

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Adsorpsi

Adsorpsi adalah serangkaian proses yang terdiri atas reaksi-reaksi permukaan zat padat (disebut adsorben) dengan zat pencemar (disebut adsorbat), baik pada fasa cair maupun gas. Karena adsorpsi adalah fenomena permukaan, maka kapasitas adsorpsi dari suatu adsorben merupakan fungsi luas permukaan spesifik (Sawyer dkk, 1994). Metode yang dikembangkan untuk menghilangkan ion logam berat dalam air, antara lain biosorpsi, *neutralization*, *ion exchange*, adsorpsi dsb (Baysal et.al., 2013).

Metode adsorpsi umumnya berdasarkan interaksi logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui interaksi pembentukan kompleks. Adsorpsi ini biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti : -OH, -NH, -SH dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996; Rahmawati, 2011).

2.1.1 Jenis Adsorpsi

Adsorpsi dapat dikelompokkan menjadi dua jenis (Reynolds & Richards, 1995), yaitu:

1. Adsorpsi fisik (*Physical adsorption*) atau Van der Waals *adsorption*.

Adsorpsi fisik terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Gaya ini disebut gaya Van der Waals sehingga adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Gaya antar molekul adalah gaya tarik antar molekul-molekul fluida, sedangkan gaya antar molekul adalah gaya tarik antara molekul-molekul fluida dengan permukaan padat. Adsorpsi ini berlangsung cepat, dapat membentuk lapisan jamak (*multilayer*), dan dapat bereaksi balik (*reversible*), karena energi yang dibutuhkan relatif rendah.

Ketika energi ikatan molekul antara zat terlarut dengan adsorben lebih besar daripada energi ikatan anatara zat terlarut denagn limbah, zat terlarut diadsorpsi diatas permukaan adsorben.

2. Adsorpsi kimia (*Chemisorption*) atau *Activated adsorption*.

Adsorpsi kimia terjadi karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben dimana terbentuk ikatan kovalen dengan ion. Gaya ikat adsorpsi ini bervariasi tergantung pada zat yang bereaksi. Adsorpsi jenis ini bersifat tidak *reversible* dan hanya dapat membentuk lapisan tunggal (*monolayer*). Media yang digunakan dalam penangkapan pada proses adsorpsi ini berupa zat padat. Padatan yang digunakan untuk proses adsorpsi tersebut harus mempunyai sifat-sifat spesifik seperti luas permukaan yang besar.

2.1.2 Model Adsorpsi

Model adalah tiruan dari suatu kondisi nyata yang menekankan pada aspek-aspek yang dianggap penting dan mengabaikan aspek-aspek lainnya. Pada proses adsorpsi, telah banyak model dikembangkan, tetap perkembangan model-model itu tidak lepas dari model adsorpsi yang umum digunakan, yaitu model Isoterm Langmuir atau Freundlich.

2.1.2.1 Model Adsorpsi Langmuir

Model adsorpsi Langmuir mendefinisikan bahwa kapasitas adsorp maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat permukaan adsorben. Ada empat asumsi dasar yang digunakan dalam model (Ruthven, 1984), yaitu :

- a. Molekul diadsorpsi oleh *site* (tempat terjadinya reaksi di permukaan adsorben) yang tetap
- b. Setiap *site* dapat “memegang” satu molekul adsorbat
- c. Semua *site* mempunyai energi yang sama
- d. Tidak ada interaksi antara molekul yang teradsorpsi dengan *site* sekitarnya.

Dalam bentuk yang umum, persamaan dapat ditulis (Tchobanoglous, 1991) :

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m b C}{1 + b C} \dots\dots\dots 2.1$$

Dengan eksperimen laboratorium, kapasitas adsorpsi maksimum (q_m) dan konstanta Langmuir (b) dapat diperoleh. Untuk memudahkan perhitungan, maka persamaan dilinierkan menjadi :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{q_m b C} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots 2.2$$

- Dimana:
- C_e = konsentrasi adsorbat pada keadaan setimbang (mg/l)
 - x/m = jumlah adsorbat yang terserap per unit adsorben (mg/g)
 - q_m = daya adsorpsi maksimum adsorben (mg/g)
 - b = konstanta Langmuir

Data percobaan laboratorium yang diperoleh diplot dengan $1/(x/m)$ sebagai sumbu y dan $1/C$ sebagai sumbu x. Grafik yang diperoleh adalah garis linier dengan *slope* = $1/(q_m b)$ dan *intercept* = $1/q_m$.

2.1.2.2 Model Adsorpsi Freundlich

Model adsorpsi Freundlich digunakan jika diasumsikan bahwa terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (*multilayer*) dan *site* bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap *site*. Konstanta kesetimbangan untuk model Freundlich adalah (Phuengprasop, 2011) :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots 2.7$$

- Dimana:
- q_e = jumlah adsorbat yang terserap per unit adsorben (mg/g)
 - C_e = konsentrasi adsorbat pada keadaan setimbang (mg/l)
 - K_f = konstanta Freundlich

Data percobaan laboratorium yang diperoleh diplot dengan $\ln(x/m)$ sebagai sumbu y dan $\ln C$ sebagai sumbu x. Grafik yang diperoleh adalah garis linier dengan slope $1/n$ dan $intercept = \ln K$.

2.2 Lumpur PDAM

Lumpur pada Instalasi Pengolahan Air Minum merupakan produk limbah yang dihasilkan oleh proses pengolahan air minum yang tidak memiliki sebuah sistem pengolahan. Jumlah kontaminan atau bahan berbahaya dalam lumpur PDAM relatif rendah karena sumber air digunakan untuk produksi minum adalah air yang bersih. Unsur-unsur yang terkandung pada lumpur hasil pengolahan air minum dipengaruhi oleh karakteristik air baku, jenis koagulan, dosis koagulan yang digunakan dan kondisi pengoperasian instalasi pengolahan air minum (Babatunde dan Zhao, 2007). Menurut Elliot dkk (1990) lumpur PDAM memiliki luas permukaan yang cukup besar dan kereaktifan yang tinggi sehingga berpotensi untuk digunakan sebagai adsorben.

Aluminium, silika, besi dan asam humat biasanya terdapat pada lumpur PDAM. Asam humat dapat meningkatkan kemampuan adsorben untuk menyerap ion logam seperti tembaga dan ion kadmium dalam air (Santosa dkk, 2006). Asam humat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional seperti $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat maupun $-\text{OH}$ alkohol sehingga asam humat memiliki peluang untuk membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang tinggi. Senyawa humat terdiri atas kerangka karbon dengan karakter aromatis yang tinggi dan memiliki gugus-gugus fungsional yang sebagian besar mengandung atom oksigen (Manahan, 2000).

Gugus-gugus fungsional asam humat yang mengandung atom oksigen seperti $-\text{OH}$ dan $-\text{COOH}$ merupakan gugus yang paling reaktif dalam berikatan dengan kation (McBride, 1978; Stevenson, 1994; Rahmawati, 2011). Studi spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa gugus karboksilat memainkan peran penting dalam pembentukan kompleks kation logam oleh asam humat (Piccolo dan Stevenson, 1981; Fukushima dkk., 1995; Rahmawati, 2011).

2.3 Kadmium (Cd)

Kadmium (kelompok II B dari tabel periodik unsur) merupakan logam berat yang beresiko serius bagi kesehatan manusia. Sampai saat ini, tidak dapat dibuktikan bahwa kadmium memiliki fungsi fisiologis dalam tubuh manusia (Godt dkk, 2006).

Kadmium adalah logam berwarna putih perak, lunak, mengkilap, tidak larut dalam basa, mudah bereaksi, serta menghasilkan kadmium oksida bila dipanaskan. Cd memiliki nomor atom 40, berat atom 112,4, titik leleh 321°C, titik didih 767°C dan memiliki masa jenis 8,65 g/cm³ (Widowati dkk, 2008). Kadmium (Cd) umumnya terdapat dalam bijih bersamaan dengan seng, tembaga, dan timah. Secara alamiah peningkatan konsentrasi kadmium di lingkungan disebabkan oleh aktivitas gunung berapi. Umumnya kadmium digunakan dalam proses industri, misalnya sebagai agen anti korosif, stabilizer dalam produk PVC, sebagai pigmen warna, penyerap neutron pada pembangkit listrik tenaga nuklir, dan untuk fabrikasi baterai (Godt dkk, 2006).

Udara yang terkontaminasi kadmium dapat menyebabkan kerusakan pada sistem pernafasan seperti nafas tersengal, edema paru dan kerusakan membran mukosa sebagai bagian dari radang paru-paru (pneumonitis). Selain itu masalah kronis lainnya yang diakibatkan oleh kadmium yaitu kerusakan ginjal termasuk proteinuria, penurunan laju filtrasi glomerulus, dan peningkatan frekuensi pembentukan batu ginjal. Efek lainnya juga dapat berpengaruh pada hati, tulang, sistem kekebalan tubuh, darah, dan sistem saraf (Godt dkk, 2006).

2.4 Sodium Alginate Gel

Alginate adalah polimer alami yang disusun oleh monomer β -1,4 asam manuronat (M) dan α -L asam guluronat (G). Alginat dapat diperoleh dari dinding sel alga seperti *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Sargassum vulgare*, serta dapat berasal dari bakteri seperti *Pseudomonas aeruginosa* dan *Azotobacter vinelandii* (Masuelli dan Cristian, 2014).

Alginate dapat diubah kedalam bentuk hidrogel dengan melalui hubungan silang (*cross linking*) dengan ion kalsium divalen seperti dalam model “egg box” dimana setiap ion logam divalen mengikat dua gugus karboksil yang berdampingan dengan molekul alginate. Beberapa kelebihan dari alginate gel yaitu memiliki sifat biodegradasi, hidrofilik, mengandung gugus karboksil, dan berasal dari alam. Kehadiran gugus karboksil dalam struktur alginate dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi berbagai ion logam dibandingkan dengan polivinil alkohol dan 2-hidroksietilmetakrilat (Nayak & Lahiri, 2006).

2.5 Metode Batch

Batch reaktor merupakan reaktor yang tidak memiliki aliran inlet maupun outlet. Secara esensial, batch reactor hanya berupa tangki dimana terjadi reaksi di dalamnya. Setelah proses dalam batch reaktor selesai dilakukan, reaktor dikosongkan dan dapat digunakan untuk proses berikutnya. Pada metode ini, tidak ada aliran masuk maupun keluar sehingga $m_{in} = 0$ dan $m_{out} = 0$ (Mihelcic, 1999).

2.6 Uji Karakteristik Adsorben

Uji karakteristik adsorben dilakukan untuk mengetahui struktur, ukuran pori, dan kandungan unsur kimia. Uji karakteristik adsorben antara lain SEM, BET, AAS, FTIR, ICP-MS dan *Element Analysis*.

2.6.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopes adalah salah satu teknik untuk mengetahui karakteristik dari suatu zat dengan metode X-ray. Pada teknik ini informasi yang didapat berupa gambar seperti peta mengenai komposisi unsur permukaan zat. Teknik ini biasa digunakan untuk mempelajari kandungan dan kemampuan dispersi logam berat pada permukaan karbon. (Duran, 2012).

2.6.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Metode BET banyak digunakan untuk prosedur penentuan permukaan area dari bahan padatan dan dalam penentuannya menggunakan persamaan BET. Dimana W adalah berat dari gas yang teradsorpsi pada tekanan relatif, dan W_m adalah berat adsorbat yang membentuk lapisan tunggal yang menutup permukaan adsorben. Nilai C dalam persamaan konstan dan sangat tergantung pada besarnya energi teradsorpsi pada lapisan pertama yang terserap dan secara konsisten nilai C mengindikasikan gaya tarik menarik akibat interaksi adsorben dan adsorbat (Wang, 2010).

2.6.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Secara garis besar FTIR digunakan sebagai teknik kualitatif untuk analisis struktur kimia diaktifkan karbon dan terkadang digunakan sebagai teknik kuantitatif (Bandosz, 2009). Terdapat dua masalah berhubungan dengan teknik ini yakni daya tembus dan luas puncak dari karbon karena umumnya berasal dari gabungan gugus fungsi yang saling berinteraksi dengan tipe sama. Teknik ini dilakukan secara intensif pada bahan karbon saat Fourier Transform (FT) diakses (López & Márquez, 2003).

2.6.4 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

ICP-AES adalah jenis spektrofotometri emisi yang digunakan untuk mendeteksi keberadaan logam di dalam sampel. Prinsip umum pada pengukuran ini adalah mengukur intensitas energi/radiasi yang dipancarkan oleh unsur-unsur yang mengalami perubahan tingkat energi atom (Nugroho dkk, 2005).

2.6.5 Elemental Analyzer

Elemental Analysis adalah metode utama untuk memperoleh informasi mengenai ikatan karbon (Bandosz, 2009). Teknik ini tidak memberikan rincian tentang gugus fungsi tapi memberikan informasi tentang komponen *heteroatom* dan dapat memberikan informasi struktur kimia. Ukuran molekul (Duran-Valle dkk, 2006), dan struktur pori (Pastor-Villegas dkk, 1998). Ada dua jenis analisis unsur

yaitu organik dan anorganik. Analisa unsur organik yang terdeteksi umumnya adalah karbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, dan oksigen. Analisa unsur anorganik menghasilkan informasi tentang bahan anorganik (kandungan abu dalam karbon, didukung proses katalis) dan dapat dilakukan dengan berbagai teknik seperti X-ray, elektron atau spektroskopi massa.

2.7 Penelitian Terdahulu

Penelitian yang pernah dilakukan untuk menyerap ion kadmium dijelaskan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Penelitian terdahulu dalam menurunkan logam Cd (II)

Jenis Adsorben	Ringkasan Penelitian	Referensi
Lumpur dari PDAM Nishino dan Miyamachi, Jepang.	a. Metode Batch b. Variasi massa adsorben 1 hingga 20 g/L. c. Variasi pH larutan 2-9. d. Variasi waktu kontak diantaranya 30, 60, 90, 120, 180 dan 1440 menit. e. Variasi konsentrasi larutan 10, 50 dan 100 mg/L sebesar 50 ml larutan kadmium. f. Massa adsorben optimum sebesar 10 g/L pada pH 6, konsentrasi Cd 10 mg/l, dan <i>shaking time</i> 2 jam dengan kecepatan 150 rpm. g. pH optimum dengan konsentrasi 10 mg/l kadmium berada pada kisaran pH 6-8. h. Kapasitas adsorpsi untuk menghilangkan ion logam kadmium yaitu sebesar 5,3 mg/g untuk lumpur Miyamchi dan 9,2 mg/g untuk lumpur Nishino	Siswoyo, E. Mihara, Y. dan Tanaka, S. (2014). <i>Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. Applied Clay Science</i> 97–98 (2014) 146–152.
Asam Humat	a. Metode Batch b. Massa adsorben 10 mg asam humat c. Volume larutan kadmium 50 mL dengan konsentrasi 50 mg/L d. Waktu kontak 30 menit e. pH optimum adsorpsi kadmium berada pada pH 6.	Rahmawati, A. (2011). Pengaruh Derajat Keasaman Terhadap Adsorpsi Logam Kadmium (II) dan Timbal (II) Pada Asam Humat. <i>Jurnal Penelitian Sains & Teknologi</i> , Vol. 12, No. 1, April 2011: 1 – 14.

Karbon Aktif	<ul style="list-style-type: none"> a. Metode Batch b. Volume larutan kadmium 50 ml dengan konsentrasi 80 mg/L c. Waktu kontak 40 menit d. pH optimum 6 e. Kapasitas penyerapan ion logam kadmium sebesar 19,5 mg/g 	<p>Rao, M, M. Ramesh, A. Rao G, P, C. Seshaiyah, K. (2006). <i>Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls</i>. Journal of Hazardous Materials B129 (2006) 123–129.</p>
Limbah Kertas	<ul style="list-style-type: none"> a. Metode Batch b. Massa adsorben optimum 0,5 gram. c. pH optimum 6-8 dengan waktu pengadukan selama 60 menit. d. Volume larutan kadmium 50 mL dengan konsentrasi 10 mg/L e. Kapasitas penyerapan ion logam kadmium sebesar 5,21 mg/g 	<p>Siswoyo, E and Tanaka, S. (2013). <i>Development of Eco-adsorbent Based on Solid Waste of Paper Industry to Adsorb Cadmium Ion in Water</i>. Journal of Clean Energy Technologies, Vol. 1, No. 3 169-201.</p>
<i>Poly (styrenesulfonic acid)</i> dienkapsulasi dengan alginate	<ul style="list-style-type: none"> a. Metode Batch b. Massa adsorben 0,02 g berat kering PSSA-AC c. Volume larutan kadmium 40 mL dengan konsentrasi 100 mg/L d. Waktu kontak optimum 120 menit e. pH optimum adsorpsi kadmium berada pada pH 6. f. Kecepatan pengadukan 100 rpm g. Kapasitas penyerapan ion logam kadmium sebesar 184,1 mg/g 	<p>Wei, W. Bediako, J, K. Kim, S. and Yun, Y. (2016). <i>Removal of Cd(II) by poly (styrenesulfonic acid) -impregnated alginate capsule</i>. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 61 (2016) 188–195.</p>

Penelitian terdahulu seperti yang telah ditampilkan pada Tabel 2.1 diatas sebagian besar menggunakan volume sampel 40 – 50 mL, dengan kisaran konsentrasi awal logam kadmium 10 – 100 mg/L. Sebagian besar penelitian menggunakan reaktor batch. Sementara itu pH optimum yang digunakan baik untuk adsorben lumpur PDAM berada pada kisaran pH 6 hingga 8.