

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Logam

Logam yang berada di alam merupakan material organik dan anorganik. Beberapa jenis logam ada yang dibutuhkan oleh makhluk hidup tetapi ada juga yang memberikan kerugian. Logam yang berada di alam dapat berupa logam berat yang merupakan golongan transisi atau lantanida dan aktinida namun dapat juga berasal dari golongan utama seperti logam alkali dan alkali tanah.

Logam berat merupakan unsur yang memiliki nomor antara 63,5 dan 200,6 serta memiliki gaya tarik spesifik lebih besar dari 5,0 (Srivastava and Majumder, 2008).

Logam berat merupakan elemen yang berbahaya di permukaan bumi dan merupakan salah satu sumber polusi lingkungan. Logam berat dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh di lingkungan, selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang lama dan jauh dari sumber polusi utamanya (Suhendrayatna, 2001).

Logam berat tidak seperti material organik yang dapat terdegradasi tetapi terakumulasi pada organisme hidup. Banyak logam berat merupakan logam yang beracun dan bersifat karsinogenik (Fu and Wang, 2011). Beberapa faktor yang

mempengaruhi aktivitas keracunan setiap jenis logam antara lain: bentuk senyawa dari logam tersebut, daya kelarutan dalam cairan, ukuran partikel, dan beberapa sifat kimia dan sifat fisiknya (Palar, 1994).

Di perairan, logam berat berada dalam bentuk ion-ion, baik sebagai pasangan ion ataupun bentuk ion-ion tunggal. Kadar logam berat akan meningkat bila limbah di perkotaan, pertambangan, pertanian, dan perindustrian masuk ke dalam lingkungan.

Adapun sifat-sifat logam berat (Sutamihardja *et al.*, 1982) yaitu:

1. sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan);
2. dapat terakumulasi oleh organisme termasuk kerang dan ikan, serta dapat membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut;
3. mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya akan lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air. Selain itu, sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan massa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya di dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu.

Logam berat digolongkan menjadi dua jenis yaitu logam berat esensial dan non esensial. Logam berat esensial adalah logam yang keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, dan Mn sedangkan logam berat non esensial yaitu logam yang keberadaannya dalam tubuh belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat

bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, dan Cr. Logam ini dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagaimana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Daya racun yang dimiliki akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim, selain itu logam berat ini akan bertindak sebagai penyebab alergi, mutagen atau karsinogen bagi manusia (Putra, 2006).

Bila ditinjau dari definisi asam-basa menurut Lewis, maka interaksi antara ion logam dengan adsorben dapat dipandang sebagai reaksi asam Lewis dengan basa Lewis, yang mana ion logam berperan sebagai asam Lewis yang menjadi akseptor pasangan elektron dan adsorben sebagai basa Lewis yang menjadi donor pasangan elektron. Dengan demikian, prinsip-prinsip yang berlaku dalam interaksi asam-basa Lewis dapat digunakan dalam adsorpsi ion logam (Keenan and Kleinfelter, 1984).

Prinsip yang digunakan secara luas dalam reaksi asam-basa Lewis adalah prinsip *Hard Soft Acid Base* (HSAB) yang dikembangkan Pearson dalam Huheey *et al.* (1993). Prinsip ini didasarkan pada polarisabilitas unsur yang dikaitkan dengan kecenderungan unsur (asam atau basa) untuk berinteraksi dengan unsur lainnya. Ion-ion logam yang berukuran kecil, bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah terdistorsi dan memberikan polarisabilitas kecil dikelompokkan dalam asam keras. Ion-ion logam yang berukuran besar, bermuatan kecil atau nol, elektron terluarnya mudah terdistorsi dan memberikan polarisabilitas yang besar dikelompokkan dalam asam lunak. Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa keras, sedangkan ligan-ligan

dengan atom yang elektron terluarnya mudah terpolarisasi akibat pengaruh ion dari luar merupakan basa lemah.

Menurut prinsip HSAB, asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu juga asam lunak dengan basa lunak. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lunak dengan basa lunak merupakan interaksi kovalen (Sukarta, 2008). Ion Ca^{2+} merupakan asam yang bersifat keras sehingga akan berinteraksi dengan basa keras. Ion Cu^{2+} termasuk golongan asam menengah dan dapat berinteraksi dengan basa yang bersifat menengah. Ion Cd^{2+} merupakan asam lunak yang akan berinteraksi dengan basa lunak.

Tabel 1. Klasifikasi asam dan basa

Keras	Menengah	Lunak
Asam H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , SO_3 , BF_3	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , SO_2 , BBr_3	Cu^+ , Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , BH_3
Basa F^- , OH^- , H_2O , NH_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , O^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-	NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^- , N_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, SCN^-	H^- , R^- , CN^- , CO , I^- , SCN^- , R_3P , C_6H_5 , R_2S

(Shriver and Atkins, 2010).

1. Kalsium (Ca)

Kalsium merupakan salah satu logam golongan alkali tanah yang memiliki kelimpahan yang lebih banyak dibandingkan dengan logam segolongannya.

Kalsium merupakan mineral yang paling banyak terdapat di dalam tubuh, yaitu

1,5-2% dari berat badan orang dewasa. Di dalam tubuh manusia terdapat kurang lebih 1 kg kalsium (Granner, 2003). Dari jumlah ini, 99% berada di dalam jaringan keras, yaitu tulang dan gigi terutama dalam bentuk hidroksiapatit $\{(3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2\}$. Kalsium tulang berada dalam keadaan seimbang dengan kalsium plasma pada konsentrasi kurang lebih 2,25-2,60 mmol/L 99-10,4mg/100mL). Densitas tulang berbeda menurut umur, meningkat pada bagian pertama kehidupan dan menurun secara berangsur setelah dewasa. Selebihnya kalsium tersebar luas di dalam tubuh. Di dalam cairan ekstraseluler dan intraseluler kalsium memegang peranan penting dalam mengatur fungsi sel, seperti untuk transmisi saraf, kontraksi otot, penggumpalan darah, dan menjaga permeabilitas membran sel. Kalsium juga mengatur pekerjaan hormon-hormon dan faktor pertumbuhan (Almatsier, 2004).

Kalsium adalah mineral yang amat penting bagi manusia, antara lain bagi metabolisme tubuh, penghubung antar saraf, kerja jantung dan pergerakan otot. Kalsium juga memiliki peranan penting dalam pertumbuhan, seperti pembentukan tulang dan gigi, pembekuan darah, kontraksi otot, mengaktifkan syaraf, melancarkan peredaran darah, menormalkan tekanan darah, menyeimbangkan tingkat keasaman darah, mencegah osteoporosis, membantu mineralisasi (Syukri, 1999).

Kalsium klorida dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) merupakan suatu senyawa padatan berwarna putih dengan titik leleh 176°C , tidak berbau, mudah larut dalam air dan alkohol. Kelarutan dalam air pada temperatur 0°C adalah 59,5 gram dan pada temperatur 26°C adalah 347 gram dalam 100 gram air. Senyawa ini sering

digunakan dalam bidang industri, seperti pencairan batu bara, untuk mengikat permukaan beraspal, pengeboran lumpur, pabrik kertas dan pulp, pengeboran beton dan semen, fungisida/formulasi pestisida, pendingin udara, pemadam kebakaran, ban karet untuk traktor dan mobil serta sebagai desinfektan. Selain itu, dapat digunakan sebagai alat pengering dalam laboratorium dan dapat pula digunakan sebagai pemisah dalam makanan, pembuatan gliserol, penstabil, dan filter (Handayani, 2013). Kalsium klorida yang dikombinasikan dengan NaCl digunakan untuk menghilangkan lapisan es pada jalan pada negara yang memiliki musim salju. Hal tersebut dikarenakan terjadinya reaksi eksotermik antara kalsium klorida dan air (Housecroft and Sharpe, 2005).

Kalsium klorida memiliki sifat higroskopis, dapat bertindak sebagai sumber untuk ion kalsium dalam suatu larutan, tidak seperti senyawa kalsium lainnya yang tidak dapat larut, kalsium klorida dapat berdisosiasi (Patnaik, 2003).

2. Tembaga (Cu)

Tembaga memiliki lambang Cu dengan nomor atom 29 dan massa relatif 65,37.

Tembaga dalam keadaan murni merupakan logam lunak dan lentur serta berwarna kemerah-merahan. Logam ini memiliki titik leleh 1358 K dan titik didih 2840 K (Housecroft and Sharpe, 2005). Tembaga memiliki elektron s tunggal di luar kulit 3d yang terisi. Hal ini kurang umum dengan golongan alkali kecuali stoikiometri formal dalam tingkat oksidasi +1 (Cotton and Wilkinson, 2009). Tembaga merupakan unsur paling kurang reaktif pada deret pertama blok d. Tembaga

merupakan satu-satunya unsur dalam deret pertama blok d yang stabil dalam keadaan oksidasi +1 (Housecroft and Sharpe, 2005).

Tembaga dapat diperoleh dari hasil pelapukan/pelarutan mineral-mineral yang terkandung dalam bebatuan. Polusi yang disebabkan oleh logam tembaga berasal dari industri-industri tembaga, pembakaran batu bara, pembakaran kayu, minyak bumi, dan buangan di area pemukiman/perkotaan (Lahuddin, 2007). Tembaga merupakan zat yang esensial bagi metabolisme hewan, tetapi kandungan yang berlebihan dapat menimbulkan gangguan dan penyakit pada otak, kulit, hati, pankreas, miokardium (Vijayaraghavan *et al.*, 2006), gangguan pada usus, kerusakan ginjal, dan anemia (Al-Rub *et al.*, 2006). Selain itu, dapat menyebabkan keracunan, seperti muntah, kejang, tegang, bahkan kematian (Paulino *et al.*, 2006).

Dalam penelitian ini digunakan senyawa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yang berwarna biru merupakan senyawa yang tidak berbau, memiliki titik lebur 150°C , memiliki kelarutan dalam air sebesar 22,37% pada temperatur 0°C dan 117,95% pada temperatur 100°C , larut dalam metanol, gliserol, dan sedikit larut dalam etanol. Senyawa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan segiempat planar $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ dengan dua sulfat atom O melengkapi tempat yang tersisa dalam perpanjangan koordinasi oktahedral. Dalam keadaan kristal, struktur ini mengandung satu kumpulan ikatan hidrogen yang bergabung dengan molekul H_2O yang tak terkoordinasi. Pentahidrat kehilangan air saat dipanaskan dan membentuk kristal putih, higroskopis anhidrat, CuSO_4 (Housecroft and Sharpe, 2005). Tembaga(II) sulfat merupakan senyawa logam yang dapat digunakan sebagai pewarna pada rambut

dalam konsentrasi rendah sehingga tidak berbahaya dalam proses penyerapannya melalui kulit yang luka, tetapi jika senyawa ini masuk ke dalam tubuh melalui oral dapat mengakibatkan keracunan (Dirjen POM, 1985).

3. Kadmium (Cd)

Kadmium adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cd dan nomor atom 48. Cd merupakan logam berwarna putih keperakan yang dapat ditempa, liat, dan memiliki titik lebur 321°C. Kadmium merupakan logam transisi golongan IIB yang digunakan sebagai pigmen pada keramik, penyepuhan listrik, pembuatan alloy, dan baterai alkali (Susilawati, 2009). Kadmium dalam tanah terkandung dalam bebatuan beku, metamorfik, sedimen dll (Lahuddin, 2007). Kadmium di alam tidak dijumpai dalam bentuk bebas. Hampir semua kadmium yang diproduksi dari hasil samping peleburan dan pemurnian biji seng (Zn) yang biasanya mengandung 0,2-0,4% kadmium (Darmono, 1995).

Kadmium merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena elemen ini beresiko tinggi terdapat pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu yang panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal (Susilawati, 2009).

Kadmium sulfat oktahidrat ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) merupakan senyawa yang putih atau tak berwarna, tidak berbau, berbentuk kristal, kelarutan dalam air sebesar 1130 g/L pada temperatur 20°C, titik leleh 41,5°C, dan sering digunakan sebagai semikonduktor dalam industri karena sifat fisik dan kimianya yang baik (Housecroft and Sharpe, 2005).

B. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan fenomena yang terjadi pada permukaan. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat. Adsorben biasanya merupakan bahan-bahan yang memiliki pori karena berlangsung terutama pada dinding-dinding pori atau letak-letak tertentu di dalam adsorben (Alberty and Daniel, 1987). 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 elektrostatik, dan ikatan hidrogen serta ikatan kovalen (Martell and Hancock, 1996).

Dalam adsorpsi fisika, molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan dengan ikatan yang lemah. Adsorpsi ini umumnya bersifat reversibel sehingga substansi yang telah teradsorpsi relatif mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut. Energi yang menyertai fisisorpsi adalah

rendah berkisar antara 10 kJ/mol dan lebih rendah dari energi adsorpsi kimia (Adamson and Gast, 1997).

Pada adsorpsi kimia terjadi pembentukan dan pemutusan ikatan, sehingga energi adsorpsinya berada pada kisaran yang sama dengan reaksi kimia. Ikatan antara adsorben dan adsorbat cukup kuat sehingga tidak terjadi spesiasi, karena zat teradsorpsi menyatu dengan adsorben membentuk lapisan tunggal dan relatif reversibel. Batas minimal suatu adsorpsi dikategorikan sebagai kemisorpsi adalah memiliki harga energi adsorpsi sebesar 20,92 kJ/mol (Adamson and Gast, 1997).

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) kebasaan, 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 (Huheey *et al.*, 1993).

b. Pengaruh pH sistem

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 (Oscik, 1982).

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi dan rasio distribusi pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_o - C_e)V/W \quad (1)$$

$$D = Q/C_e \quad (2)$$

$$\%A = (C_o - C_e)/C_o \times 100 \quad (3)$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion logam yang teradsorpsi ($mg\ g^{-1}$), C_o 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), A (%) persentase teradsorpsi, D adalah rasio distribusi (mL g^{-1}) (Buhani *et al.*, 2009).

d. Konsentrasi adsorbat

Pada umumnya adsorpsi akan meningkat dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding lurus. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan (Oscik, 1982).

e. Temperatur

Reaksi yang terjadi pada adsorpsi biasanya eksotermis, oleh sebab itu adsorpsi akan besar jika temperatur rendah (Oscik, 1982).

f. Waktu kontak dan pengocokan

Waktu kontak yang cukup diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Jika fase cairan yang berisi adsorben diam, maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat. Oleh karena itu diperlukan pengocokan untuk mempercepat proses adsorpsi (Oscik, 1982).

1. Kinetika adsorpsi

Kinetika adalah deskripsi laju reaksi. Kinetika adsorpsi tergantung pada luas permukaan partikel. Urutan reaksi mendefinisikan ketergantungan laju reaksi

pada konsentrasi spesies yang bereaksi. Orde reaksi ditentukan secara empiris, tetapi tidak berkaitan dengan stoikiometri reaksi. Sebaliknya, kinetika diatur oleh proses mekanisme, yaitu dengan jumlah spesies yang bertabrakan untuk terjadinya reaksi. Selain itu, kinetika juga dapat digunakan untuk menentukan kecepatan adsorpsi yang berlangsung dan menentukan kapasitas keseimbangan yang dapat dimanfaatkan dalam situasi yang dinamis dan praktis. Tingkat adsorpsi keseluruhan dipengaruhi oleh perubahan sifat dan komponen pelarut, serta ukuran partikel dan suhu. Kinetika reaksi adsorpsi juga tergantung pada gugus fungsional dan konsentrasi. Tingginya tingkat substitusi gugus fungsional pada polimer inert dapat meningkatkan laju reaksi keseluruhan (Allen *et al.*, 2004).

Analisis kinetika didasarkan pada kinetika reaksi terutama pseudo orde pertama atau mekanisme pseudo pertama bertingkat. Untuk meneliti mekanisme adsorpsi, konstanta kecepatan reaksi sorpsi kimia untuk ion-ion logam, digunakan persamaan sistem pseudo orde pertama oleh Lagergren dan mekanisme pseudo orde kedua (Buhani *et al.*, 2010). Persamaan ini digunakan untuk menguji data percobaan dari konsentrasi awal, suhu dan berat ion-ion logam dalam larutan (Zhang *et al.*, 2003). Model kinetika (pseudo urutan pertama dan persamaan orde dua) dapat digunakan dengan asumsi bahwa konsentrasi diukur sama dengan konsentrasi permukaan adsorben. Tingkat persamaan urutan pertama Lagergren adalah salah satu yang paling banyak digunakan untuk adsorpsi zat terlarut dari larutan cair (Liu *et al.*, 2004).

Untuk konstanta laju kinetika pseudo orde satu:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Dengan q_e adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu keseimbangan, q_t adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu t (menit), k_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi (jam^{-1}). Integrasi persamaan ini dengan kondisi batas $t=0$ sampai $t=t$ dan $q_t = q_t$, memberikan:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Dengan menggunakan regresi linear dan mengalurkan $\ln(q_e - q_t)$ terhadap t diperoleh konstanta k_1 . Untuk konstanta kecepatan reaksi order kedua proses kemisorpsi:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Integrasi persamaan ini dengan kondisi batas $t = 0$ sampai $t = t$ dan $q_t = 0$ sampai $q_t = q_t$, memberikan:

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

Dengan k_2 konstanta keseimbangan order kedua kemisorpsi (g/mg.jam). Model kinetika order kedua dapat disusun untuk mendapatkan bentuk linear :

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

(Ho and McKay, 2000).

2. Kapasitas adsorpsi

Model kesetimbangan adsorpsi yang sering digunakan untuk menentukan kesetimbangan adsorpsi adalah isothermal Langmuir dan Freundlich.

i. Model Adsorpsi Langmuir

Menurut Oscik (1982), teori Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diadsorpsi. Ikatan antara zat yang teradsorpsi dengan adsorben dapat terjadi secara fisika atau secara kimia. Ikatan tersebut harus cukup kuat untuk mencegah perpindahan molekul yang telah teradsorpsi sepanjang permukaan adsorben.

Model adsorpsi isoterm Langmuir dapat dinyatakan dalam persamaan:

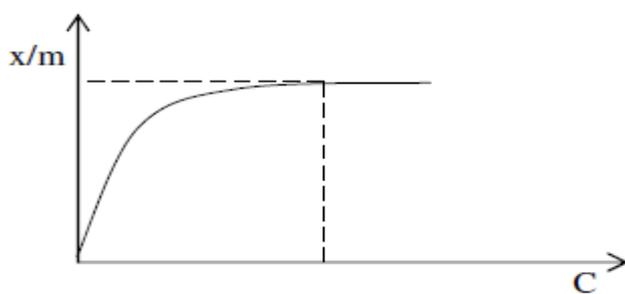
$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{1}{b} C \quad (9)$$

dimana C adalah konsentrasi kesetimbangan, m adalah jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben, b adalah kapasitas adsorpsi dan K adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi. Dengan kurva linier hubungan antara C/m versus C , maka dapat ditentukan nilai b dari kemiringan (*slop*) dan K dari intersep kurva. Energi adsorpsi (E_{ads}) yang didefinisikan sebagai energi yang dihasilkan apabila satu mol ion logam teradsorpsi dalam adsorben dan nilainya ekuivalen dengan nilai negatif dari perubahan energi bebas Gibbs standar, ΔG^0 , dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

Dengan R adalah tetapan gas umum (8,314 J/mol K), T temperatur (K) dan K adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh dari persamaan Langmuir dan energi total adsorpsi adalah sama dengan energi bebas Gibbs (Oscik, 1982). ΔG sistem negatif artinya adsorpsi beralangung spontan.

Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dapat disajikan seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva isoterm adsorpsi Langmuir (Oscik, 1982).

ii. Model Adsorpsi Freundlich

Model isoterm Freundlich menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan adalah heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi. Model isoterm Freundlich menunjukkan lapisan adsorbat yang terbentuk pada permukaan adsorben adalah *multilayer*. Hal tersebut berkaitan dengan ciri-ciri dari adsorpsi secara fisika dimana adsorpsi dapat terjadi pada banyak lapisan (*multilayer*) (Husin and Rosnelly, 2005).

Asumsi yang digunakan :

- tidak ada asosiasi dan disosiasi molekul-molekul adsorbat setelah teradsorpsi pada permukaan padatan;
- hanya berlangsung mekanisme adsorpsi secara fisis tanpa adanya adsorpsi kimia;
- permukaan padat bersifat heterogen (Noll *et al.*, 1992).

Bentuk persamaan Freundlich adalah sebagai berikut:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Dimana:

Q_e = Banyaknya zat yang terserap per satuan berat adsorben (mol/g)

C_e = Konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan (mol/L)

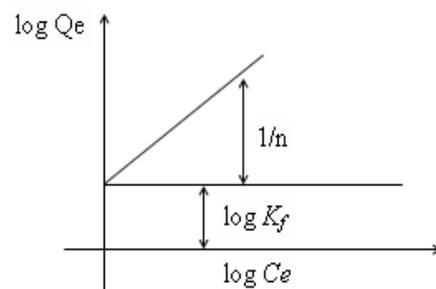
n = Kapasitas adsorpsi maksimum (mol/g)

K_f = Konstanta freundlich (L/mol)

Persamaan di atas dapat diubah kedalam bentuk linier dengan mengambil bentuk logaritmanya:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Sehingga dapat dibuat Grafik sebagai berikut:



Gambar 2. Kurva isoterm adsorpsi Freundlich (Rousseau, 1987).

Bentuk linear dapat digunakan untuk menentukan kelinearan data percobaan dengan cara mengplotkan C/Q terhadap C_e . Konstanta Freundlich K_f dapat diperoleh dari kemiringan garis lurus nya dan $1/n$ merupakan harga slop. Bila n diketahui K_f dapat dicari, semakin besar harga K_f maka daya adsorpsi akan semakin baik dan dari harga K_f yang diperoleh, maka energi adsorpsi akan dapat dihitung (Rousseau, 1987).

Selain itu, untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi, rasio distribusi dan koefisien selektivitas pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben alga *Dunaliella* sp dan adsorpsi optimum konsentrasi ion logam dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_o - C_a)V/W \quad (13)$$

Dimana Q menyatakan jumlah logam teradsorpsi (mg/g), C_o dan C_a menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol/L), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L) (Buhani *et al.*, 2009).

C. Biomassa Alga *Dunaliella* sp

Alga merupakan mikroorganisme yang hidup di daerah perairan. Mikroorganisme ini memiliki bentuk dan ukuran yang beranekaragam, ada yang mikroskopis, bersel satu, berbentuk benang/pita atau berbentuk lembaran. Berdasarkan pigmen (zat warna) yang dikandung, alga dikelompokkan atas empat kelas, yaitu:

Rhodophyceae (alga merah), *Phaeophyceae* (alga coklat), *Chlorophyceae* (alga hijau), dan *Cyanophyceae* (alga biru).

Dari berbagai penelitian telah diketahui bahwa keempat alga golongan ini dalam keadaan hidup maupun dalam keadaan mati (biomassa) dan biomassa terimmobilisasi telah mendapat perhatian untuk mengadsorpsi ion logam berat. Alga dalam keadaan hidup dimanfaatkan sebagai bioindikator tingkat pencemaran logam berat di lingkungan perairan, sedangkan alga dalam bentuk biomassa terimmobilisasi dimanfaatkan sebagai biosorben (material biologi penyerap logam berat) dalam pengolahan air limbah kronis (Harris and Ramelow, 1990).

Dunaliella sp merupakan salah satu jenis fitoplankton yang kaya dengan kandungan β -karoten dan gliserol yang memiliki lebar 2-8 nm dan panjang 5-15 μ m (Karaca, 2008). Merupakan fitoplankton bersel satu yang memiliki kloroplas sehingga selnya berwarna kuning kemerah-merahan hingga warna hijau, mempunyai dua flagel yang sama panjang, dan tidak ber dinding sel. Bentuk selnya bervariasi, seperti oval, elips, bulat telur, dan silindris. Variasi bentuk fitoplankton ini dipengaruhi oleh kondisi lingkungan seperti salinitas, intensitas cahaya yang diterima dan temperatur ruang selama masa kultur (Chen *et al.*, 1991).

Warna yang dimiliki oleh *Dunaliella* sp dimanfaatkan sebagai kosmetik dan suplemen diet. Pada kondisi tertentu, alga ini melindungi diri dari cahaya intensitas tinggi dengan menggunakan β -karoten yang dimilikinya. Alga ini memiliki kandungan gliserol yang tinggi untuk melindungi dirinya dari tekanan osmotik. Karakteristik inilah yang menyebabkan alga ini dikembangkan secara komersial (Karaca, 2008). *Dunaliella* dapat ditemukan pada habitat laut yang

memiliki konsentrasi garam lebih dari 2M dan kandungan magnesium yang tinggi.

Menurut Bougis (1979) mengklasifikasikan *Dunaliella* sp sebagai berikut:

Filum : *Chlorophyta*
Kelas : *Chlorophyceae*
Ordo : *Volvocales*
Sub ordo : *Chlamidomonacea*
Genus : *Dunaliella*
Spesies : *Dunaliella* sp

Secara umum, keuntungan pemanfaatan alga sebagai bioindikator dan biosorben adalah sebagai berikut :

1. alga mempunyai kemampuan yang cukup tinggi dalam mengadsorpsi logam berat karena di dalam alga terdapat gugus fungsi yang dapat melakukan pengikatan dengan ion logam. Gugus fungsi tersebut terutama gugus karboksil, hidroksil, amina, sulfidril, imadazol, sulfat, dan sulfonat yang terdapat dalam dinding sel dalam sitoplasma;
2. bahan bakunya mudah didapat dan tersedia dalam jumlah banyak;
3. biaya operasional yang rendah;
4. tidak perlu nutrisi tambahan.

Berbagai mekanisme pemanfaatan alga sebagai adsorben telah dilakukan untuk mengikat antara ion logam dengan alga/biomassa seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks koordinasi, pengendapan mikro, dan adsorpsi (Harris and Ramelow, 1990).

D. Karakterisasi

1. Spektrofotometer IR

Penentuan gugus fungsi suatu sampel dapat dilakukan analisis menggunakan spektrofotometri IR yang merupakan salah satu analisis secara kualitatif dan dengan spektrofotometri IR dapat diketahui gugus-gugus fungsi dari material alga *Dunaliella* sp dengan cara membandingkannya dengan daerah sidik jarinya (Silverstein *et al.*, 2005). Spektrofotometri 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).

Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi (*oscillation*), dengan cara serupa dengan dua bola yang terikat oleh suatu pegas. Bila molekul meresap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibrational state*; Energi yang terserap ini akan dilepas dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar). Suatu ikatan dalam sebuah molekul dapat menjalani berbagai macam osilasi. Oleh karena itu, suatu ikatan tertentu dapat menyerap energi lebih dari satu panjang gelombang. Misalnya, suatu ikatan O–H menyerap energi pada kira-kira 3300 cm^{-1} , energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan

vibrasi ulur (*stretching vibration*) ikatan O–H itu. Suatu ikatan O–H itu juga menyerap pada kira-kira 1250 cm^{-1} . Energi pada panjang gelombang ini menyebabkan kenaikan vibrasi tekuk (*bending vibration*). Tipe vibrasi yang berlainan ini disebut cara fundamental vibrasi (*fundamental mode of vibration*) (Fessenden and Fessenden, 1982).

Tabel 2. Serapan inframerah beberapa gugus fungsi senyawa organik

Golongan	Vibrasi Molekul	Struktur Ikatan	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Panjang Gelombang (μm)
Alkil	<i>C–H stretching</i>	CH ₃ - asimetris	2975-2950	3,36-3,37
		-CH ₂ - simetris	2870-2845	3,47-3,50
	<i>CH- deformation</i>	CH ₃ - asimetris	1470-1435	6,80-6,97
		-CH ₂ - simetris	1480-1440	6,76-6,94
	<i>-CH₂- rocking in</i>	C-(CH ₂) _n -C; n ≥ 6	~ 722	$\sim 13,90$
Senyawa karbonil	<i>-OH stretching</i>	Asam karboksilat dimer (C-OH)	3300-2500	3,03-4,00
		C-OH	3560-3500	2,81-2,86
Amina	<i>C=O stretching</i>	-COOH	1723-1700	5,80-5,88
	<i>-NH stretching</i>	Amida primer	3500-3300	2,86-3,03
Amida-I	<i>-NH stretching</i>	Amida sekunder	~ 3450	$\sim 2,89$
		C=O <i>stretching</i> :		
		Primer	~ 1690	$\sim 5,92$
		Sekunder	~ 1680	$\sim 5,95$
Amida-II	<i>Mainly -NH in plane deformation</i>	Tersier	1670-1630	5,98-6,62
		Bebas:		
		Primer	1620-1590	6,17-6,29
		Sekunder	1550-1510	6,45-6,62
		Penggabungan:		
Amida-III	<i>CN stretching –NH deformation</i>	Primer	1650-1620	6,06-6,17
		Sekunder	1570-1515	6,37-6,60
		Primer	~ 1400	$\sim 7,14$
		Sekunder	~ 1290	$\sim 7,75$

(Silverstein *et al.*, 2005; Dyke *et al.*, 1978).

2. Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometer serapan atom (SSA) merupakan salah satu instrumen yang digunakan untuk analisis secara kuantitatif terhadap unsur-unsur logam. Alat ini memiliki sensitivitas yang sangat tinggi sehingga sering dijadikan sebagai pilihan utama dalam menganalisis unsur logam yang konsentrasinya sangat kecil (ppm bahkan ppb). Prinsip dasar pengukuran alat ini adalah penyerapan energi (sumber cahaya) oleh atom-atom dalam keadaan dasar menjadi atom-atom dalam keadaan tereksitasi. Pembentukan atom-atom dalam keadaan dasar atau proses atomisasi pada umumnya dilakukan dalam nyala. Cuplikan sampel yang mengandung logam M sebagai ion M^+ dan A^- akan melalui serangkaian proses dalam nyala, sebelum akhirnya menjadi atom logam dalam keadaan dasar (M^0). Atom-atom dalam keadaan dasar (M^0) akan menyerap energi sumber energi berupa lampu katode berongga, yang mana jumlah energi yang diserap adalah sebanding dengan konsentrasi atom-atom dalam sampel (Welz, 1985).

Apabila cahaya dengan panjang gelombang tertentu dilewatkan pada suatu sel yang mengandung atom-atom bebas yang bersangkutan maka sebagian cahaya tersebut akan diserap dan intensitas penyerapan akan berbanding lurus dengan banyaknya atom bebas logam yang berada dalam sel. Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari:

a. Hukum Lambert

Bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan, maka intensitas sinar yang diteruskan berkurang dengan bertambahnya ketebalan medium yang mengabsorpsi.

b. Hukum Beer

Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut.

Dari kedua hukum tersebut diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-(\epsilon bc)}, \text{ atau} \quad (14)$$

$$A = -\log I_t/I_0 = \epsilon bc \quad (15)$$

Dimana:

I_0 = Intensitas sumber sinar

I_t = Intensitas sinar yang diteruskan

ϵ = Absorptivitas molar

b = Panjang medium

c = Konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar

A = Absorbansi

Dari persamaan (14) dan (15) dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom (Day and Underwood, 1989).

Kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben dapat diketahui dengan menggunakan SSA. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi (Yuliasari, 2003).

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. 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).