

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Cocodust*

Pohon kelapa, *Cocos nucifera* tergolong *plantae* orde *Arecales* dalam famili *Aceceaceae* (*Palm family*), dan genus *Cocos*. *Cocodust* adalah serbuk dari sabut kelapa, bahan lembut yang jatuh dari kulit buah kelapa (*Cocos nucifera* L) saat itu robek selama pengolahan sabut. Serat kelapa digunakan untuk pembuatan tali, karpet, tikar, dan produk lainnya. Debu sabut kelapa (*cocodust*) memiliki hara yang rendah, hal ini disebabkan bahan tetap tersedia sebagai limbah produk tetapi tidak ada nilai industri sehingga biasanya dibakar atau dibuang tanpa kontrol (Vidhana and Somasiri, 1997). Namun di negara-negara maju, *cocodust* dikompresi menjadi batu bata atau bal dibungkus dan dikirim untuk dijual (Evans *et al.*, 1996). *Cocodust* digunakan untuk persiapan media tanam bersih untuk budidaya beberapa tanaman hias atau tanaman (Reynolds, 1974).



Gambar 1. *Cocodust* yang diperoleh dari sabut kelapa

Beberapa properti dan komposisi bahan lignoselulosa ini telah didokumentasikan dalam literatur (Tejano, 1985; Joseph and Sarma, 1997; Abad *et al.*, 2002). *Cocodust* meliputi selulosa, hemiselulosa, dan ekstraktif seperti pektin dan tanin. Senyawa-senyawa ini membuat *cocodust* berguna sebagai adsorben atau penukar ion alami karena didalamnya terdapat gugus hidroksil dan kelompok karboksil. Lignoselulosa merupakan bahan terbesar produk sampingan pertanian, telah digunakan sebagai biosorben atau penukar ion untuk menghilangkan kation/anion dari larutan, seperti tongkol jagung, ampas tebu, kulit kacang, pisang empulur, dan kulit jeruk (Randall *et al.*, 1994; Low *et al.*, 1995; Igwe and Abia, 2003; Krishnani *et al.*, 2004; Perez - Marin, 2007).

Cocodust telah dilakukan uji menggunakan metode standar meliputi kelembaban, abu, lignin, selulosa, pH, kapasitas tukar kation, derajat pembengkakan dan kelarutan dalam beberapa pelarut seperti Tabel 1. Kadar air dan kapasitas penukar kation (CEC) ditentukan dengan menggunakan metode standar Tanigami (Tanigami *et al.*, 2007). Kadar abu ditentukan menurut dengan metode standar Asosiasi Official Analytical Chemistry (AOAC, 1975) sedangkan tingkat penyerapan air dan kelarutan ditentukan dengan menggunakan prosedur penukar kation dari Vasudevan and Sarma (1979). Kehadiran lignin dan selulosa dalam *cocodust* ditentukan dengan menggunakan solusi *phloroglucinol* dan Metode Hierberman - Storch (Browning, 1990). Lignin dan selulosa yang tinggi dengan kadar abu yang rendah adalah karakteristik dari produk samping *cocodust* umumnya disebut sebagai bahan lignoselulosa. Temuan ini sesuai dengan studi sebelumnya pada *cocodust* (Tejano *et al.*, 1979; Festin and Jose, 1985; Abad *et al.*, 2002; Carrijo *et al.*, 2002).

Tabel 1. Karakterisasi *Cocodust*

Pengujian	% Massa dalam <i>Cocodust</i>
Kelembaban	25,5
Abu	9,0
Ekstrak air	28,2
Ekstrak asam (HCl)	41,3
Perendaman dalam H ₂ O	
1 jam	65,7
5 jam	70,8
10 jam	77,7
24 jam	85,7
Perendaman dalam Aseton	0,9
Perendaman dalam HCl	3,2
pH <i>cocodust</i> dalam H ₂ O	6,4
Selulosa	35,9
Lignin	53,5
Larut dalam alkali (1% larutan NaOH)	27,5
Larut dalam alkali (18% larutan)	41,3
Kapasitas Penukar Kation (mmol g ⁻¹)	2,3

Sumber: Israel *et al.* 2011

Lignin dan selulosa dalam *cocodust* lebih tinggi dibandingkan dengan produk samping pertanian lainnya, seperti pada tongkol jagung, jerami padi, ampas tebu, dan tangkai kapas. Selulosa pada masing-masing, jerami padi adalah 37,2; ampas tebu 46,2; kapas tangkai 42,8 %, sedangkan kadar lignin masing-masing adalah 12,2; 20,2; dan 27,3 % (Nada *et al.*, 2002) .

Lignin dan selulosa merupakan biopolimer yang mengandung gugus-gugus hidroksil fenolik, karboksilat, amino, kelompok sulfat yang dapat menghilangkan logam ion berat dan kontaminasi lainnya dari air limbah/limbah (Tan *et al.*, 1993; Veglio and Beolchini, 1997; Gaballah *et al.*, 1997).

Kadar abu *cocodust* adalah 9,0 % yang relatif sama dengan nilai yang dilaporkan dari penelitian 6,0-8,3 % (Tejano *et al.*, 1985; Festin and Jose, 1989). Kadar abu yang rendah dari *cocodust* menunjukkan bahwa ekstraktif rendah dengan sedikit atau tanpa lilin dan resin bila dibandingkan dengan lignoselulosa non kayu lainnya bahan seperti batang pisang (*Musa paradisiaca*) dari 55,80 %. Produk samping pertanian memiliki daya penukar ion kecil jika dalam bentuk yang tidak dimodifikasi (Anirudhan and Unnithan, 2007). Tingkat penyerapan *cocodust* dalam air adalah dalam kisaran 65-85 % selama 24 jam dan tergantung pada kontak waktu dengan pelarut. Tingkat penyerapan melihat keadaan dasar *cocodust* sebagai penukar ion menunjukkan kecenderungan yang sama dalam kisaran 100-200% (Vasudevan and Sarma, 1979). Tingkat penyerapan adsorben/resin merupakan syarat penting digunakan sebagai penukar ion (Tanigami *et al.*, 2007). Abad *et al.* (2002) melaporkan kisaran pH 5,2-6,3 dan kapasitas pertukaran 3,17-6,98 mmol g⁻¹ dari 13 sumber sampel *cocodust* yang berbeda. Besarnya kapasitas penukar kation adalah ukuran kuantitas ion yang ditukar, hal ini tergantung pada jumlah kelompok aktif per satuan berat dari resin. Semakin tinggi jumlah ion tukar yang semakin besar nilai kapasitas tukar, sifat di atas *cocodust* bersama dengan porositas dan kapiler tinggi alam menunjukkan potensinya sebagai bahan yang berguna untuk adsorben atau reaksi pertukaran ion. Pelarut terbaik untuk ekstraksi *cocodust* ditemukan oleh Israel *et al.* (2011) dengan perbandingan aseton dan air (70:30) seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hubungan ekstraksi 1 g *Cocodust* dalam air

Volume air (mL)	Ukuran Partikel(μm)	Massa (g)		(%)	
		Residu	Ekstrak	Residu	Ekstrak
100	63	0,788 $\pm$ 0,12	0,110 $\pm$ 0,01	77,80	11,00
	75	0,752 $\pm$ 0,04	0,080 $\pm$ 0,04	75,20	8,00
	150	0,830 $\pm$ 0,05	0,131 $\pm$ 0,05	83,00	13,10
	212	0,799 $\pm$ 0,02	0,165 $\pm$ 0,02	79,90	16,50
	300	0,762 $\pm$ 0,01	0,148 $\pm$ 0,01	76,20	14,80
	425	0,901 $\pm$ 0,01	0,043 $\pm$ 0,01	90,10	4,30
	600	0,816 $\pm$ 0,03	0,137 $\pm$ 0,01	81,60	13,70
	850	0,981 $\pm$ 0,02	0,107 $\pm$ 0,02	98,10	10,70
200	63	0,750 $\pm$ 0,01	0,180 $\pm$ 0,01	75,00	18,00
	75	0,791 $\pm$ 0,02	0,190 $\pm$ 0,02	79,10	19,00
	150	0,765 $\pm$ 0,05	0,196 $\pm$ 0,05	76,50	19,60
	212	0,755 $\pm$ 0,02	0,183 $\pm$ 0,02	75,50	18,30
	300	0,746 $\pm$ 0,01	0,185 $\pm$ 0,01	74,60	18,50
	425	0,780 $\pm$ 0,01	0,131 $\pm$ 0,01	78,00	13,10
	600	0,831 $\pm$ 0,03	0,151 $\pm$ 0,01	83,10	15,10
	850	0,762 $\pm$ 0,02	0,148 $\pm$ 0,02	76,20	14,80
400	63	0,725 $\pm$ 0,01	0,270 $\pm$ 0,02	72,50	27,00
	75	0,770 $\pm$ 0,02	0,211 $\pm$ 0,02	77,00	22,10
	150	0,850 $\pm$ 0,02	0,119 $\pm$ 0,02	85,00	11,90
	212	0,740 $\pm$ 0,02	0,211 $\pm$ 0,01	74,00	21,10
	300	0,698 $\pm$ 0,15	0,201 $\pm$ 0,02	69,80	20,10
	425	0,806 $\pm$ 0,01	0,178 $\pm$ 0,01	80,05	17,80
	600	0,753 $\pm$ 0,03	0,193 $\pm$ 0,01	75,30	19,30
	850	0,807 $\pm$ 0,02	0,121 $\pm$ 0,02	80,70	12,10

Sumber : Israel *et al.*, 2011.

2.1.1 Lignin

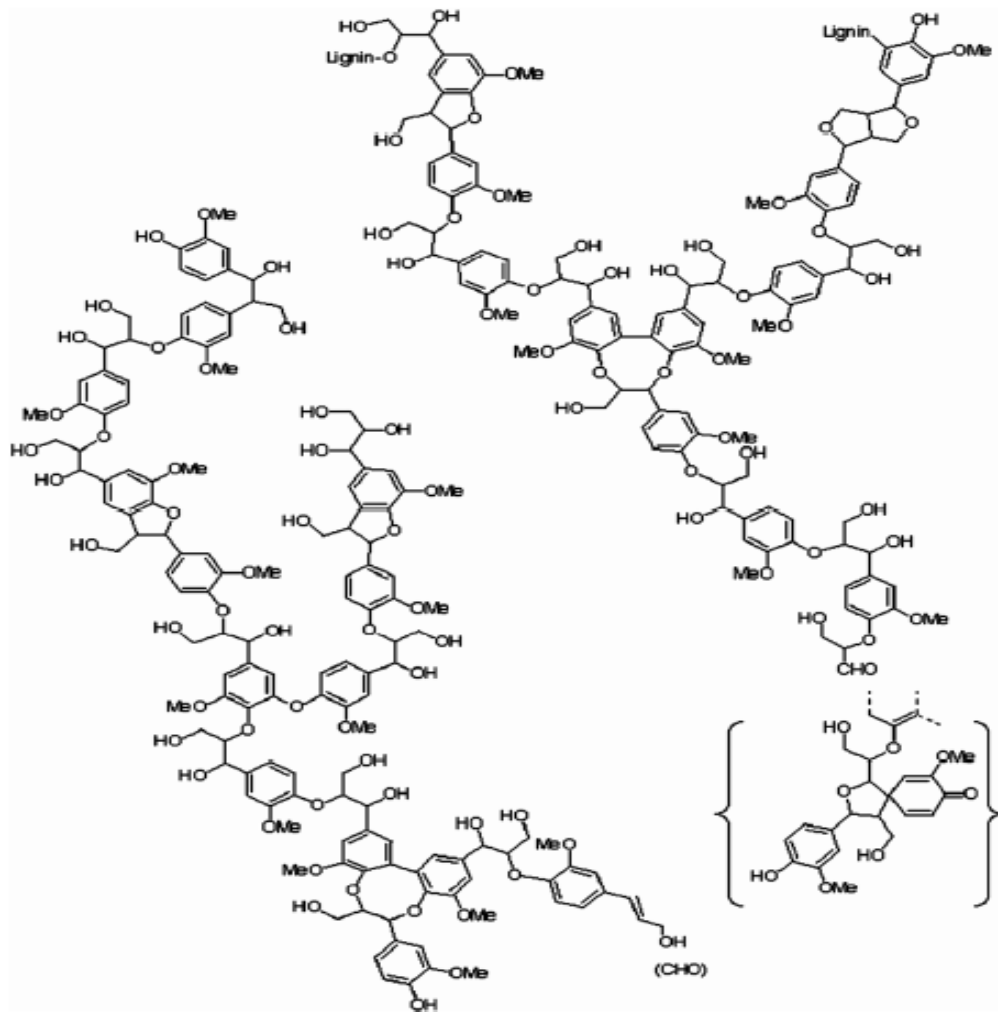
Lignin merupakan polimer kompleks alkohol aromatik yang dikenal sebagai monolignols. Hal ini paling sering berasal dari kayu dan merupakan bagian integral dari sekunder dinding sel dari tanaman dan beberapa ganggang. Istilah ini diperkenalkan pada tahun 1819 oleh de Candolle dan berasal dari kata Latin *lignum*, yang berarti kayu. Ini adalah salah satu yang paling berlimpah polimer

organik pada Bumi, hanya dilampaui oleh selulosa, menggunakan 30% dari nonfosilkarbon organik, dan merupakan dari seperempat hingga sepertiga dari massa kayu kering. Sebagai biopolimer, lignin sangat heterogenitas dan sedikit struktur primer (Gambar 2). Fungsinya yang paling sering dicatat adalah dukungan melalui penguatan kayu (xilem sel) di pohon. Kayu tersusun dari komponen kimia yang paling utama adalah karbohidrat dan lignin yang dapat terbentuk sebagai hubungan struktur monomer. Lignin digambarkan sebagai gabungan acak tiga dimensi dari monomer fenilpropana. Polimerisasi Lignin diawali dengan oksidasi kelompok hidroksida fenol dari fenilpropana. Keberadaan asetat dari lignin diuji menggunakan $^1\text{H-NMR}$ dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Signal $^1\text{H-NMR}$ struktur asetat pada lignin dari pohon pinus

δ^b , ppm	Keberadaan
2,04	Asetat alifatik
2,31	Asetat aromatik
2,58	Proton benzil pada struktur β - β secoisolariciresinol, proton bensil pada 3-aril-1-unit propanol
3,82	Proton pada grup metoksi
4,21	H_γ pada beberapa struktur
4,70	H_α pada struktur β - β
5,34	H_α pada β -5 struktur (H_α pada p-benzil eter non siklik, H_β pada 2-paraoksipropiofenon.
5,96	H_α pada β -O-4struktur (H_α pada struktur β -1; H_β pada kelompok sinamilalkohol
6,62	Proton pada aromatik
6,91	Proton pada aromatik
7,26	Pelarut kloroform
7,42	Proton aromatik pada unit benzaldehid

Sumber: El Mansouri *et al.* 2011.

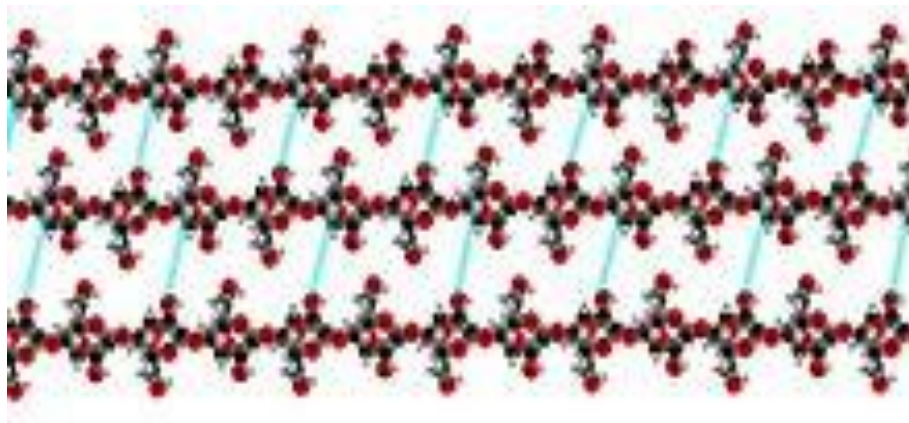


Gambar 2. Struktur Polimer Lignin (Sarkanenand Ludwig, 1971)

2.1.2 Selulosa

Selulosa merupakan senyawa organik dengan rumus $(C_6H_{10}O_5)_n$, sebuah polisakarida terdiri dari rantai linear dari beberapa ratus hingga lebih dari sepuluh ribu β (1 $\rightarrow$ 4) terkait D-glukosa unit. Selulosa tidak memiliki rasa, tidak berbau merupakan hidrofilik dengan sudut kontak dari 20-30, tidak larut dalam air dan sebagian besar organik pelarut adalah kiral dan *biodegradable*. Hal ini dapat dipecah menjadi unit-unit kimia glukosa dengan memperlakukannya dengan asam pekat pada suhu tinggi.

Selulosa adalah polimer rantai lurus tidak seperti pati, ada melingkar atau percabangan terjadi, dan molekul mengadopsi batang seperti konformasi diperpanjang dan agak kaku, dibantu oleh konformasi khatulistiwa dari residu glukosa. Beberapa gugus hidroksil pada glukosa dari satu rantai bentuk ikatan hidrogen dengan atom oksigen yang sama atau pada rantai tetangga, memegang rantai tegas bersama-sama dan membentuk *mikrofibril* dengan kekuatantarik tinggi. Hal ini memberi kekuatan pada dinding sel, *mikrofibril* selulosa menyatu ke dalam *matriks* polisakarida(Gambar 3).



Gambar 3. Rantai Selulosa (Sumber: Wikipedia, 2014)

Banyak sifat selulosa tergantung pada panjang rantai atau derajat polimerisasi, jumlah unit glukosa yang membentuk satu molekul polimer. Selulosa dari pulp kayu memiliki panjang rantai khas antara 300 dan 1.700 unit. Kapas dan serat tanaman lainnya serta selulosa bakteri memiliki panjang rantai mulai dari 800 sampai 10.000 unit molekul dengan panjang rantai yang sangat kecil yang dihasilkan dari pemecahan selulosa dikenal sebagai *cellodextrins*, berbeda dengan rantai panjang selulosa, *cellodextrins* biasanya larut dalam air dan pelarut organik.

Tanaman mengandung selulosa biasanya ditemukan dalam campuran dengan hemiselulosa, lignin, pektin, dan zat lainnya, sedangkan selulosa bakterial cukup murni, memiliki kandungan air yang lebih tinggi dan kekuatan tarik tinggi karena panjang rantai yang lebih tinggi.

2.2 Immobilisasi Biomassa Pada Matriks Silika dari TEOS

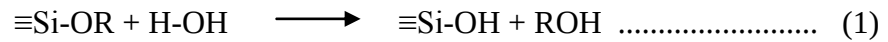
Tetraetilortosilikat adalah senyawa kimia dengan rumus $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Sering disingkat TEOS, molekul ini terdiri dari empat kelompok etil melekat pada ion SiO^{4-} yang disebut ortosilikat. Sebagai ion dalam larutan, ortosilikat tidak ada. TEOS dapat dianggap sebagai etilester dari asam orthosilik, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ini adalah prototipe alkoksida (Gambar 4).

Polisilikat dapat dibuat dari TEOS yang direaksikan dengan suatu asam. Reaksinya akan menghasilkan asam monosilikat, yang selanjutnya mengalami polimerisasi membentuk gel polisilikat (Hennisch, 1988). Proses ini disebut juga dengan proses sol gel.

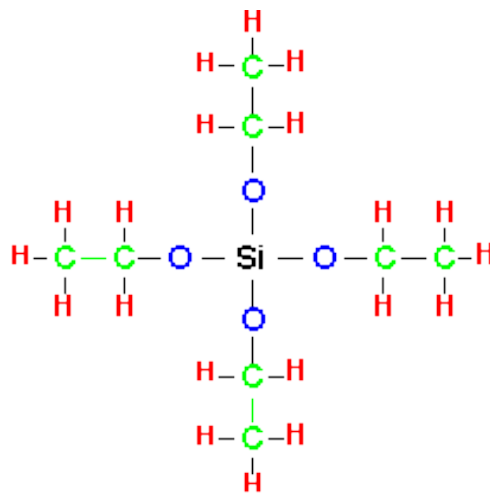
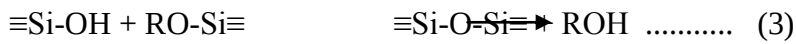
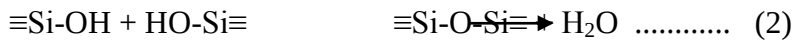
Pada proses solgel, *tetrametilortosilikat* (TMOS) dan TEOS sebagai penyedia senyawa silikon alkoksida. TEOS akan terhidrolisis dengan penambahan sejumlah tertentu air atau pelarut organik seperti metanol atau etanol, membentuk gugus silanol Si-OH sebagai intermediat (Persamaan 1). Gugus silanol ini kemudian terkondensasi membentuk gugus siloksan Si-O-Si (Persamaan 2). Reaksi hidrolisis dan kondensasi ini terus berlanjut hingga viskositas larutan meningkat dan membentuk gel ditunjukkan pada Persamaan 3 (Brinker and Scherer, 1990).

Reaksi pada proses sol-gel dapat dilihat pada persamaan berikut:

Hidrolisis



Polikondensasi



Gambar 4. Struktur TEOS (Brinker and Scherer, 1990).

Penggunaan proses solgel untuk sintesis beberapa bahan hibrida anorganik-organik telah banyak dilakukan diantaranya yaitu dengan metode pembuatan hibrida silika terutama proses solgel untuk tujuan adsorpsi (Terrada *et al.*, 1983).

Mekanisme reaksi pembentukan hibrida aminosilika melalui proses sol gel yang paling mungkin terjadi adalah penyerangan atom O pada spesies anion silikat terhadap atom Si pada senyawa 3-APTMS (aminopropiltrimetoksisilan). Reaksi hidrolisis berlangsung dalam suasana asam, atom N dari gugus $-\text{NH}_2$ akan mengikat ion H^+ membentuk spesies $-\text{NH}_3^+$. Selain itu pada suasana basa akan menyebabkan kenaikan aktifitas anion silikat ($\equiv\text{SiO}^-$) yang bermuatan negatif

terhadap atom Si yang relatif lebih bersifat elektropositif pada senyawa 3-APTMS sehingga anion silikat mempunyai kecenderungan untuk menyerang atom Si pada senyawa 3-APTMS (Buhani *dkk.*, 2010). Pada penelitian yang akan dilakukan, memodifikasi *cocodust* menggunakan matriks silika untuk mengkaji proses adsorpsi pada ion Cd(II) dan Pb(II) dalam larutan.

2.3 Karakterisasi Material

2.3.1 Spektrofotometer IR

Spektrofotometer IR merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75-1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000-10 cm^{-1} . Aplikasi spektrofotometri ini digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Identifikasi senyawa organik, menghasilkan spektrum sangat spesifik. Spektrofotometri IR dilakukan untuk menentukan gugus fungsi suatu sampel.

Spektrofotometer IR adalah spektrofotometer yang memanfaatkan sinar IR dekat, yakni sinar yang berada pada jangkauan panjang gelombang 2,5-25 μm atau jangkauan frekuensi 400-4000 cm^{-1} . Sinar ini muncul akibat vibrasi atom-atom pada posisi kesetimbangan dalam molekul dan kombinasi vibrasi dengan rotasi menghasilkan spektrum vibrasi-rotasi (Khopkar, 2001).



Gambar 5. Spektrofotometer IR

Tabel 4. Serapan IR *lignoselulosamurni*

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
3600-3100	OH ulur
2970-2860	CH ulur dari CH_2 dan CH_3
1765-1700	C=O ulur dari asetil atau asam karboksil
1634	C=O ulur dengan cincin aromatik
1620-1595	C=C ulur pada cincin aromatik (lignin)
1512	C=C ulur pada cincin aromatik (lignin)
1429	CH_2 tekuk
1376	C-H penyusunan ulang
1335	OH pada tekuk ulang
1250	C-O ulur pada eter
1166	C-O-C antisimetri ulur
1062	C-O simetri ulur pada alkohol primer
904	β -Glukosida antara unit gula
900-700	C-H hidrogen aromatik (lignin)
700-400	C-C ulur (lignin)

Sumber: Nascimento *et al.* (2012)

Spektrum IR suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran (*vibration*) atau osilasi (*oscillation*). Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom

yang terikat itu. Jadi molekul ini berada pada keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibrational state*); energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan, bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berlainan. Dengan demikian spektrometri IR dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul. Beberapa gugus fungsi pada lignin yang tercatat menggunakan spektrofotometer IR ditunjukkan pada Tabel 4.

2.3.2 Spektrofotometer SEM-EDS

Untuk melakukan karakterisasi material yang heterogen pada permukaan bahan pada skala mikrometer atau bahkan submikrometer serta menentukan komposisi unsur sampel secara kualitatif maupun kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan satu perangkat alat SEM-EDS. Pada SEM dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan (Goldstein, 1981).



Gambar 6. Spektrofotometer SEM-EDS

Prinsip kerja SEM, dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen tersebut dan perlakuan pemanasan, sehingga dihasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda yang mengatur intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari tabung sinar katoda dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta lebih banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya dicatat sebagai suatu foto.

Adapun langkah-langkah dalam uji SEM-EDS sebagai berikut:

1. Sampel yang akan dianalisis disiapkan dan direkatkan pada spesimenholder (*dolite, double sticy tape*)
2. Sampel yang telah dipasang pada holder kemudian dibersihkan dengan *hand blower*.
3. Sampel dimasukkandalam mesin *couting* untuk diberi lapisan tipis yang berupa *gold-poladium* selama 4 menit sehingga menghasilkan lapisan dengan ketebalan 200-400Å.
4. Sampel dimasukkan ke dalam *specimen chamber*.
5. Pengamatan dan pengambilan gambar pada layer SEM-EDS dengan mengatur pembesaran yang diinginkan.

6. Penentuan spot untuk analisis pada layer SEM-EDS.
7. Pemotretan gambar SEM-EDS.

2.3.3 Spektrofotometer SSA

Dalam proses adsorpsi, keberhasilan pembuatan adsorben tercetak ion dapat dilihat menggunakan SSA. Adsorben yang telah tercetak ion diharapkan mengandung konsentrasi ion logam yang kecil. SSA juga dapat digunakan untuk mengetahui kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi.

Pada prinsipnya metode analisis SSA mempunyai dua aspek, yaitu aspek kualitatif yang ditunjukkan oleh adanya serapan atom yang spesifik panjang gelombang tertentu dan aspek kuantitatif didasarkan pada hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa banyaknya sinar yang diserap sebanding dengan banyaknya atom yang ada dalam nyala atomisasi. Pengamatan banyaknya sinar dibandingkan dengan intensitas radiasi sebelum diserap dengan intensitas radiasi setelah diserap oleh atom-atom pada tingkat energi dasar.

Metode analisis dengan SSA didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan ditingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah sangat khas.



Gambar 7. Spektrofotometer serapan atom (SSA)

Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional emisi tergantung pada sumber eksitasi, bila eksitasi dilakukan secara termal maka akan tergantung pada temperatur sumber (Khopkar, 2001).

Ada 5 komponen dasar instrumen SSA adalah sebagai berikut :

1. Sumber sinar, berfungsi untuk mengemisikan spektrum spesifik untuk analit yang akan diukur.
2. Sel sampel, sebagai wadah analit yang akan diukur dengan emisi dari sumber sinar.
3. Monokromator, untuk memonokromatisasikan cahaya dari nyala pembakar.
4. Detektor, biasanya digunakan *photomultiplier tube* yang berfungsi untuk mengubah energi sinar menjadi energi listrik.
5. Rekorder, merupakan sistem pembacaan data dari instrumen elektronik (Skoog *et al.*, 2000).

2.4 Adsorpsi

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Adsorpsi menyangkut akumulasi atau pemutusan substansi adsorbat pada adsorben dan pada hal ini dapat terjadi pada antar muka dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat.

Adsorpsi merupakan proses Bergeraknya suatu komponen dari suatu fasa menuju permukaan fasa yang lain sehingga terjadi perubahan konsentrasi pada permukaan. Pada proses adsorpsi, adsorben merupakan zat yang mempunyai sifat mengikat molekul pada permukaannya. Sifat ini menonjol pada permukaan berpori (Dewi, 2006).

Adsorpsi merupakan proses akumulasi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan. Gaya tarik-menarik dari suatu padatan dibedakan menjadi dua jenis gaya, yaitu gaya fisika dan gaya kimia yang masing-masing menghasilkan adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*) (Oscik, 1982).

Adsorpsi fisika adalah proses interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya Van der Waals, sedangkan adsorpsi kimia terjadi jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Dalam proses adsorpsi melibatkan berbagai macam gaya yakni gaya Van der Waals, gaya elektrostatis, ikatan hidrogen serta ikatan

kovalen. Untuk mengatasi masalah yang ditimbulkan oleh ion-ion logam terlarut terutama yang banyak berasal dari limbah industri dengan konsentrasi yang cukup tinggi, perlu dilakukan upaya untuk mengurangi kerugian yang muncul dengan cara meminimalkan kadar ion logam terlarut dalam limbah sebelum dilepaskan ke lingkungan. Salah satu upaya untuk menurunkan pencemaran ion logam berat adalah melalui metode adsorpsi (Alloway and Ayres, 1997).

Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi

Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain (Sawyer and McCarty, 1987):

1. Sifat dan jenis adsorben

Sifat adsorben, seperti kemurnian adsorben dan luas permukaannya. Kemurnian adsorben dapat ditingkatkan melalui proses aktivasi. Makin besar luas permukaan, makin besar pula adsorpsi yang terjadi. Kemampuan adsorben untuk terikat pada adsorbat sangat bergantung pada jenis adsorben dan adsorbat yang bereaksi. Jenis adsorben menyangkut ciri khas dari suatu adsorben untuk menyerap adsorbat, apabila adsorbennya berupa tanah, mineral yang terkandung dalam tanah tersebut yang menentukan proses adsorpsi (Kusuma, 2002).

2. Temperatur

Reaksi yang terjadi pada adsorpsi biasanya eksotermis, oleh karena itu adsorpsi akan besar jika terjadi pada suhu rendah.

3. Sifat adsorbat

Jumlah yang teradsorpsi tergantung pada kelarutannya dalam pelarut. Kenaikan kelarutan menunjukkan ikatan yang kuat antara zat terlarut dengan pelarut dan aksi yang sebaliknya terhadap adsorpsi oleh adsorben. Besarnya kelarutan, maka ikatan antara zat terlarut dengan pelarut makin kuat sehingga adsorpsi akan makin kecil karena sebelum adsorpsi terjadi diperlukan energi yang besar untuk memecah ikatan zat terlarut dengan pelarut.

4. pH larutan

Pada umumnya adsorpsi bertambah pada kisaran pH dimana suatu senyawa bermuatan netral, karena senyawa yang tidak terionisasi akan lebih mudah diserap dari pada senyawa yang terionisasi.

5. Waktu kontak

Waktu kontak yang cukup diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi, jika fase cair yang berisi adsorben diam maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat, oleh karena itu diperlukan pengocokan untuk mempercepat proses adsorpsi.

6. Konsentrasi adsorbat

Pada umumnya akan meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding langsung. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan.

Adapun interaksi antara ion logam (adsorbat) dengan adsorben pada proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor:

a. Sifat logam dan ligan

Sifat ion logam yakni: (1) ukuran ion logam, makin kecil ukuran ion logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, (2) polarisabilitas ion logam, makin tinggi polarisabilitas ion logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, dan (3) energi ionisasi, makin tinggi energi ionisasi suatu logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil.

Sifat ligan yakni: (1) kebiasaan, makin kuat basa Lewis suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk, (2) polarisabilitas dan momen dipol, makin tinggi polaritas dan polarisabilitas suatu ligan makin stabil kompleks yang terbentuk, dan (3) faktor sterik, tingginya rintangan sterik yang dimiliki oleh ligan akan menurunkan stabilitas kompleks (Miessler and Tarr, 2013).

b. Pengaruh pH sistem

Selain dari faktor interaksi ion logam dalam logam, pelarut, pH sistem juga berpengaruh dalam proses adsorpsi. Pada kondisi pH tinggi maka silika gel akan bermuatan netto negatif (kondisi larutan basa), sedangkan pada pH rendah (kondisi larutan asam) akan bermuatan netto positif sampai netral. Pada pH rendah, permukaan ligan cenderung terprotonasi sehingga kation logam juga berkompetisi dengan H^+ untuk terikat pada ligan permukaan. Pada pH tinggi, dimana jumlah ion OH^- besar menyebabkan ligan permukaan cenderung terdeprotonasi sehingga pada

saat yang sama terjadi kompetisi antara ligan permukaan dengan ion OH^- untuk berikatan dengan kation logam (Stum and Morgan, 1996).

c. Pelarut

Proses adsorpsi dapat ditinjau melalui sifat kepolaran baik dari adsorben, komponen terlarut maupun pelarutnya. Pada adsorpsi padat cair, mekanisme adsorpsi bergantung pada gaya interaksi antara molekul dari komponen larutan dengan lapisan permukaan adsorben dengan pori-porinya. Pelarut dapat ikut teradsorpsi atau sebaliknya dapat mendorong proses adsorpsi. Di dalam pelarut air umumnya zat-zat yang hidrofob dari larutan encer atau cenderung teradsorpsi lebih banyak pada adsorben dibanding zat hidrofil (Oscik, 1982).

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi dan rasi distribusinya pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben hibrida amino silika dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_0 - C_e)V/W \quad \dots\dots\dots (4)$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg g^{-1}), C_0 dan C_e menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol L^{-1}), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L) (Buhani, dkk., 2012).

2.5 Parameter Adsorpsi

2.5.1 Kinetika Adsorpsi

Penelitian mengenai kinetika kimia pada limbah sangat diperlukan sebagai pembuktian bahwa reaksi telah berlangsung sampai pada mekanisme reaksinya. Sangat penting memprediksi laju reaksi penyerapan. Proses adsorpsi biasanya diketahui dari tiga proses transportasi difusi; 1) dari larutan ke sekitar adsorbent, 2) dari sekitar adsorbent ke permukaan adsorbent, 3) dari permukaan ke bagian internal diikuti oleh ikatan ion logam terhadap bagian aktifnya. Analisa kinetika diperlukan untuk menguji proses mekanisme adsorpsi.

2.5.1.1 Pseudo Orde Satu

Persamaan pseudo orde satu

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e^2 k_2 t} \quad \dots \dots \dots (7)$$

2.5.1.2 Pseudo Orde Dua

Persamaan pseudo orde dua

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Dengan q_e adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg g^{-1}) pada waktu keseimbangan, q_t adalah ion jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu t (menit), k_1 dan k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1 dan orde 2 (menit^{-1}).

2.5.2 Isoterm Adsorpsi Logam

Perubahan konsentrasi adsorbat oleh proses adsorpsi sesuai dengan mekanisme adsorpsinya dapat dipelajari melalui penentuan isoterm adsorpsi yang sesuai. Isoterm Langmuir dan Freundlich adalah dua diantara isoterm-isoterm adsorpsi yang dipelajari.

2.5.2.1 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Meskipun terminologi adsorpsi pertama kali diperkenalkan oleh Kayser (1853-1940), penemu teori adsorpsi adalah Irving Langmuir (1881-1957), Nobel Laureate in Chemistry (1932). Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu :

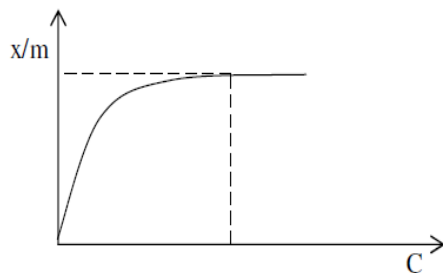
- (1) Adsorben mempunyai permukaan yang homogen dan hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat untuk setiap molekul adsorbennya. Tidak ada interaksi antara molekul-molekul yang terserap.
- (2) Hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi maksimum.
- (3) Semua proses adsorpsi dilakukan dengan mekanisme yang sama

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak

teradsorpsi. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{(x/m)_{\text{mak}} k} + \frac{1}{(x/m)_{\text{mak}}} C \quad \dots\dots\dots (10)$$

C merupakan konsentrasi adsorbat dalam larutan, x/m adalah konsentrasi adsorbat yang terjerap per gram adsorben, k adalah konstanta yang berhubungan dengan afinitas adsorpsi dan x/m adalah kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben. Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dapat disajikan seperti pada Gambar 8.



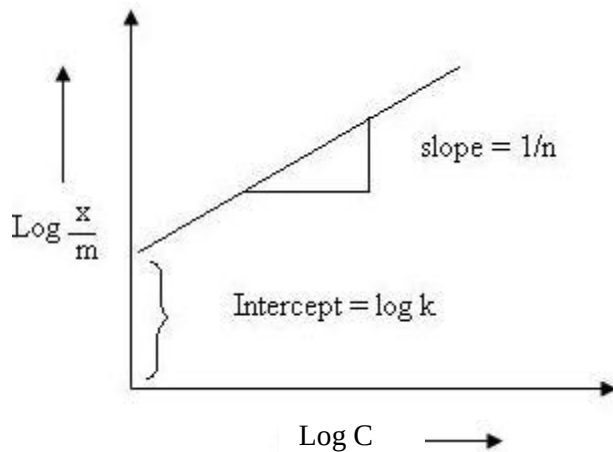
Gambar 8. Kurva Isoterm adsorpsi Langmuir

2.5.2.2 Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada adsorpsi Freundlich situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\text{Log } (x/m) = \text{log } k + 1/n \text{ log } c \dots\dots\dots (11)$$

sedangkan kurva isoterm adsorpsinya disajikan pada Gambar 9.



Gambar 9. Kurva Isoterm adsorpsi Freundlich

Bagi suatu sistem adsorpsi tertentu, hubungan antara banyaknya zat yang teradsorpsi persatuan luas atau persatuan berat adsorben dengan konsentrasi yang teradsorpsi pada temperatur tertentu disebut dengan isoterm adsorpsi ini dinyatakan sebagai:

$$x/m = k.C^n \dots\dots\dots(12)$$

dalam hal ini :

x = jumlah zat teradsorpsi (gram)

m = jumlah adsorben (gram)

C = konsentrasi zat terlarut dalam larutan, setelah tercapai kesetimbangan adsorpsi

n = kapasitas adsorpsi maksimum (mol g^{-1})

k = konstanta Freundlich (L mol^{-1})

maka Persamaan (11) menjadi :

$$\log x/m = \log k + n \log c \dots\dots\dots (13)$$

persamaan ini mengungkapkan bahwa bila suatu proses adsorpsi mengikuti isotherm Freundlich, maka aluran $\log x/m$ terhadap $\log C$ akan merupakan garis lurus. Dari garis dapat dievaluasi tetapan k dan n .