

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Adsorpsi

Untuk mengurangi kadar kontaminasi logam berat dalam air, dapat digunakan teknik adsorpsi. Proses penghilangan logam berat atau bukan logam berat seringkali menggunakan metode adsorpsi. Metode ini efektif menghilangkan logam berat walau hanya dilakukan dengan proses adsorpsi yang relatif sederhana (Filho dkk., 2007). 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 et al., 1994).

Istilah adsorpsi biasa digunakan untuk menggambarkan keadaan suatu bahan tertentu (cairan atau padatan) dengan konsentrasi yang lebih tinggi pada permukaannya. Secara singkat adsorpsi menunjukkan kelebihan konsentrasi pada permukaan. Pada proses adsorpsi terdapat dua komponen yaitu adsorbat dan adsorben. Zat yang terakumulasi pada permukaan disebut adsorbat, sedangkan material permukaan padatan/cairan disebut adsorben. Proses adsorpsi berbeda dengan absorpsi, di mana proses adsorpsi merupakan reaksi kimia antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan adsorben (Hendra, 2008).

Molekul-molekul pada adsorben mempunyai gaya dalam keadaan tidak setimbang dimana gaya kohesi cenderung lebih besar daripada gaya adhesi gaya kohesi adalah gaya tarik-menarik antar molekul yang sama jenisnya, gaya ini menyebabkan antara zat yang satu dengan zat lainnya dapat terikat dengan baik karena molekulnya saling tarik-menarik. Ketidaksetimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan adsorben cenderung menarik zat-zat lain atau gas yang bersentuhan dengan permukaannya (Perwitasari, 2008).

2.1.1 Jenis-jenis Proses Adsorpsi

Berdasarkan interaksi molecular antara permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi 2 jenis, yaitu (Perwitasari, 2008) :

1. Adsorpsi Fisik (*Physisorption*)

Adsorpsi fisik merupakan adsorpsi yang terjadi karena adanya gaya *Van Der Waals*, yaitu gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Adsorpsi ini terjadi apabila suatu adsorbat dialirkan pada permukaan adsorben yang bersih. Pada adsorpsi fisik, adsorbat tidak terikat kuat pada permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lainnya, dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat yang satu dapat digantikan oleh adsorbat lainnya (*multilayer*) Adsorpsi fisik mempunyai ciri- ciri sebagai berikut:

- Proses adsorpsi terjadi pada *ambient* dengan temperatur rendah di bawah temperatur kritis dari adsorbet.
- Gaya tarik-menarik antar molekul yang terjadi adalah gaya *Van Der Waals*.
- Proses adsorpsi terjadi tanpa memerlukan energi aktivasi.
- Panas adsorpsi yang dikeluarkan rendah, $\Delta H < 20$ kJ/mol.
- Ikatan yang terbentuk dalam adsorpsi fisik dapat diputuskan dengan mudah, yaitu dengan cara pemanasan pada temperatur 150-200 °C selama 2-3 jam.
- Proses adsorpsi *reversible*.

2. Adsorpsi Kimia (*Chemisorption*)

Adsorpsi kimia merupakan adsorpsi yang terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben. Jenis adsorpsi ini diberi istilah absorpsi (Suryawan, 2004). Ikatan yang terbentuk merupakan ikatan yang kuat sehingga lapisan yang terbentuk adalah lapisan *monolayer*. Adsorpsi kimia memiliki ciri-ciri berikut ini :

- Proses adsorpsi terjadi pada *ambient* dengan temperatur tinggi dibawah temperatur kritis dari adsorbat.

- Interaksi antara adsorbat dan adsorben berupa ikatan kovalen.
- Proses adsorpsi memerlukan aktivasi yang besar.
- Proses adsorpsi reversibel pada temperatur tinggi.
- Panas adsorpsi yang dikeluarkan $50 < \Delta H < 800$ kJ/mol.

2.1.2 Faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi

Daya serap adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya yaitu pH, temperatur, konsentrasi logam, dan luas permukaan adsorben. (Cechinel et al., 2013). Adapun faktor- faktor lain yang mempengaruhi daya adsorpsi yaitu :

1. Jenis Adsorbat

a. Ukuran molekul adsorbat

Ukuran molekul adsorbat yang sesuai merupakan hal yang penting agar proses adsorpsi dapat terjadi, karena molekul-molekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameternya lebih kecil atau sama dengan diameter pori adsorben.

2. Suhu

Pada saat molekul-molekul adsorbat menempel pada permukaan adsorben terjadi pembebasan sejumlah energi sehingga adsorpsi digolongkan bersifat eksoterm. Bila suhu rendah maka kemampuan adsorpsi meningkat sehingga adsorbat bertambah.

3. Karakteristik Adsorben

Ukuran pori dan luas permukaan adsorben merupakan karakteristik penting adsorben. Ukuran pori berhubungan dengan luas permukaan semakin kecil ukuran pori adsorben maka luas permukaan semakin tinggi. Sehingga jumlah molekul yang teradsorpsi akan bertambah. Selain itu kemurnian adsorben juga merupakan karakterisasi yang utama dimana pada fungsinya adsorben yang lebih murni yang lebih diinginkan karena kemampuan adsorpsi yang baik.

2.1.3 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi adalah hubungan kesetimbangan antara konsentrasi dalam fase fluida dan konsentrasi di dalam partikel adsorben pada suhu tertentu. Ada beberapa isoterm adsorpsi yang diketahui seperti model isoterm Langmuir dan Freundlich.

1. Isoterm Langmuir

Pada isoterm ini secara teoritis menganggap bahwa hanya sebuah monolayer gas yang teradsorpsi, selain itu adsorpsi molekul zat terlarut terlokalisasi, yaitu sekali adsorpsi, molekul-molekul ini tidak dapat bergerak disekeliling permukaan padatan. Selain pernyataan di atas isoterm ini juga mengasumsikan bahwa panas adsorpsi, ΔH_{ads} , tidak bergantung pada luas permukaan yang ditutupi gas.

Persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir :

$$\frac{C}{q} = \frac{K}{q_0} + \frac{1}{q_0} C \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

Dimana :

C = konsentrasi zat terlarut pada saat kesetimbangan

q = masa zat terlarut diadsorpsi per masa adsorben

K = Konstanta adsorpsi yang didapat dari percobaan (intersept)

q₀ = daya adsorpsi maksimum

2. Isoterm Freundlich

Pada Isoterm ini persamaan diturunkan secara empirik, dengan asumsi bahwa penyerapan terjadi multicomponent. Persamaan dapat diturunkan dari adsorpsi zat padat dalam air atau *solid-aquos system* (Sheindorf, 1980). Bentuk persamaannya yaitu :

$$\frac{x}{m} = k C^{1/n} \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

Dimana :

x = Jumlah zat yang diserap

m = Berat adsorben

C = Konsentrasi zat setelah adsorpsi

n dan k = Konstanta yang diperoleh dari percobaan

Jika persamaan tersebut dialogarithmakan, maka :

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log C + \log k \dots\dots\dots (2.3)$$

2.2 Kontaminasi Logam Tembaga di Perairan

Adanya logam berat di perairan, berbahaya baik secara langsung terhadap kehidupan organisme, maupun efeknya secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (PPLH-IPB, 1997; Sutamihardja dkk, 1982) yaitu:

1. Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan, dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan).
2. Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut.
3. Mudah terakumulasi, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air.
4. Tembaga bersifat racun terhadap semua tumbuhan pada konsentrasi larutan di atas 0,1 ppm. Konsentrasi yang aman bagi air minum manusia tidak lebih dari 1 ppm.

Konsentrasi normal komponen ini di tanah berkisar 20 ppm dengan tingkat mobilitas sangat lambat karena ikatan yang sangat kuat dengan material organik dan mineral tanah liat. Kehadiran tembaga pada limbah industri biasanya dalam bentuk ion bivalen Cu (II) sebagai *hydrolytic product*. Beberapa industri seperti pewarnaan, kertas, minyak, industri pelapisan melepaskan sejumlah tembaga yang tidak diharapkan. Pada konsentrasi 2,3-2,5 mg/l dapat mematikan ikan dan akan menimbulkan efek keracunan, yaitu kerusakan pada selaput lendir. Tembaga dalam tubuh berfungsi sebagai sintesa hemoglobin dan tidak mudah dieksresikan dalam urine karena sebagian terikat dengan protein, sebagian dieksresikan melalui empedu ke dalam usus dan dibuang ke feses, sebagian lagi menumpuk dalam hati

dan ginjal, sehingga menyebabkan penyakit anemia dan tuberculosis (Saeni, 1997).

2.3 Tulang Sapi

Tulang sapi memiliki kandungan utama berupa material anorganik yaitu hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, kalsium fosfat, karbonat dan mengandung sekitar 1% asam sitrat. Penyusunan utama tulang adalah trikalsium fosfat dengan sebagian kecil kalsium karbonat yang berpotensi sebagai adsorben (Akbar, 2012).

Secara fisik, tulang memiliki pori-pori yang sangat memungkinkan memiliki kemampuan dalam mengadsorpsi zat-zat lain ke dalam pori-pori di permukaannya serta mengandung kalsium hidroksiapatit, sehingga tulang sapi dapat digunakan sebagai adsorben aktif untuk menyerap logam berat Pb , Fe^{3+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , dan CN^- yang berbahaya bagi lingkungan sekitar kita baik itu sungai, danau, air, tanah dan lain-lain yang berasal dari limbah rumah tangga, pertanian, pertambangan, transportasi dan perindustrian (Syamberah dkk., 2015).

2.4 Proses Pembuatan Adsorben

Pada proses pembuatan adsorben, kegiatan yang dilakukan adalah aktivasi, aktivasi dapat dilakukan secara kimia maupun fisika. Pada aktivasi kimia bahan dasarnya direndam dengan bahan kimia seperti asam fosfor, seng klorida, asam sulfat, kalium tiosianat, hidroksida dan karbonat dari logam alkali serta klorida dari potasium, kalsium dan magnesium yang dapat meluruhkan senyawa-senyawa organik yang ada dalam bahan baku dan menghilangkan oksida-oksida logam yang menutupi pori (Pradinata dkk., 2012).

Aktivasi adsorben dengan asam paling umum dilakukan dan terbukti sangat efektif dalam meningkatkan kapasitas penyerapan adsorben, salah satunya dengan digunakannya asam nitrat (HNO_3) sebagai aktivator dalam pembuatan adsorben (Gupta, 1998). Asam nitrat (HNO_3) dikenal juga sebagai *aqua fortis*, hydrogen nitran ataupun nitril hidroksida. Dikarenakan sifat asam dan pengoksidasiannya sangat kuat, asam nitrat umumnya digunakan pada banyak proses pembuatan bahan-bahan kimia. Seperti halnya asam pada kebanyakan,

asam nitrat bereaksi dengan basa, dan karbonat untuk membentuk garam, namun dikarenakan sifatnya sebagai pengoksidasi, asam nitrat tidak selalu bereaksi seperti asam pada umumnya, dan asam nitrat sangat larut dalam air. Larutan HNO_3 0,1 M terbukti sangat efisien untuk proses desorpsi logam timbal (Pb) dari karbon aktif yang jenuh (Cechinel et al., 2013).

2.5 Karakterisasi Adsorben

Karakterisasi adsorben dilakukan untuk mengetahui kandungan senyawa dan sifat-sifat fisik maupun kimia dalam suatu adsorben. Karakterisasi adsorben dapat dilakukan dengan teknik spektroskopi infra merah atau biasa disebut *Fourier Transform Infrared* (FTIR) yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsional senyawa yang terkandung dalam adsorben tulang sapi.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) atau spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati menganalisa komposisi kimia dari senyawa-senyawa organik, polimer, coating atau pelapisan, material semikonduktor, sampel biologi, senyawa-senyawa anorganik, dan mineral dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau pada Bilangan Gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Teknik spektroskopi infra merah terutama untuk mengetahui gugus fungsional suatu senyawa, juga untuk mengidentifikasi senyawa, menentukan struktur molekul, mengetahui kemurnian, dan mempelajari reaksi yang sedang berjalan (Rio, 2011).

Selain itu, karakterisasi juga dapat dilakukan menggunakan alat berupa SEM (*Scanning Electron Microscope*). SEM merupakan salah satu tipe mikroskop elektron yang mampu menghasilkan resolusi tinggi dari Gambaran suatu permukaan sampel. Oleh karena itu gambar yang dihasilkan oleh SEM mempunyai karakteristik secara kualitatif dalam dua dimensi karena menggunakan elektron sebagai pengganti gelombang cahaya serta berguna untuk menentukan struktur permukaan sampel. Material yang dikarakterisasi SEM yaitu berupa lapisan tipis yang memiliki ketebalan 20 μm dari permukaan. Gambar

topografi permukaan berupa tonjolan, lekukan dan ketebalan lapisan tipis dari penampang melintangnya (Mulder,1996). SEM atau mikroskop elektron ini memfokuskan sinar elektron (electron beam) di permukaan obyek dan mengambil gambar dengan mendeteksi elektron yang muncul pada permukaan obyek. Perbedaan tipe yang berbeda dari SEM memungkinkan penggunaan yang berbeda-beda antara lain untuk studi morfologi, analisis komposisi dengan kecepatan tinggi, kekasaran permukaan, porositas, distribusi ukuran partikel, homogenitas material atau untuk studi lingkungan tentang masalah sensitifitas material (Cahyana dkk., 2014)

2.6 Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) ditujukan untuk analisis kuantitatif terhadap unsur-unsur logam. Alat ini memiliki sensitivitas yang sangat tinggi, sehingga sering dijadikan pilihan utama untuk menganalisis unsur logam yang konsentrasinya sangat kecil (ppm atau ppb). Prinsip dasar pengukuran SSA adalah penyerapan energi (sumber cahaya) oleh atom-atom dalam keadaan dasar menjadi atom-atom dalam keadaan tereksitasi. Atom-atom dalam keadaan dasar ini kemudian menyerap radiasi yang diberikan dari unsur-unsur yang bersangkutan. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala.

2.7 Penelitian Terdahulu

Penelitian ini mengacu pada penelitian terdahulu yang memiliki kesamaan dengan penelitian yang akan dilakukan. Kesamaan yang dimaksud meliputi kesamaan aktivator, bahan adsorben yang digunakan, logam yang diuji maupun metoda yang akan digunakan. Daftar penelitian sebelumnya terdapat pada Tabel 2.1 pada halaman selanjutnya.

Tabel 2.1. Daftar Penelitian Proses Adsorpsi Terdahulu

No	Judul Penelitian	Penulis	Parameter	Aktivator	Hasil
1	Adsorpsi Ion Logam Tembaga (Cu^{2+}) Menggunakan Tulang Sapi dalam Kolom Fixed Bed	Suhartono, J. Sirin, F. Rolly. M.	Cu^{2+}	Tidak Ada	Laju alir suatu adsorben sebanding dengan waktu kontak untuk mencapai keadaan jenuh dan tulang sapi kurang baik sebagai adsorben jika dilakukan pemanasan pada suhu 103°C
2	Kemampuan Serapan Abu Tulang Sapi Terhadap Variasi Konsentrasi Ion Nitrat	N.Yusnita, S.Anita, dan Itnawita.	Ion Nitrat	Suhu 800°C	Penyerapan optimum ion nitrat berdasarkan pengaruh konsentrasi terjadi pada 10 mg/L dengan efisiensi penyerapan 80,05%.
3	Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone	Maria, A.P.C. Selene, M.A.G. DAN Antonio, A.	Pb^{2+}	HNO_3	Proses aktivasi tulang sapi dengan HNO_3 menjadi karbon aktif terbukti menghilangkan pengotor dan meningkatkan gugus asam untuk menyerap ion Pb^{2+} dan efisiensi penyerapan hingga 80%.