan pencemaran ion logam berat, khususnya sebagai biosorben ion Cd(II). Penelitian ini dapat memberikan informasi tentang kondisi optimum dan kapasitas adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48. Data yang diperoleh dapat dijadikan dasar pertimbangan dalam pengolahan air buangan yang terkontaminasi oleh logam berat.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : kulit udang, NaOH (*E-Merck*), HCl (*E-Merck*), NaOCl (*Teknis*), Ludox HS40, Triton X-114, Setil Trimetil Ammonium Bromida (CTAB), HNO₃ (*Riedel Dehaen*), akuades, akuabides, etanol (*Teknis*), asam asetat (*E-Merck*), asam oksalat, Cd(NO₃)₂·4H₂O (*E-Merck*), kertas saring Whatman-42 dan kertas pH universal (*E-Merck*).

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah : Alat-alat gelas yang umum digunakan di laboratorium, termometer, oven (*Spnisosfd*), neraca analitik, neraca (*Ohaus*), magnetik stirrer, hotplate, cawan porselin, pompa vakum (*ABM tipe 4EK F6 3CX-4*), penyaring Buchner, Spektrofotometer Serapan Atom (*Buck-scientific 205*), Spektrofotometer FT-IR (*Shimadzu 8201 PC*), Difraksi Sinar X.

Prosedur Kerja

Isolasi Kitin dari Kulit Udang

Sampel kulit udang dicuci dengan air bersih beberapa kali, dan dikeringkan di bawah sinar matahari. Setelah pengeringan, sampel dihaluskan dan diayak hingga memiliki ukuran partikel 40-60 mesh. Selanjutnya sampel diproses melalui tahap deproteinasi, demineralisasi dan

dekolorisasi, menurut metode yang dilakukan oleh Mandey dkk. (2003).

Deproteinasi

50 gram sampel dilarutkan dengan larutan Natrium hidroksida (2,0 N) dengan perbandingan pelarut:sampel = 10:1. Larutan dipanaskan selama 1 jam pada suhu 80 °C. Setelah didinginkan, sampel disaring menggunakan penyaring Buchner. Residu dicuci dengan akuades sampai pHnya netral. Kemudian residu dikeringkan dalam oven dengan temperatur konstan 80 °C selama 24 jam.

Demineralisasi

Setelah deproteinasi dilakukan, sampel diproses pada tahap demineralisasi. Sampel bebas protein dilarutkan dalam asam klorida 1,5 N dengan perbandingan pelarut terhadap sampel adalah 10 : 1, kemudian dipanaskan sambil diaduk dengan magnetik stirrer pada suhu 80 °C selama 1 jam, kemudian disaring dengan penyaring Buchner. Residu yang dihasilkan dicuci dengan akuades hingga pHnya netral. Kemudian residu dikeringkan dalam oven dengan temperatur konstan 80 °C selama 24 jam.

Dekolorisasi

Dekolorisasi dilakukan dengan menambahkan NaOCl 0,5 % b/v pada sampel yang telah bebas protein dan mineral dengan perbandingan pelarut terhadap sampel 10 : 1. Setelah diaduk dengan magnetik stirrer selama 20 menit pada suhu kamar, larutan disaring dengan penyaring Buchner. Residu dicuci dengan akuades hingga pHnya netral dan dikeringkan dalam oven dengan temperatur konstan 80 °C selama 12 jam.

Transformasi Kitin menjadi Kitosan

Transformasi kitin menjadi kitosan dilakukan menurut metode yang telah dilakukan oleh Sanusi (2004), sebagai berikut :

Kitin hasil isolasi ditambahkan NaOH 50 % b/v dengan perbandingan basa terhadap kitin 10 : 1, lalu dipanaskan pada suhu 70-75 °C selama 1 jam. Larutan disaring dan padatan yang diperoleh dicuci dengan akuades hingga pHnya netral, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 24 jam. Kitosan yang diperoleh ditimbang dan disimpan dalam kantong plastik pada suhu kamar.

Karakterisasi Kitin dan Kitosan

Karakterisasi Kitin dan kitosan meliputi analisa kadar air, kadar abu dan analisa gugus fungsi dengan spektrofotometer FTIR.

Sintesis Silika Mesopori MCM-48

Untuk mensintesis MCM-48 digunakan modi-fikasi dari metode Ryoo dkk. (1999), sebagai berikut :

Larutan Ludox HS40 sebanyak 14,3 gram dicampurkan dengan 45,25 gram larutan NaOH 1 M. Campuran dipanaskan sambil diaduk selama 2 jam pada 353 K. Campuran surfaktan dibuat dengan melarutkan 6,12 gram CTAB dan 1,34 gram Triton X-114 secara bersamaan dalam 83,47 gram akuades sambil dipanaskan. Setelah larutan Sodium tetrasilikat dan larutan surfaktan dingin, kedua larutan dicampurkan dengan cepat dalam botol polipropilen. Botol langsung ditutup dan dikocok dengan kuat selama 15 menit. Campuran gel yang dihasilkan dipanaskan dibawah kondisi statis pada 373 K selama 24 jam. Pada tahap ini, mesofase surfakran silika dibentuk. Untuk menghindari pemisahan dari mesofase pada tahap awal pemanasan, botol yang berisi campuran sekali-sekali dikocok. Campuran reaksi kemudian didinginkan pada suhu kamar dan asam asetat (30 % b/b) ditambahkan ke dalam campuran untuk mengatur pH sampai 10. Setelah pH mencapai 10, campuran dipanaskan lagi pada 373 K selama 24 jam kemudian didinginkan pada temperatur kamar. MCM-48 yang terbentuk disaring, dicuci dengan akuades kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 393 K. Surfaktan dihilangkan dari produk berwarna putih melalui pencucian dengan campuran HCl-etanol. Sebanyak 1 gram MCM-48 dicuci dengan 25 mL HCl 0,1 M dalam larutan etanol 50 % sambil diaduk selama 30 menit pada temperatur kamar. Pencucian diulangi sekali lagi kemudian campuran disaring, endapan dicuci dengan dengan air suling dan dikeringkan pada 378 K.

Karakterisasi Silika Mesopori-MCM 48

Silika mesopori MCM-48 dikarakterisasi menggunakan metode analisa XRD dan Spektroskopi IR.

Sintesis Kitosan-Silika Mesopori MCM-48

Kitosan-silika mesopori MCM-48 disiapkan dengan mencampurkan silika mesopori MCM-48 ke dalam gel kitosan. Proses ini

dilakukan melalui tahap-tahap: penyiapan gel kitosan dan pencampuran kitosan dengan silika mesopori MCM-48 berdasarkan modifikasi prosedur yang dilakukan oleh Boddu dan Smith (2003).

Penyiapan Gel Kitosan

Sekitar 5 gram kitosan ditambahkan perlahan-lahan ke dalam 100 mL asam oksalat 10 % disertai dengan pengadukan yang konstan dan pemanasan sampai suhu 50 °C untuk memudahkan pencampuran. Pada temperatur ruang, campuran asam oksalat kitosan akan membentuk gel berwarna keputih-putihan.

Pencampuran Kitosan dengan Silika Mesopori MCM-48

Sekitar 50 mL gel kitosan diencerkan dengan air (\pm 50 mL) dan dipanaskan sampai suhu 50 °C. Sekitar 25 gram silika mesopori MCM-48 ditambahkan secara perlahan-lahan ke gel yang diencerkan kemudian diaduk selama sekitar 36 jam pada suhu kamar.

Campuran gel kitosan disaring dengan menggunakan penyaring vakum. Residu dicuci 2 kali dengan aquades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 55 °C selama 24 jam. Residu yang diperoleh ditambahkan lagi dengan gel asam oksalat - kitosan (\pm 50 mL) kemudian diencerkan, dan diaduk selama 24 jam. Campuran gel kitosan disaring dengan menggunakan penyaring vakum, dicuci dengan aquadest hingga pHnya netral. Adsorben yang diperoleh kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 55 °C selama 24 jam.

Karakterisasi Kitosan-Silika Mesopori-MCM 48

Kitosan-silika mesopori MCM-48 dikarakterisasi menggunakan metode analisa XRD dan Spektroskopi IR.

Penentuan Waktu Optimum dan Penentuan Kapasitas Adsorpsi Maksimum Ion Cd(II) oleh Kitosan/MCM-48.

Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion Cd(II) oleh Kitosan/MCM-48.

Kitosan/MCM-48 sebanyak 0,2 g dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang berisi 50 mL larutan ion Cd(II) 10 ppm pada pH 5. Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama 10 menit lalu disaring. Absorbansi filtrat diukur menggunakan

spektrofotometer serapan atom. Percobaan diulangi dengan variasi waktu pengadukan berturut-turut 4, 6, 8, 10, 15 dan 20 menit.

Banyaknya ion Cd(II) yang diadsorpsi (mg) per gram adsorben (kitosan/MCM-48) ditentukan dengan persamaan (1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{W_a} \quad (1)$$

di mana :

q_e = jumlah ion Cd(II) yang diadsorpsi (mg/g)

C_o = konsentrasi ion Cd(II) sebelum adsorpsi

C_e = konsentrasi ion Cd(II) setelah adsorpsi

V = volume larutan ion Cd(II) (L)

W_a = jumlah adsorben, kitosan/MCM-48 (g)

Waktu optimum adalah waktu dimana konsentrasi diadsorpsi (C_{adsorpsi}) terbesar.

Kinetika adsorpsi dapat dipelajari dengan persamaan orde satu semu. Persamaan diferensial orde satu semu adalah sebagai berikut :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

di mana q_e dan q_t berturut-turut merupakan jumlah ion Cd(II) yang diadsorpsi (mg/g) pada kesetimbangan dan pada waktu tertentu, t (menit), k_1 adalah tetapan laju orde satu semu (menit^{-1}). Hasil integrasi memberikan persamaan:

$$\log \frac{q_e - q_t}{q_e - q_0} = \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

yang merupakan laju orde satu semu. Persamaan ini dapat ditulis sebagai :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (4)$$

nilai-nilai tetapan laju, (k_1), jumlah ion yang diadsorpsi pada keadaan setimbang, (q_e), koefisien korelasi, (R^2), dihitung dari plot $\log (q_e - q_t)$ versus t .

Data kinetika juga dapat diolah dengan model kinetika orde dua semu. Persamaan diferensial adalah sebagai berikut :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

di mana k_2 adalah tetapan laju orde dua semu ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrasi persamaan menghasilkan:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{6}$$

Persamaan ini dapat dituliskan dalam bentuk linier sebagai berikut :

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{7}$$

Jika kinetika orde dua semu dipenuhi, plot t/q_e versus t akan menghasilkan garis lurus.

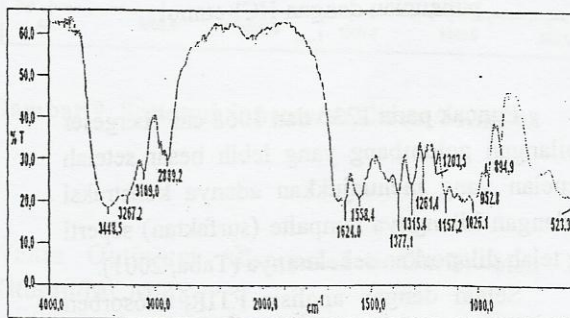
Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion Cd(II) Oleh Kitosan/MCM-48.

Kitosan/ MCM-48 sebanyak 0,2 g dimasukkan ke dalam tiap-tiap erlenmeyer yang berisi 50 mL larutan ion Cd(II) dengan konsentrasi 10, 20 , 30, 40 dan 50 ppm dan pH 5. Campuran diaduk dengan magnetik stirer selama waktu optimum yang diperoleh lalu disaring. Absorbansi filtrat diukur menggunakan spektrofotometer serapan atom. Banyaknya ion Cd(II) yang teradsorpsi (mg) per gram adsorben. q_e , ditentukan dengan menggunakan persamaan (1).

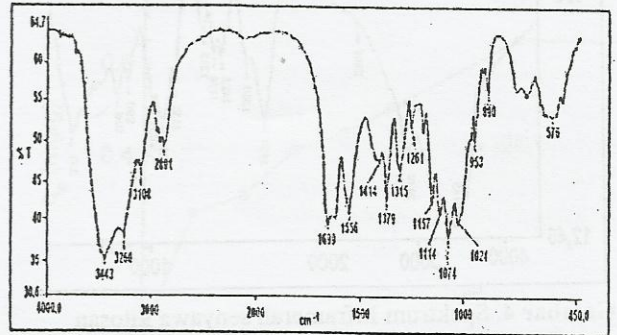
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Kitin Hasil Isolasi dari Kulit Udang Windu

Hasil isolasi kitin dari kulit udang windu yang diperoleh pada penelitian ini dianalisis dengan spektrofotometer inframerah. Spektrum yang diperoleh (Gambar 1) dibandingkan dengan spektrum kitin standar (Gambar 2) yang diperoleh dari penelitian Nasir dkk (2006).



Gambar 1. Spektrum Inframerah senyawa kitin hasil isolasi dari limbah udang windu (*Penaeus monodon*)

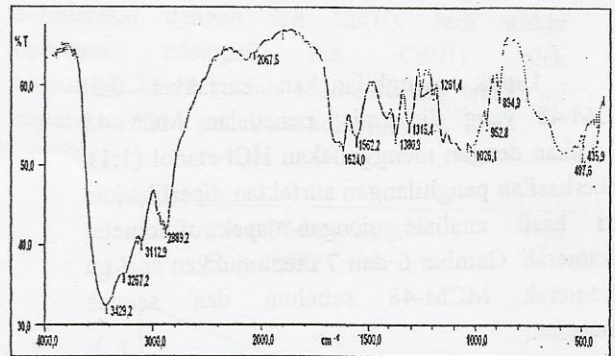


Gambar 2. Spektrum Inframerah senyawa kitin standar (Nasir dkk, 2006)

Gambar 1 dan 2 menunjukkan bahwa puncak-puncak serapan yang diperoleh dari kitin yang diisolasi hampir sama dengan puncak-puncak serapan kitin standar.

Karakterisasi Kitosan Hasil Konversi

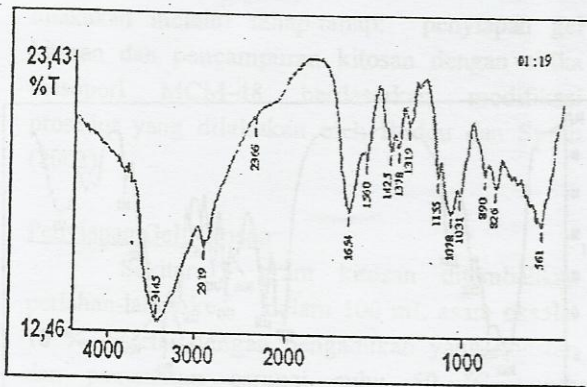
Spektrum hasil konversi kitin menjadi kitosan (Gambar 3) dibandingkan dengan spektrum kitosan standar (Gambar 4) yang diperoleh dari penelitian Nasir dkk (2006). Hasil menunjukkan bahwa spektrum kitosan hasil konversi hampir sama dengan spektrum kitosan standar.



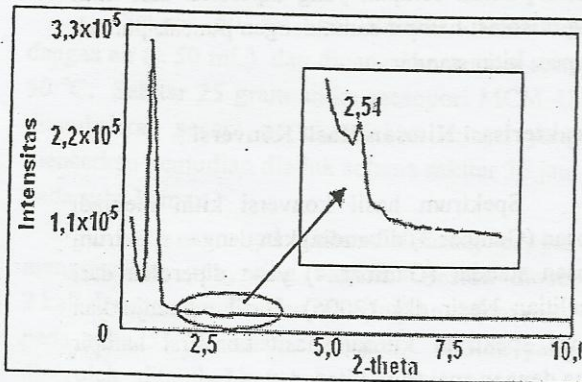
Gambar 3. Spektrum Inframerah kitosan hasil transformasi

Karakterisasi Silika-Mesopori (MCM-48)

Karakterisasi MCM-48 dilakukan dengan menggunakan XRD. Pola difraksi MCM-48 ditunjukkan pada Gambar 5. Pola difraksi sinar X MCM-48 menunjukkan adanya puncak 2 theta yang kuat pada 1,38° dan 2,54°,serta beberapa puncak dengan intensitas rendah. Pola ini merupakan pola difraksi sinar X untuk MCM-48 sebagaimana yang telah dilaporkan sebelumnya (Taba, 2001).



Gambar 4. Spektrum Inframerah senyawa kitosan standar (Nasir dkk, 2006)

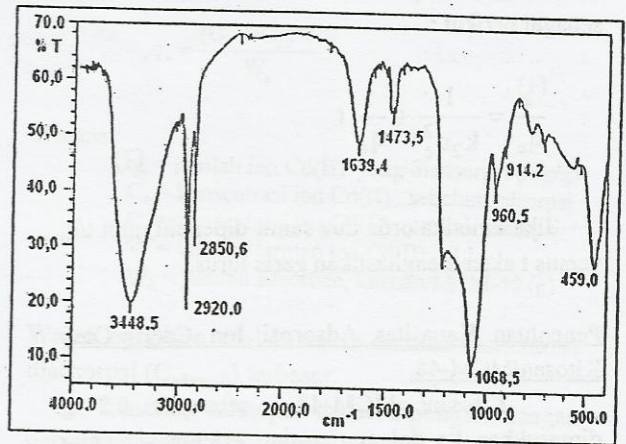


Gambar 5. Pola difraksi sinar X dari MCM-48

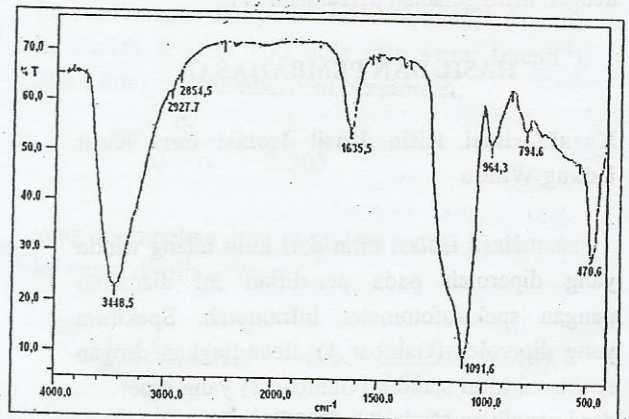
Untuk menghilangkan surfaktan dari MCM-48 yang disintesis, pencucian MCM-48 dilakukan dengan menggunakan HCl-etanol (1:1). Keberhasilan penghilangan surfaktan diperlihatkan dari hasil analisis dengan spektrofotometer inframerah. Gambar 6 dan 7 menunjukkan spektra inframerah MCM-48 sebelum dan setelah pencucian.

Dua daerah tertentu untuk molekul organik yang berasal dari surfaktan diamati pada spektrum MCM-48 sebelum pencucian; C-H ulur (antara 2800 dan 3010 cm^{-1}) dan C-H renggang (antara 1300 dan 1500 cm^{-1}). Puncak yang lebar pada 3449 cm^{-1} dan puncak pada 1639 cm^{-1} juga diamati. Puncak-puncak ini merupakan kontribusi dari gugus hidroksil dan air yang teradsorpsi secara fisika oleh MCM-48. Puncak yang kuat pada 1230 dan 1068 cm^{-1} dan puncak-puncak yang lemah pada 964 dan 794 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur Si-O dari kisi silikat. Setelah pencucian dengan HCl-etanol (1:1), intensitas C-H ulur dan C-H

renggang sangat berkurang. Hal ini menunjukkan bahwa hampir semua surfaktan telah hilang pada pencucian.



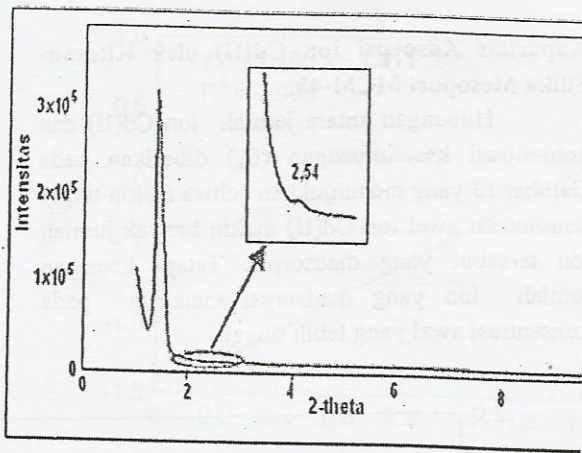
Gambar 6. Spektrum Inframerah dari MCM-48 sebelum pencucian dengan HCl-etanol



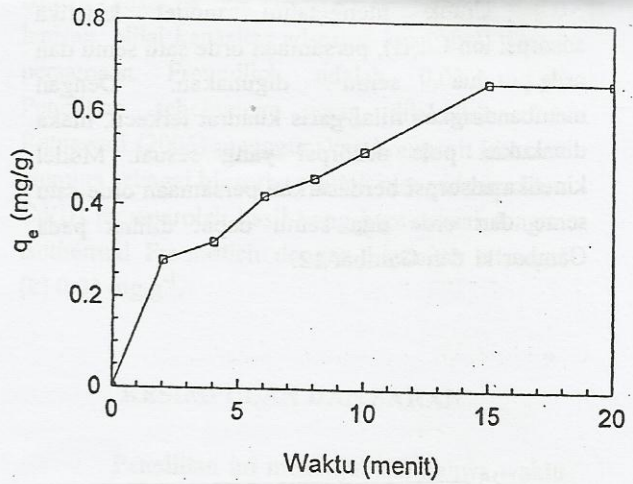
Gambar 7. Spektrum inframerah MCM-48 setelah pencucian dengan HCl-etanol

Puncak pada 1230 dan 1068 cm^{-1} bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar setelah pencucian yang menunjukkan adanya kontraksi kisi dengan hilangnya tempalte (surfaktan) seperti yang telah dilaporkan sebelumnya (Taba, 2001).

Selain dengan analisis FTIR, biosorben kitosan/MCM-48 juga dikarakterisasi dengan XRD (Gambar 8) untuk mengamati apakah terjadi perubahan struktur dari MCM-48.



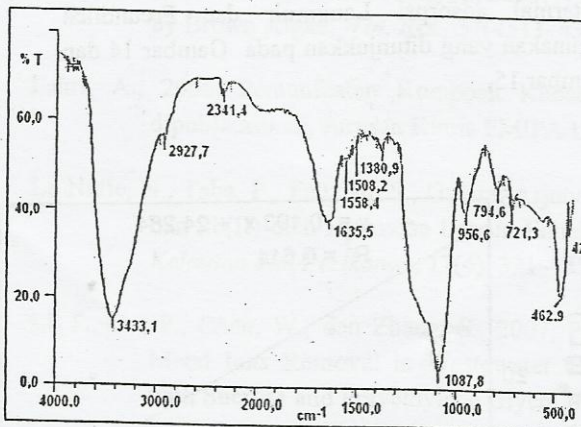
Gambar 8. Pola Difraksi Sinar X Kitosan Silika mesopori-MCM 48



Gambar 10. Grafik hubungan antara waktu adsorpsi dengan jumlah ion Cd(II) yang diadsorpsi (konsentrasi awal = 10 ppm)

Karakterisasi Kitosan-Silika Mesopori

Gambar 9 menunjukkan spektrum inframerah dari kitosan/MCM-48. Serapan pada 3429 cm^{-1} (-NH) dari kitosan dan 3449 cm^{-1} (-OH) dari MCM-48 bergabung pada 3433 cm^{-1} . Serapan pada 1088 cm^{-1} merupakan serapan untuk gugus Si-O dari MCM-48. Gugus-gugus yang khas untuk kitosan terlihat pada 1558 , 1381 dan 2928 cm^{-1} .

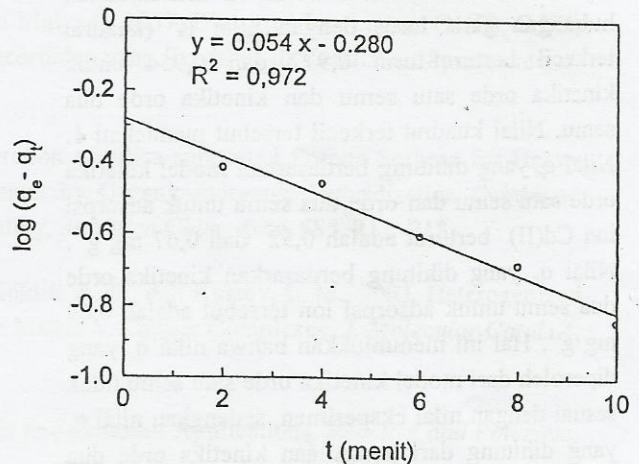


Gambar 9. Spektrum inframerah kitosan/MCM-48

Data menunjukkan bahwa adsorpsi ion Cd(II) meningkat dengan naiknya waktu pengadukan sampai tercapai kesetimbangan adsorpsi. Jumlah ion Cd(II) yang diadsorpsi setelah 2 menit adalah $0,28 \text{ mg g}^{-1}$. Jumlah ini meningkat menjadi $0,67 \text{ mg g}^{-1}$ setelah 15 menit. Tetapi setelah 15 menit jumlah yang diadsorpsi tidak berubah yang menunjukkan bahwa sisi aktif yang terdapat pada permukaan adsorben telah berinteraksi dengan ion Cd(II). Jadi waktu optimum adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48 adalah 15 menit. dan waktu ini digunakan untuk penelitian selanjutnya.

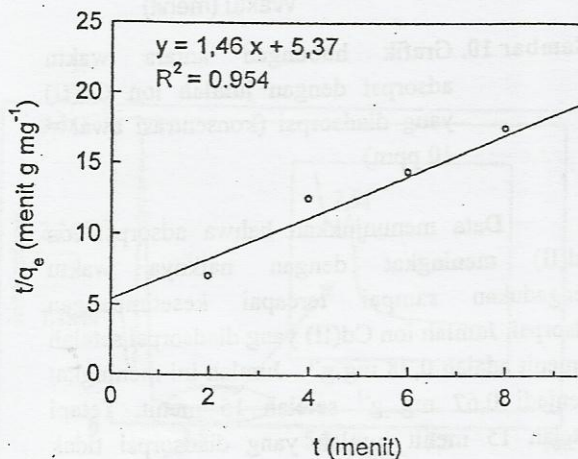
Waktu Optimum Adsorpsi Ion Cu(II) oleh Kitosan/MCM-48

Waktu optimum adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48 ditentukan dengan menghitung efektivitas adsorpsi sebagai fungsi waktu. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 11. Kinetika orde satu semu untuk adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48

Untuk mengetahui model kinetika adsorpsi ion Cd(II), persamaan orde satu semu dan orde dua semu digunakan. Dengan membandingkan nilai garis kuadrat terkecil, maka dibakukan pola adsorpsi yang sesuai. Model kinetika adsorpsi berdasarkan persamaan orde satu semu dan orde dua semu dapat dilihat pada Gambar 11 dan Gambar 12.

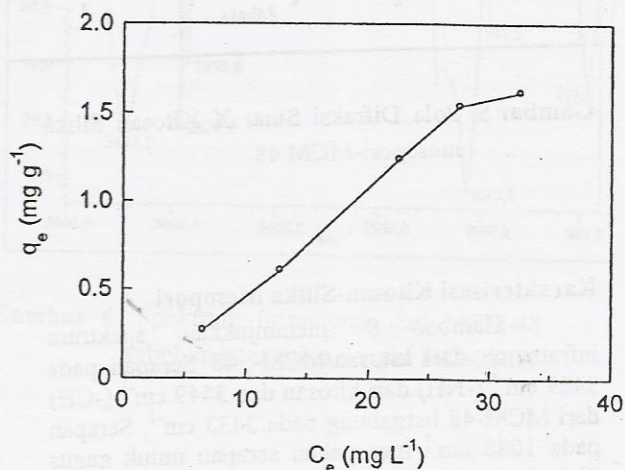


Gambar 12. Kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48.

Gambar 11 dan Gambar 12 menunjukkan hubungan garis lurus dengan nilai R² (kuadrat terkecil berturut-turut 0,972 dan 0,954 untuk kinetika orde satu semu dan kinetika orde dua semu. Nilai kuadrat terkecil tersebut mendekati 1. Nilai q_e yang dihitung berdasarkan model kinetika orde satu semu dan orde dua semu untuk adsorpsi ion Cd(II) berturut adalah 0,52 dan 0,67 mg g⁻¹. Nilai q_e yang dihitung berdasarkan kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion tersebut adalah 0,69 mg g⁻¹. Hal ini menunjukkan bahwa nilai q_e yang diperoleh dari model kinetika orde satu semu tidak sesuai dengan nilai eksperimen, sedangkan nilai q_e yang dihitung dari persamaan kinetika orde dua semu hampir sama dengan nilai q_e eksperimen. Data ini menyatakan bahwa adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48 mengikuti model kinetika orde dua semu dengan nilai tetapan laju adsorpsi (k₂) adalah 0,39 g menit⁻¹ mg⁻¹.

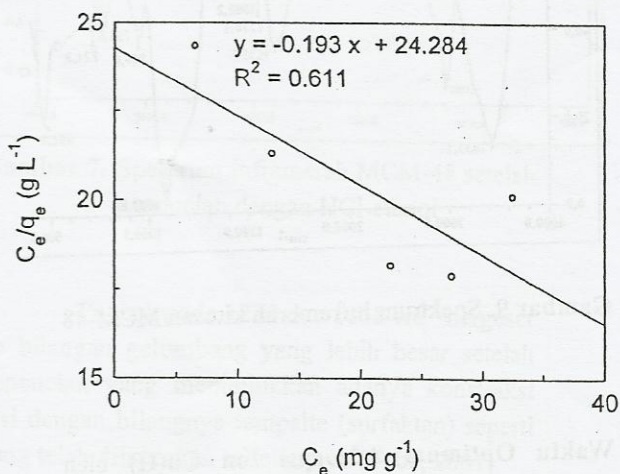
Kapasitas Adsorpsi Ion Cd(II) oleh Kitosan-Silika Mesopori MCM-48.

Hubungan antara jumlah ion Cd(II) dan konsentrasi kesetimbangan (C_e) diberikan pada Gambar 13 yang menunjukkan bahwa makin tinggi konsentrasi awal ion Cd(II) makin banyak jumlah ion tersebut yang diadsorpsi. Tetapi kenaikan jumlah ion yang diadsorpsi menurun pada konsentrasi awal yang lebih tinggi.

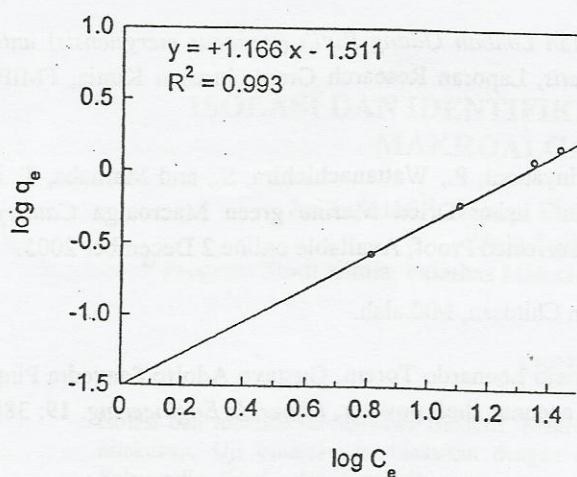


Gambar 13. Isotermal adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48

Untuk menentukan kapasitas adsorpsinya, isotermal adsorpsi Langmuir dan Freundlich digunakan yang ditunjukkan pada Gambar 14 dan Gambar 15.



Gambar 14. Kurva isotermal Langmuir untuk adsorpsi ion Cd(II) pada kitosan/MCM 48



Gambar 15. Kurva isotermal Freundlich untuk adsorpsi ion Cd(II) pada kitosan/MCM 48

Gambar 14 dan Gambar 15 menunjukkan bahwa adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan/MCM-48 memenuhi isotermal Freundlich yang menyatakan

bahwa adsorpsi zat tersebut cenderung multi lapisan. Nilai kapasitas adsorpsi ion Cd(II) sesuai persamaan Freundlich adalah $0,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Ratnawati (2006) menggunakan komposit kitosan-alumina sebagai biosorben untuk mengadsorpsi ion Cd(II) memperoleh hasil yang juga sesuai dengan isothermal Freundlich dengan kapasitas adsorpsi (k) $0,03 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

KESIMPULAN DAN SARAN

Penelitian ini menunjukkan bahwa waktu optimum adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan-silika mesopori MCM-48 adalah 40 menit. Adsorpsi ion Cd(II) oleh kitosan-silika mesopori MCM-48 mengikuti model orde dua semu dengan nilai tetapan laju (k_2) $0,39 \text{ g menit}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. Adsorpsi ion Cd (II) oleh adsorben ini lebih sesuai dengan Isoterm Freundlich dengan nilai kapasitas adsorpsi $0,03 \text{ mg g}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Boddu, V.M., dan Smith, E.D., 2003, A Composit Chitosan Biosorbent For Adsorption Of Heavy Metals From Wastewater, Presented at the 23rd Army Science Conference, Orlando, FL.
- Davis, T. A., B. Voleskya, and Mucci, A., 2003, A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae, *Wat. Res.*, 37(4311–4330).
- Fahri, A., 2006, Pemanfaatan Komposit Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat Pb, Skripsi tidak dipublikasikan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin, Makassar.
- La Nafie, N., Taba, P., Fauziah, S., Gulam, Arjuna dan Mulyadi, 2007, Biosorpsi Ion Logam Cu(II), Cd(II) dan Pb(II) oleh Biomassa Lamun *Enhalus acoroides* yang Terdapat di Kepulauan Spermonde, *J. Kelautan dan Perikanan*, 17(4), 321 – 330.
- Li, F., Du, P., Chen, W., dan Zhang, S., 2007, Preparation of silica-supported Porous Sorbent for Heavy Metal Ions Removal in Wastewater Treatment by Organic-inorganic Hybridization Combined with Sucrose and Polyethylene Glycol Inprinting, *Analitica Chim. Acta*, 585, 211 -218.
- Kucherov, A. V., Kramareva, N. V., Finashina, E. D., Köklin, A. E., dan Kustov, L. M., 2003, Heterogenized Redox Catalysts on the Basis of the Chitosan Matrix 1. Copper Complexes, *J. Molecular Catal. A*, 198, 377 – 389.
- Majeti, N. V., dan Kumar, R., 2000, A Review of Chitin and Chitosan Applications, *Reactive and Polymers*, 46, 1-27.
- Marganof, (2003), *Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmiun dan Tembaga) di Perairan.* (online), (http://rudyc.topcities.com/pps702_71034/marganof.htm), diakses 31 oktober 2006).

- Natsir, H., S. Dali dan B. Jawahir, 2006, *Pemanfaatan Limbah Udang Putih (Penaeus merguensis) untuk Produksi Senyawa Kitosan secara Enzimatis*, Laporan Research Grant, Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachichira, S., and Marhaba, T. F., Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} using Dried Marine green Macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Bioresour. Technol.*, In Press, Corrected Proof, Available online 2 December 2005.
- Permadi, W., 1998, *Produksi dan Kegunaan Chitin dan Chitosan*, Makalah.
- Pino, G. H., Luciana Maria Souza de Mesquita, Mauricio Leonardo Torem, Gustavo Adolfo Saavedra Pinto. (2006). Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*. 19: 380–387.
- Ratnawati, M., 2006, *Pemanfaatan Komposit Kitosan sebagai Adsorben Logam Berat Cu*, Skripsi tidak dipublikasikan, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Hasanuddin, Makassar.
- Rukayadi, Y., 2002, Chitin Deacetylase and its Application, *Hayati*, 9(4), 130-134.
- Ryoo, R., Joo, S. H., Kim, J. M., 1999, Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves Via Template-Mediated Structural, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 7743-7746.
- Saeed, A., and Iqbal, M., 2003, Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram Husk (*Cicer arietinum*). *Water Res.* 37, 3472–3480.
- Sağlam, A., Bektas, S., Patir, S., Genç, Ö, and Denizli, A., Novel Metal Complexing LigandL Thiazolidine Carryng Poly(hydroxyethylmethacrylate) Microbeds for removal of Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solutions, *Reactive Functional Polym.*, 47, 185 – 192.
- Sanusi M, 2004, Transformasi Kitin dari Hasil Isolasi Limbah Industri Udang Beku menjadi Kitosan, *Marina Chimica Acta*, 6(2), 28-32
- Shi, Q.-H., Tian, Y., Dong, X.-Y., Bai, S. dan Sun, Y., 2003, Chitosan-coated Silica Beads as Immobilized Metal Affinity Support for Protein Adsorption, *Biochemical Engineering Journal*, 16, 317-322
- Son, B.C., Park, K., Song, S.H., dan Yoo, Y.J., 2004, Selective Biosorption Of Mixed Heavy Metal Ions Using Polysaccharides. *Korean J.Chem.Eng*, 21, 1168-1172.
- Steenkamp, G.C., Neomagus, H.W.J.P., Krieg, H.M. dan Keizer, K., 2001, Centrifugal Casting of Ceramic Membrane Tubes and the Coating with Chitosan, *Separation and Purification Technology*, 25, 407-413
- Taba, P., 2001, *Mesoporous Solids as Adsorbent*, PhD Thesis, The University of New South Wales : Australia.
- Wang, X-S., and Qin, Y, 2005, Equilibrium Sorption Isotherms of Cu^{2+} on Rice Bran, *Process Biochem.*, 40, 677 – 680.
- Yang, J. and Volesky, B., 1999, Biosorption of Uranium On Sargassum Biomass *Wat. Res.* Vol. 33(15), 3357-3363