

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAAN

4.1 Umum

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah tulang sapi yang tidak dimanfaatkan lagi untuk digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi logam berat Cd^{2+} . Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan larutan Cd^{2+} buatan yang tidak secara langsung pada penelitian tidak menggunakan limbah yang berasal dari industri batik, hal ini disebabkan karena limbah yang terdapat dari hasil industri batik tidak hanya mengandung logam Cd melainkan terdapat kandungan logam lain dimana hal tersebut dapat mengurangi kemampuan adsorben yang akan terpusat pada logam Cd sebagai objek penelitian. Pada penelitian ini logam Cd dibuat dari logam induk dengan konsentrasi 1000 mg/l lalu diencerkan dengan menggunakan aquades.

Penelitian ini dimulai dari proses persiapan bahan biomassa dari tulang sapi yaitu dilakukan pencucian, perebusan, dan di oven untuk menghilangkan kandungan air tulang sapi. Selanjutnya dilakukan penghalusan tulang sapi. Setelah proses pembersihan, pengeringan dan penghalusan telah selesai dilakukan proses aktivasi menggunakan HNO_3 yang bertujuan untuk menghilangkan kotoran yang menutup pori-pori tulang sapi sehingga luas permukaan bertambah dan diharapkan bisa mengaktifkan gugus fungsi baru untuk membantu penyerapan logam Cd, lalu hasil aktivasi tersebut akan di oven kembali dan diayak hingga 100 mesh.

Penelitian akan menggunakan volume larutan Cd^{2+} sebesar 50 ml dan alat berupa magnetic stirrer untuk melakukan kontak antara larutan Cd^{2+} dengan adsorben, kemudian akan diuji dengan menggunakan AAS. Variabel yang akan digunakan di dalam penelitian ini terdiri dari 4 variabel diantaranya adalah variasi massa, variasi pH, variasi waktu, dan variasi konsentrasi.

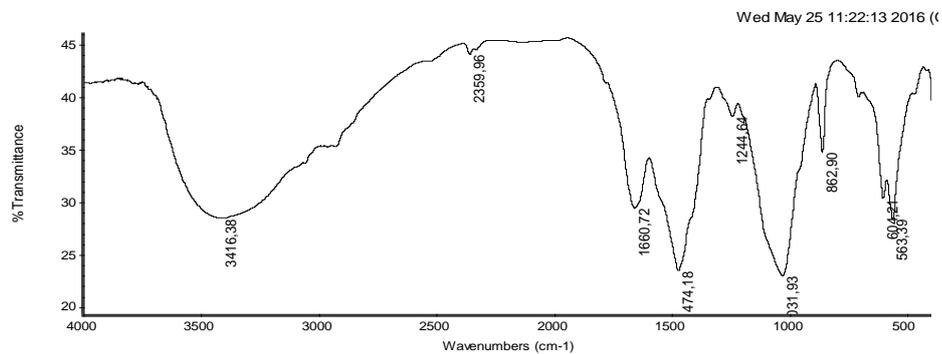
Pada tahap akhir dari penelitian ini, hasil penelitian dari variabel massa optimum, pH optimum, waktu optimum akan digunakan sebagai kondisi saat melakukan percobaan dengan variasi konsentrasi dari konsentrasi rendah ke konsentrasi tinggi untuk mengetahui nilai kemampuan penyerapan maksimum yang dapat dilakukan adsorben.

4.2 Karakteristik Adsorben

Pada penelitian ini, dilakukan pengujian karakteristik adsorben dengan menggunakan alat berupa *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) atau spektroskopi infra merah yang bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa, menemukan struktur molekul, mengetahui kemurnian, dan mempelajari reaksi yang sedang berjalan serta menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) atau mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari material yang dianalisis.

4.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Penggunaan alat *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi dari adsorben yang akan digunakan dalam penelitian, dengan mengetahui gugus fungsi dari nilai selulosa yang terdapat di dalam adsorben maka akan diketahui seberapa besar perbedaan sudut pandang gugus fungsi yang akan terjadi jika adsorben diaktivasi dengan HNO₃ atau tidak teraktivasi.



Collection time: Wed May 25 08:58:48 2016 (GMT+07:00)

Wed May 25 11:22:12 2016 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: *0276-3 Non Act

Region: 4000.00 400.00

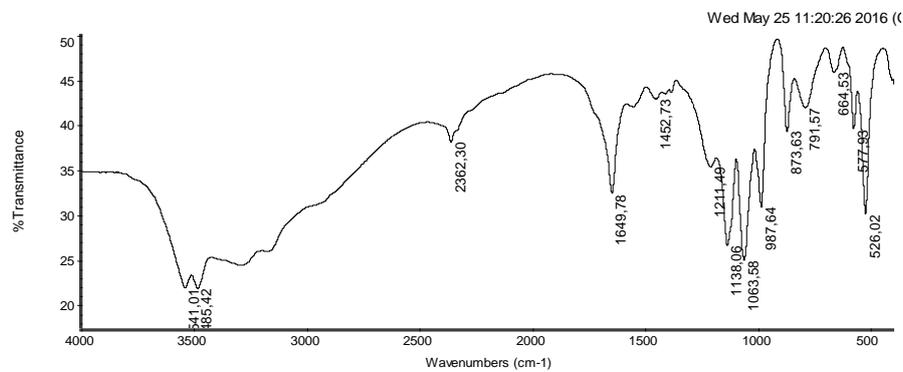
Absolute threshold: 46,385

Sensitivity: 50

Peak list:

Position	Intensity
1031,93	22,899
1474,18	23,389
1660,72	28,323
2359,96	28,399
3416,38	29,346
474,18	30,285
604,21	34,709
862,90	38,117
1244,64	44,047

Gambar 4.1 Gugus Fungsi Adsorben Tanpa Teraktivasi HNO₃
(Sumber: Data Primer)



Collection time: Wed May 25 08:48:27 2016 (GMT+07:00)

Wed May 25 11:20:24 2016 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: *0276-1 Act-HNO3

Region: 4000.00 400.00

Absolute threshold: 50,466

Sensitivity: 50

Peak list:

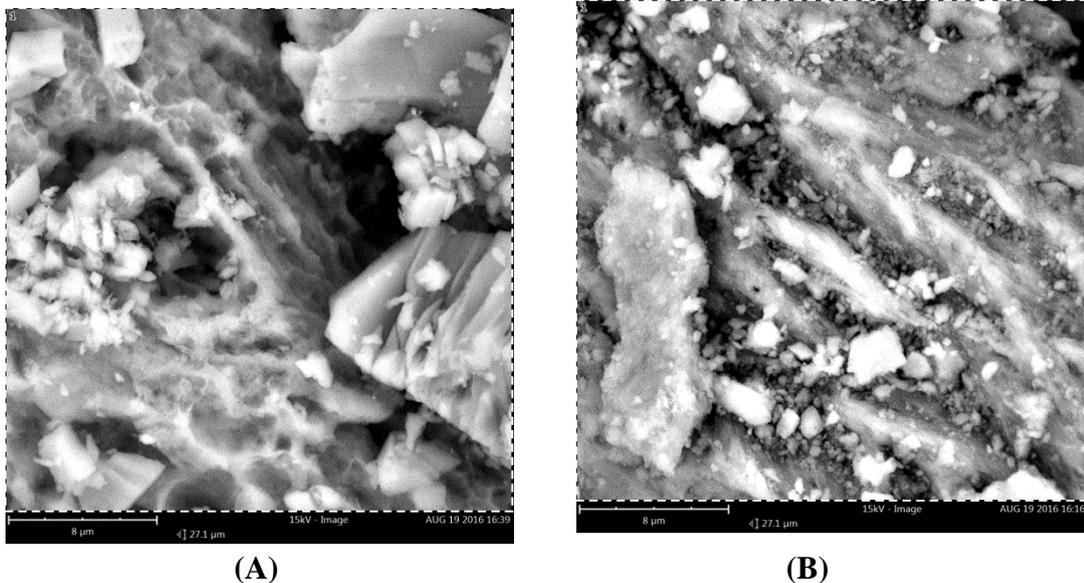
Position	Intensity
3485,42	21,747
3541,01	21,827
1063,58	24,917
1138,06	26,564
526,02	30,012
987,64	30,837
1649,78	32,287
1211,49	35,339
2362,30	38,090
873,63	38,279
577,93	39,509
791,57	41,871
1452,73	42,917
664,53	45,863

Gambar 4.2 Gugus Fungsi Adsorben Teraktivasi Dengan HNO₃
(Sumber: Data Primer)

Berdasarkan data FTIR diatas dapat dilihat bahwa ada perubahan gugus fungsi adsorben sebelum dan setelah diaktivasi HNO₃ 1 M. Pada adsorben tulang sapi teraktivasi HNO₃ 1 M muncul gugus fungsi baru yaitu –OH yang termasuk senyawa asam karbositat pada panjang gelombang 3416,38 cm⁻¹. Dari grafik hasil FTIR terjadi perubahan adsorben teraktivasi dengan tanpa aktivasi. Pengotor yang terdapat pada adsorben tulang sapi akan hilang (terlarut) karena proses aktivasi dengan HNO₃, sehingga pada spektra FTIR adsorben tulang sapi setelah diaktivasi muncul gugus baru –OH dengan panjang gelombang 3541,01 dan 3485,42, gugus keton C=O dan amina (-NH₂) yang berfungsi sebagai pengikat logam (Mohamad, 2012).

4.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

Penggunaan alat Scanning Electron Microscope (SEM) bertujuan untuk mengetahui bagaimana penggambaran bentuk permukaan dari material yang dianalisis. Dengan mengetahui bentuk permukaan adsorben maka akan dapat mengetahui besar luas permukaan yang terbentuk pada adsorben, jika semakin besar luas total permukaan maka adsorben akan memiliki kemampuan penyerapan yang semakin baik karena besarnya jumlah ion logam yang dapat diikat dipermukaan adsorben. Pada pengujian ini, perbesaran pada mikroskop digunakan sebesar 15 kv. Pengujian dilakukan terhadap adsorben diaktivasi dapat dilihat pada **Gambar 4.3 (A)** dan tanpa aktivasi dapat dilihat pada **Gambar 4.3 (B)** yang akan digunakan didalam penelitian.



Gambar 4.3 (A) Hasil SEM Adsorben Teraktivasi (B) Hasil SEM Adsorben Tanpa Aktivasi
(Sumber: Data Primer)

Dari hasil gambar diatas dapat dilihat bentuk morfologi dari adsorben yang digunakan dalam penelitian ini, dari tampak permukaan hampir tidak ada perbedaan dari kedua jenis adsorben baik diaktivasi maupun tidak teraktivasi. Hal ini dapat memberikan dampak positif untuk memberikan luas permukaan yang lebih besar.

4.3 Pengujian Kemampuan Adsorpsi

Pada Tahap ini, pengujian adsorben yang diaktivasi dan tanpa teraktivasi akan dilakukan menggunakan larutan Cd sintesis yang diambil dari larutan baku 1000 ml. Pengujian akan dimulai dari variasi massa adsorben, variasi pH larutan, variasi waktu kontak, dan variasi konsentrasi larutan uji. Pengujian nilai konsentrasi akan dibaca menggunakan alat AAS.

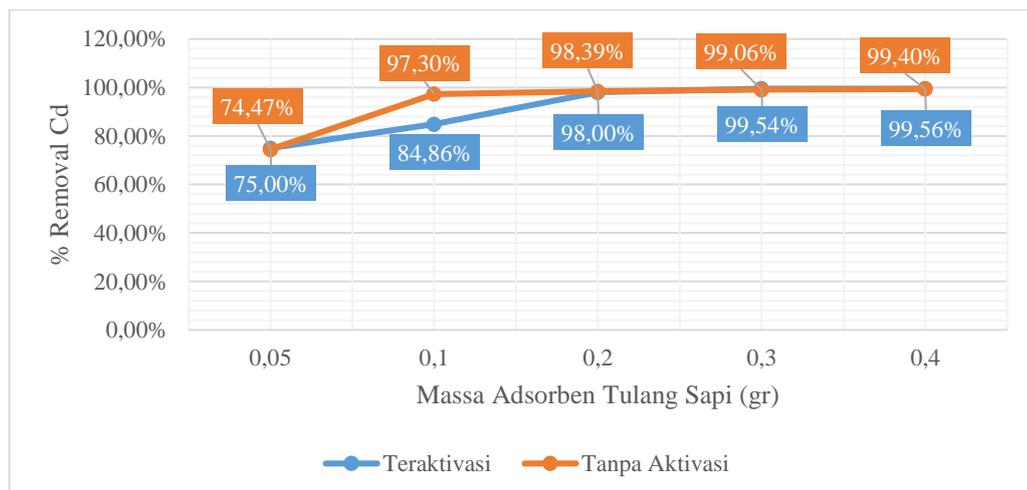
4.3.1 Variasi Massa Optimum

Pada percobaan ini akan dilakukan pengujian maasa optimum dengan variasi massa masing-masing adalah 50, 100, 200, 300, dan 400 mg. Hasil data uji AAS variasi massa adsorben dapat dilihat pada **Tabel 4.1** serta grafik dapat dilihat pada **Gambar 4.4** sebagai berikut:

Tabel 4.1 Hasil Data Uji Coba Variasi Massa Adsorben Tulang Sapi

Tulang Sapi Tanpa Aktivasi Asam Nitrat						
No.	Massa (gr)	Konsentrasi Awal (mg/l)	Konsentrasi Akhir (mg/l)	% Removal	pH Awal	pH Akhir
1	Inlet	56,8	1,136	-	6,08	6,8
2	0,05	56,8	14,5	74,47%	6,02	6,58
3	0,1	56,8	1,531	97,30%	6,09	6,59
4	0,2	56,8	0,912	98,39%	6,04	6,06
5	0,3	56,8	0,535	99,06%	6,05	6,09
6	0,4	56,8	0,339	99,40%	6,08	6,8
Tulang Sapi Teraktivasi Asam Nitrat						
No.	Massa (gr)	Konsentrasi Awal (mg/l)	Konsentrasi Akhir (mg/l)	% Removal	pH Awal	pH Akhir
1	Inlet	56,8	10,4	-	6,05	6,55
2	0,05	56,8	14,2	75,00%	6,01	6,15
3	0,1	56,8	8,6	84,86%	5,98	6,87
4	0,2	56,8	1,134	98,00%	5,96	5,93
5	0,3	56,8	0,262	99,54%	5,98	5,8
6	0,4	56,8	0,25	99,56%	5,95	5,86

Dari data tersebut terlihat peningkatan yang signifikan. Dari jumlah konsentrasi yang mampu diserap, kemampuan penyerapan adsorben dari tulang sapi aktivasi maupun tidak teraktivasi memiliki kemampuan sangat baik karena dapat melakukan penyerapan hingga 99%.

**Gambar 4.4 Grafik Variasi Massa Adsorben Tulang Sapi**

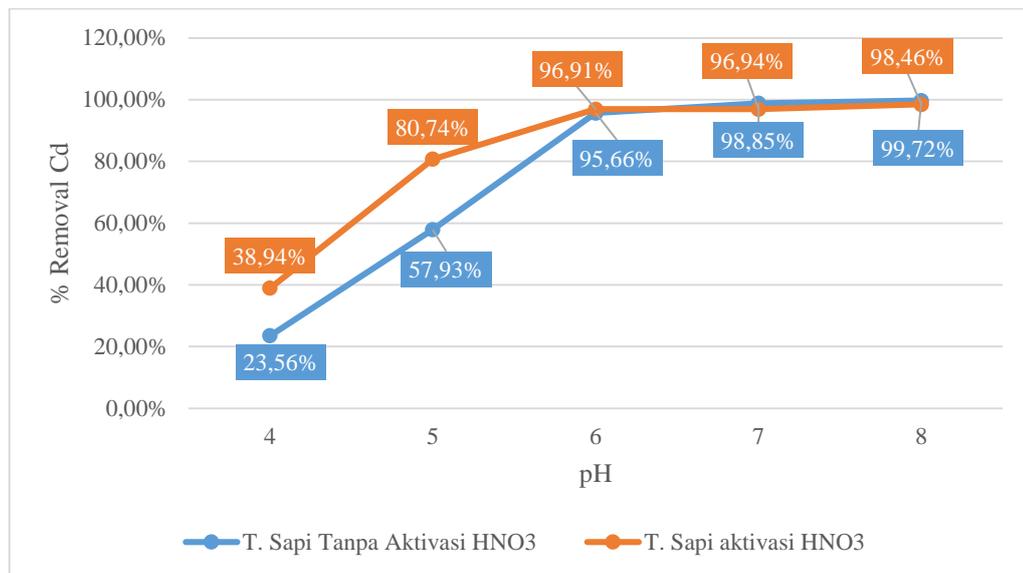
Dari hasil penelitian variasi massa diambil kesimpulan bahwa kemampuan adsorben aktivasi maupun tanpa teraktivasi sudah cukup baik, namun jika dilakukan perbandingan pada massa 100 mg adsorben teraktivasi hanya mencapai 84,86% sedangkan adsorben tanpa aktivasi dengan massa 100 mg sudah mencapai 97,30%. Oleh karena itu, pada penelitian variabel selanjutnya digunakan massa adsorben 100 mg.

4.3.2 Variasi pH Optimum

Percobaan pada variasi pH larutan akan menggunakan data hasil percobaan variasi massa, data massa optimum yang didapat dari variasi massa didapat sebesar 100 mg. Pada percobaan ini, waktu kontak dan konsentrasi larutan yang digunakan tetap sama seperti sebelumnya yaitu waktu 2 jam dan konsentrasi 50 mg/l hanya saja pH larutan yang berbeda. Variasi pH yang digunakan pada percobaan ini yaitu pH 4, 5, 6, 7, dan 8 serta 1 sampel sebagai kontrol. Hasil data yang diperoleh dari hasil pengujian AAS dari variasi pH larutan dapat dilihat pada **Tabel 4.2** serta **Gambar 4.5** sebagai berikut:

Tabel 4.2 Hasil Data Uji Coba Variasi pH Adsorben Tulang Sapi

T. Sapi Tanpa Aktivasi HNO ₃										
No	Massa (gr)	pH Rencana	pH Awal	x1	x2	x3	x4	Konsentrasi Awal (mg/l)	Konsentrasi Akhir (mg/l)	Removal %
1	0,1	4	6,68	4,15	4,21	4,23	5,8	47,25	36,12	23,56%
2	0,1	5	6,73	5,13	5,01	5,03	6,3	47,25	19,88	57,93%
3	0,1	6	6,55	6,05	6,07	6,08	7,08	47,25	2,05	95,66%
4	0,1	7	6,78	7,08	7,08	7,09	7,5	47,25	0,545	98,85%
5	0,1	8	6,67	8	8	8,01	7,9	47,25	0,13	99,72%
Inlet								47,25		
T. Sapi aktivasi HNO ₃										
No.	Massa (gr)	pH Rencana	pH Awal	x1	x2	x3	x4	Konsentrasi Awal (mg/l)	Konsentrasi Akhir (mg/l)	Removal %
1	0,1	4	6,57	4,08	4,08	4,03	4,92	47,25	28,85	38,94%
2	0,1	5	6,67	5,08	5,08	5,09	5,5	47,25	9,1	80,74%
3	0,1	6	6,55	6,04	6,04	6,03	6,17	47,25	1,458	96,91%
4	0,1	7	6,73	7,04	7,04	7,01	6,99	47,25	1,448	96,94%
5	0,1	8	6,64	7,99	7,99	8,01	7,72	47,25	0,727	98,46%



Gambar 4.5 Grafik Variasi pH Adsorben Tulang Sapi

Hasil dari uji coba ini menunjukkan semakin meningkat pH larutan maka semakin tinggi penyerapan logam Cd^{2+} dan adsorben tulang sapi aktivasi maupun non aktivasi hampir sama penyerapannya. Pada pH rendah, ion H^+ berkompetisi dengan kation logam Cd^{2+} untuk berkaitan dengan gugus aktif adsorben, sehingga ada beberapa bagian yang melepaskan H^+ maupun Cd^{2+} . Kation logam berat akan benar-benar dilepaskan dibawa kondisi asam yang ekstrim. Namun pada pH tinggi menuju basa proses adsorpsi logam Cd^{2+} ditambahkan NaOH terjadi reaksi kimia menjadi $\text{Cd}(\text{OH})_2$ yaitu merupakan endapan putih, Dimana dapat dilihat pada pH 8 sebagai (kontrol) adsorpsi mulai meningkat (Ahmad Dkk, 2009).

4.3.3 Variasi Waktu Kontak

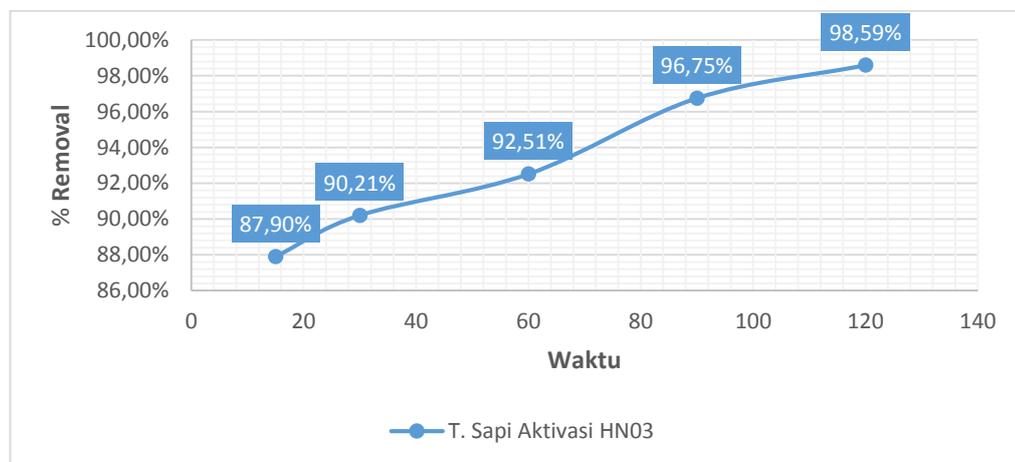
Percobaan dengan variasi waktu kontak akan menggunakan adsorben yang teraktivasi karena pada penelitian variasi massa dan variasi pH tidak ada perbedaan yang signifikan antara adsorben aktivasi dengan tidak teraktivasi, oleh karena itu pada penelitian variabel selanjutnya hanya digunakan adsorben aktivasi. Pada percobaan variasi waktu kontak menggunakan data dari penelitian sebelumnya yaitu massa optimum adsorben sebesar 100 mg serta pH optimum 7. Pada percobaan ini, konsentrasi larutan yang digunakan tetap sama seperti sebelumnya yaitu 50 mg/l hanya saja waktu pengadukan yang berbeda. Variasi waktu kontak

yang digunakan yaitu 15, 30, 60, 90, dan 120 dengan kecepatan pengadukan 150 rpm dan menggunakan alat magnetic stirer.

Tabel 4.3 Hasil Data Uji AAS Variasi Waktu Kontak

T. Sapi Aktivasi HN03								
No.	Massa (gr)	Waktu (menit)	pH Rencana	pH Awal	pH Akhir	Konsentrasi Awal (mg/l)	Konsentrasi Akhir (mg/l)	Removal %
1	0,1	15	7	7,05	7,09	43,4	5,25	87,90%
2	0,1	30	7	7,02	7,11	43,4	4,25	90,21%
3	0,1	60	7	7,02	6,95	43,4	3,25	92,51%
4	0,1	90	7	7,02	6,9	43,4	1,41	96,75%
5	0,1	120	7	7,04	6,9	43,4	0,61	98,59%
Inlet						43,4	-	-

Dari data tersebut nilai konsentrasi awal larutan Cd yang didapat yaitu 43,4 mg/l pada setiap sampel yang diuji. Pada penelitian waktu kontak tidak menggunakan sampel kontrol. Jika data tersebut dibuat kedalam grafik dapat dilihat pada **Gambar 4.6** sebagai berikut:



Gambar 4.6 Grafik Variasi Waktu Kontak Adsorben Tulang Sapi

Dapat disimpulkan dari hasil percobaan variasi waktu kontak ini adalah bahwa adsorben dari tulang sapi akan mencapai kemampuan maksimal pada saat waktu kontak 2 jam, namun pada waktu 15 menit adsorben sudah bekerja cukup baik dengan mampu mereduksi sebesar 87,90% dari total konsentrasi larutan sebesar 50 mg/l namun untuk mencapai kondisi puncak penyerapan membutuhkan waktu 2 jam dengan dapat mereduksi 98,5%. Maka waktu kontak optimum dalam percobaan ini yang digunakan adalah 120 menit atau 2 jam.

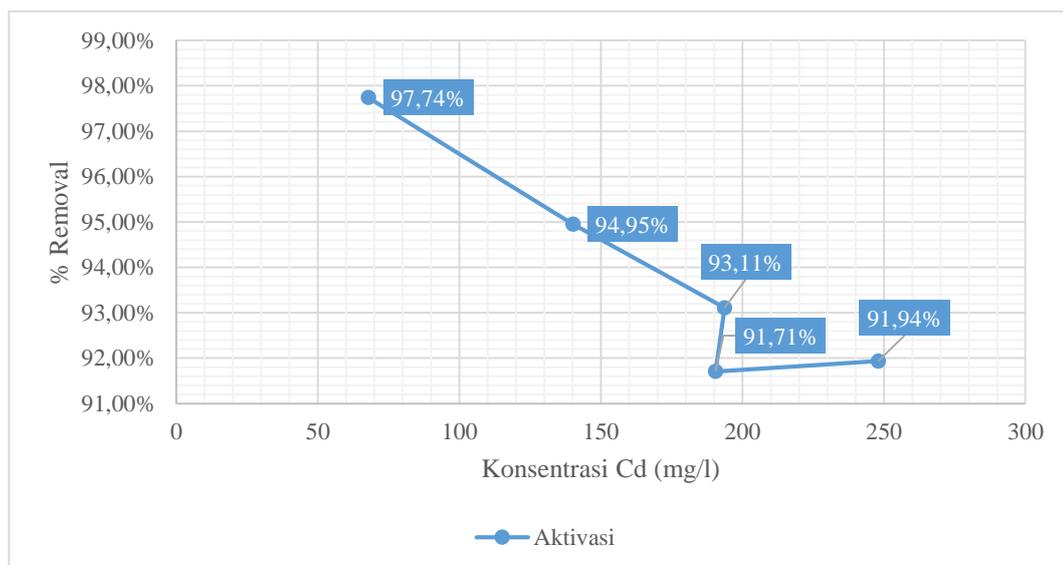
4.3.4 Variasi Konsentrasi

Percobaan ini bertujuan untuk mengetahui sejauh mana kemampuan adsorben dari tulang sampai menyerap konsentrasi logam Cd yang cukup besar. Variasi konsentrasi dalam percobaan ini digunakan 67,8, 140,1, 193,7, 190,5, dan 248 mg/l. Setiap konsentrasi larutan tersebut harus dibuat larutan konsentrasi awal (Co) masing-masing untuk mengetahui selisi konsentrasi sebelum dan sesudah pengujian agar dapat dihitung nilai presentasi penyisihannya. Ketika proses pengadukan selesai maka larutan akan disaring dan diencerkan menjadi konsentrasi 1 mg/l agar dapat dibaca menggunakan alat AAS.

Tabel 4.4 Hasil Data Uji AAS Variasi Konsentrasi

Variasi Konsentrasi Adsorben Aktivasi					
Inlet (mg/l)	Massa Adsorben (gr)	pH Awal	pH Akhir	Konsentrasi Akhir (mg/l)	% Removal
67,8	0,1	7,01	7,03	1,531	97,74%
140,1	0,1	7,03	7,02	7,07	94,95%
193,7	0,1	6,98	7,02	13,35	93,11%
190,5	0,1	7,08	7,04	15,8	91,71%
248	0,1	7,02	7,08	20	91,94%

Dari data yang diperoleh, maka didapat grafik yang diplotkan ke dalam **Gambar 4.7** sebagai berikut:



Gambar 4.7 Grafik Variasi Konsentrasi Adsorben Tulang Sapi

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi larutan maka akan semakin turun larutan Cd yang dapat diserap oleh adsorben, itu menunjukkan bahwa kemampuan adsorben dari tulang sapi dapat menyerap logam Cd dengan konsentrasi yang tinggi.

4.4 Isoterm

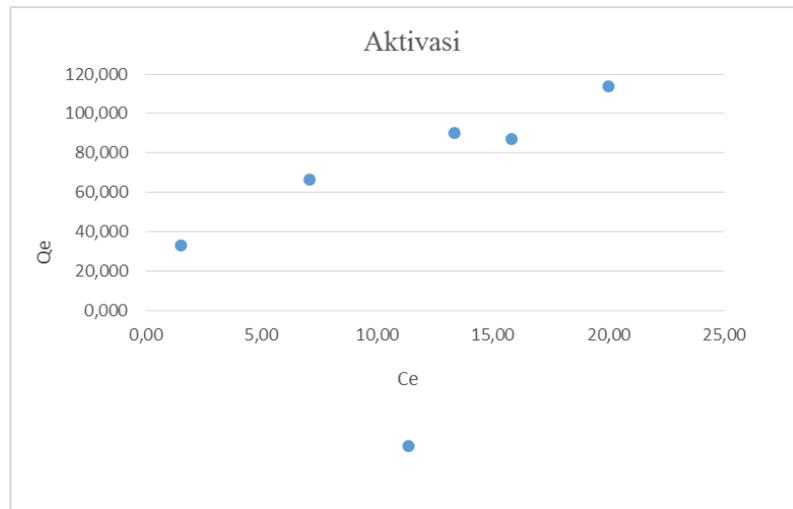
Menurut (Wahyuni, 2013) untuk proses adsorpsi di dalam larutan, jumlah zat yang teradsorpsi bergantung pada beberapa faktor yaitu jenis adsorben, jenis adsorbat atau zat yang teradsorpsi, luas permukaan adsorben, konsentrasi zat terlarut, dan temperatur. Isoterm adsorpsi adalah hubungan yang menunjukkan distribusi adsorben antara fasa teradsorpsi pada permukaan adsorben dengan fasa ruah saat kesetimbangan pada suhu tertentu. Pada percobaan ini digunakan suhu ruangan yaitu 24°C sehingga tidak terlalu berpengaruh di dalam penelitian.

1. Metode Langmuir

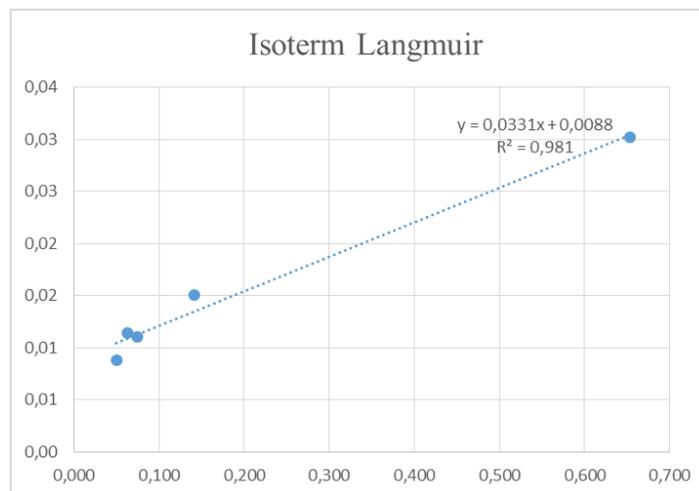
Metode langmuir adalah kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben. Dari data hasil pengujian variasi konsentrasi larutan dapat dihitung nilai dari kemampuan maksimum peyerapan dari adsorben tulang sapi seperti pada **Tabel 4.5** berikut:

Tabel 4.5 Perhitungan Untuk Mencari Nilai Konstanta Langmuir Adsorben Tulang Sapi Teraktivasi

Variasi Konsentrasi Adsorben Aktivasi								
Massa Adsorben (mg)	Volume Larutan (ml)	Konsentrasi Awal (C ₀) (mg/l)	Konsentrasi Akhir (C _e) (mg/l)	Selisih (ΔC) (mg/l)	Persentase Penyisihan %	Langmuir		
						Q _e (mg/g)	1/Q _e	1/C _e
100	50	67,80	1,53	66,27	97,74	33,135	0,03	0,653
100	50	140,10	7,07	133,03	94,95	66,515	0,02	0,141
100	50	193,70	13,35	180,35	93,11	90,175	0,01	0,075
100	50	190,50	15,80	174,70	91,71	87,350	0,01	0,063
100	50	248,00	20,00	228,00	91,94	114,000	0,01	0,050



Gambar 4.8 Pola Isoterm Langmuir



Gambar 4.9 Kurva Kalibrasi Isoterm Langmuir

Berdasarkan **Gambar 4.9** dapat dilihat bahwa data yang diperoleh dari hasil percobaan menunjukkan tren dari isoterm Langmuir sehingga dapat dinyatakan hasil isoterm adsorpsi mengikuti isoterm Langmuir. Pada kurva kalibrasi isoterm Langmuir diperoleh nilai $y = 0,0331x + 0,0088$ dengan slope $R^2 = 0,9817$ yang akan digunakan untuk membandingkan dengan nilai R^2 dari persamaan linear isoterm Freundlich.

2. Metode Freundlich

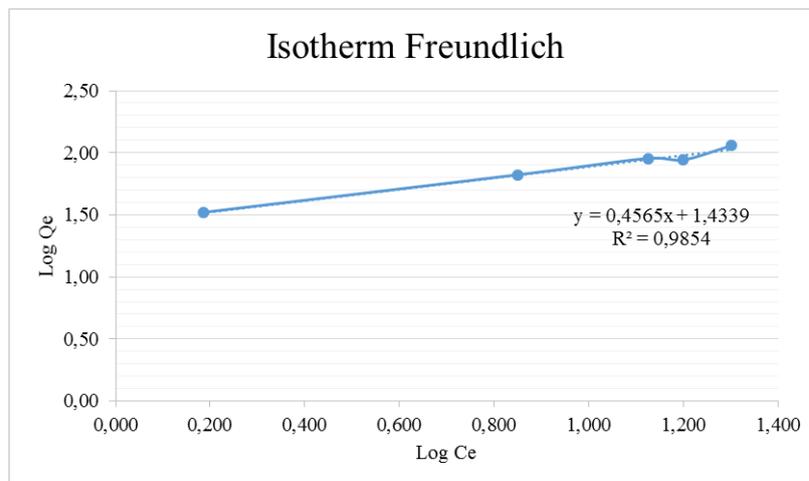
Isoterm Freundlich digunakan jika diasumsikan bahwa terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (*multilayer*) dan site bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap site.

Dari data hasil pengujian variasi konsentrasi larutan dapat dihitung nilai dari kemampuan maksimum peyerapan dari adsorben tulang sapi seperti pada **Tabel 4.6** berikut:

Tabel 4.6 Perhitungan Nilai Adsorpsi Oleh Adsorben

Variasi Konsentrasi Adsorben Aktivasi								
Massa Adsorben (mg)	Volume Larutan (ml)	Konsentrasi Awal (C0) (mg/l)	Konsentrasi Akhir (Ce) (mg/l)	Selisih (ΔC) (mg/l)	Persentase Penyisihan (mg/l)	Freundlich		
						Qe (mg/g)	Log Qe	Log Ce
100	50	67,80	1,53	66,27	97,74	33,1345	1,52	0,185
100	50	140,10	7,07	133,03	94,95	66,515	1,82	0,849
100	50	193,70	13,35	180,35	93,11	90,175	1,96	1,125
100	50	190,50	15,80	174,70	91,71	87,35	1,94	1,199
100	50	248,00	20,00	228,00	91,94	114	2,06	1,301

Dari data diatas didapatkan nilai Log qe dan Log Ce yang nantinya akan diplotkan untuk membuat persamaan linear isoterm Freundlich, dimana nanti hasil persamaan tersebut didapatkan nilai R² yang berguna untuk menentukan model isoterm dari adsorben tulang sapi terhadap logam Cd. Grafik persamaan linear dari isoterm Freundlich tersebut dapat dilihat pada **Gambar 4.10** berikut:



Gambar 4.10 Grafik Persamaan Isoterm Freundlich Tulang Sapi Teraktivasi HNO₃

Dari grafik di atas terdapat persamaan linear isoterm Freundlich dari tulang sapi dengan nilai R² = 0,9854. Kemampuan maksimum adsorpsi dari hasil penelitian adsorben tulang sapi teraktivasi dapat diketahui dari mekanisme pemodelan isoterm Langmuir dan Freundlich Hasil kedua pemodelan tersebut mempunyai nilai konstanta Langmuir (b) yang berguna untuk menentukan nilai

maksimum adsorpsi adsorben tulang sapi, (q_m) dan nilai intercept Freundlich ($\ln K$) yang berguna untuk menentukan nilai maksimum kapasitas adsorben tulang sapi (K_f). Adapun data dari hasil perhitungan dapat dilihat pada **Tabel 4.7** sebagai berikut:

Tabel 4.7 Nilai Mekanisme Adsorpsi Isoterm Langmuir Dan Freundlich

Adsorben	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b	R^2	K_f	$1/N$	R^2
Aktivasi Asam Nitrat	113,8	0,008798	0,981	4,195028	0,4565	0,9854

Dari hasil kedua hasil isoterm dapat disimpulkan bahwa lebih cenderung ke model Freundlich karena nilai slope (R^2) dari isoterm Freundlich 0,9854 atau mendekati 1, dan kemampuan adsorben (q_m) untuk mengadsorpsi sebesar 113,66 mg/g serta nilai konstanta yang tinggi, maka dari itu disimpulkan bahwa kemampuan adsorpsi yaitu semakin besar nilai q_m dan konstanta maka semakin besar kemampuan adsorben untuk mengadsorpsi.

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*, bila permukaan adsorben sudah jenuh maka akan terbentuk lapisan adsorpsi kedua dan seterusnya diatas adsorben yang telah terikat dipermukaan yang disebut adsorpsi *multilayer* (Ikhsan, 2010).