

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Adsorpsi

Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi saat molekul- molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan dan sebagian dari molekul- molekul tadi mengembun di permukaan padatan tersebut (Suryawan, 2004). Adsorpsi atau penyerapan adalah suatu proses yang terjadi ketika suatu fluida, cairan maupun gas, terikat pada suatu padatan atau cairan (zat penyerap, adsorben) dan akhirnya membentuk suatu lapisan tipis atau film (zat terjerap, adsorbat) pada permukaannya. Berbeda dengan absorpsi yang merupakan penyerapan fluida oleh fluida lainnya dengan membentuk suatu larutan (Ginting, 2008).

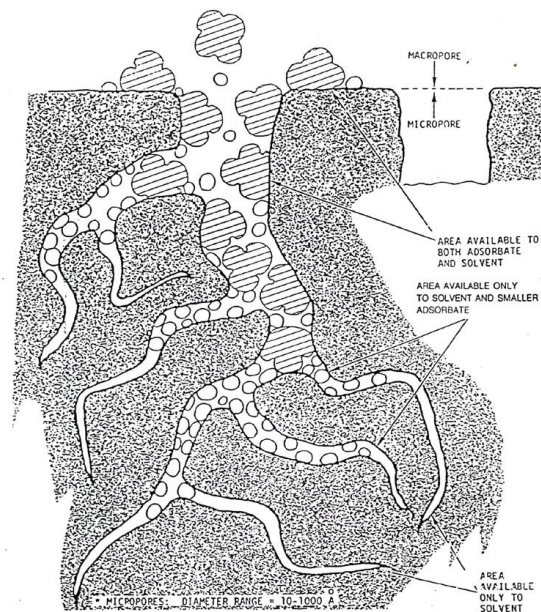


FIGURE 1. Concept of Molecular Screening in Micropores (Diameter Range = 10 to 1000 Å)

Gambar 2.1. Konsep Proses Ikatan antara Adsorben dengan Adsorbat

Sumber: Ginting, 2008

Terdapat 2 jenis adsorpsi yaitu kemisorpsi dan fisorpsi. Kemisorpsi dan fisorpsi dapat terjadi bersamaan. Fisorpsi atau adsorpsi fisik terjadi karena adanya ikatan *van der waals* yang lemah antara permukaan adsorben dengan adsorbat. Secara fisik, adsorbat terdifusi di permukaan adsorben tanpa terikat secara

spesifik. Kemisorpsi terjadi karena adanya ikatan kimia berupa ikatan ion dan kovalen antara adsorben dan adsorbat. Berbeda dengan fisorpsi, kemisorpsi terjadi hanya dalam satu lapisan atau *monolayer*. Fisorpsi dapat terjadi secara efektif pada temperatur yang mendekati temperatur kritis. Kemisorpsi biasanya hanya terjadi pada temperatur yang lebih tinggi dari pada temperatur kritis (Dabrowski, 2001).

2.1.1. Model Adsorpsi

Model adalah tiruan dari suatu kondisi nyata yang menekankan pada aspek-aspek yang dianggap penting dan mengabaikan aspek-aspek lainnya (Schwarzenbach *et al.*, 1993). 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.

Tabel 2.1. Persamaan dan Aplikasi Beberapa Teori Isoterm

Teori Isoterm dari	Persamaan	Aplikasinya pada
Langmuir	$\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{bP}{1 + bP}$	Adsorpsi fisik dan kimia
Freundlich	$V = KP^{\frac{1}{n}} (n > 1)$	Adsorpsi fisik dan kimia
Temkin	$\frac{V}{V_m} = \theta = a \log bP$	Adsorpsi kimia
Fowler	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{2\theta\omega}{kT}\right)$	Adsorpsi fisik dan kimia
BET	$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$	Adsorpsi fisik multimolekuler

Keterangan

$\frac{V}{V_m} = \theta$: derajat penutupan permukaan oleh adsorbat, V: volume gas yang

diadsorpsi V_m : volume gas maksimum yang mungkin teradsorpsi.

P_0 : tekanan uap jenuh gas

A, b, c, K, n merupakan konstanta

ω : term interaksi antara partikel adsorpsi lebih lanjut

k: tetapan gas Boltzman

Sumber: Ginting, 2008

2.1.1.1. Model Adsorpsi Langmuir

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

1. Molekul diadsorpsi oleh *site* (tempat terjadinya reaksi di permukaan adsorben) yang tetap.
2. Setiap *site* dapat “memegang” satu molekul adsorbat.
3. Semua *site* mempunyai energi yang sama.
4. Tidak ada interaksi antara molekul yang teradsorpsi dengan *site* sekitarnya.

Persamaan reaksi kimia dinyatakan dengan K_L^{act} sebagai konstanta kesetimbangan (Schnoor, 1996).



$$K_L^{act} = \frac{\{S-M\}}{\{M\}\{S\}} = \frac{\{S-M\}}{f_M \{M\}\{S\}} \dots\dots\dots 2.2$$

Dimana $[S - M]$ adalah mol zat teradsorpsi per liter larutan, $[M]$ adalah konsentrasi spesies bebas dalam larutan (mol/L), $[S]$ adalah konsentrasi di *site* sedangkan f_m adalah koefisien aktivitas. Dengan menggabungkan persamaan keseimbangan massa (persamaan 2.3) dengan persamaan (2.4) diperoleh persamaan Isoterm adsorpsi Langmuir (Schnoor, 1996).

$$\text{Keseimbangan massa } [S_T] = [S - M] + [S] \dots\dots\dots 2.3$$

$$\text{Langmuir } [S - M] = \frac{K_L^{act} [S_T] f_M [M]}{1 + K_L^{act} f_M [M]} \dots\dots\dots 2.4$$

Dimana $[S_T]$ adalah konsentrasi total di *site*. Dalam bentuk yang umum, persamaan (6.4) dapat ditulis (Tchobanoglous, 1991) :

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m b C}{1 + b C} \dots\dots\dots 2.5$$

Dimana x/m adalah besarnya adsorbat yang teradsorpsi oleh adsorben (mg/gr), q_m adalah maksimum adsorbat yang dapat teradsorpsi, b adalah konstanta Langmuir

(1/mg) dan C adalah konsentrasi adsorbat di air pada saat kesetimbangan. Dengan eksperimen laboratorium, kapasitas adsorpsi maksimum (q_m) dan konstanta Langmuir (b) dapat diperoleh. Untuk memudahkan perhitungan, maka persamaan (2.5) dilinierkan menjadi :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{q_m} \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots 2.6$$

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* = $1/q_m$.

2.1.1.2. 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 (Schnoor, 1996):

$$K_L^{act} = \frac{\{S-M\}}{\{M\}^{1/n}} = \frac{\{S-M\}}{(fM[M])^{1/n}} \dots\dots\dots 2.7$$

Isoterm Freundlich sering digunakan untuk menjelaskan sorpsi kimia organik pada karbon aktif pada konsentrasi yang relatif tinggi di dalam air dan air limbah. Eksponen $1/n$ biasanya kurang dari 1,0 karena *site* dengan energi pengikatan terbesar digunakan lebih dulu, diikuti oleh *site* yang lebih lemah dan seterusnya (Schnoor, 1996). Cara konvensional untuk menyatakan isoterm Freundlich diberikan oleh persamaan (2.8).

$$[S - M] = K_F [M]^{1/n} \dots\dots\dots 2.8$$

Dimana $1/n$ dan K_F adalah konstanta-konstanta Freundlich. Persamaan (2.8) dapat pula ditulis dalam model yang umum sebagai berikut (Sawyer *et al.*, 1994) :

$$\text{Model Freundlich : } \frac{x}{m} = KC^{1/n} \dots\dots\dots 2.9$$

Dimana x/m adalah besarnya adsorbat yang teradsorpsi oleh adsorben (mg/gr), K adalah konstanta Freundlich (mg /g) yang proporsional dengan rasio

distribusi konsentrasi adsorbat di solid-air, $1/n$ menyatakan ketidaklinieran (tanpa satuan) dan C adalah konsentrasi adsorbat di air pada saat kesetimbangan.

Konstanta Freundlich diperoleh dengan eksperimen. Untuk mendapatkan konstanta K dan $1/n$ maka perlu dilakukan linierisasi terhadap persamaan (2.10)

$$\ln(x/m) = \ln K + 1/n \ln C \dots\dots\dots 2.10$$

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* = $\ln K$.

Daya adsorpsi merupakan ukuran kemampuan suatu adsorben menarik sejumlah adsorbat. Proses adsorpsi tergantung pada luas spesifik padatan atau luas permukaan adsorben, konsentrasi keseimbangan zat terlarut atau tekanan adsorpsi gas, temperatur pada saat proses berlangsung dan sifat adsorbat atau adsorben itu sendiri. Makin besar luas permukaannya, maka daya adsorpsinya akan makin kuat. Sifat adsorpsi pada permukaan zat padat sangat selektif artinya pada campuran zat hanya satu komponen yang diadsorpsi oleh zat padat tertentu.

2.1.2. Faktor Pengaruh Adsorpsi

Faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah luas permukaan, pH larutan, temperatur, dan ukuran molekul adsorbat.

A. Luas Permukaan adsorben

Proses adsorpsi merupakan fenomena yang terjadi di permukaan adsorben. Kapasitas adsorpsi suatu material sebanding dengan luas permukaan spesifik dengan anggapan bahwa total dari luas permukaan dapat melakukan proses adsorpsi (El-Sheikh *et al.*, 2004; Naeem *et al.*, 2007). Maka dari itu, semakin besar luas permukaan dan semakin banyak pori yang dimiliki suatu adsorben, maka semakin banyak adsorbat yang terserap dan laju adsorpsi semakin meningkat (Weber, 1972). Luas permukaan yang sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi adalah yang terletak di dimensi molekul dari pori-pori (Culp *et al.*, 1978).

B. Ukuran molekul adsorbat

Ukuran molekul adsorbat yang sesuai merupakan hal 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.

C. pH larutan

pH larutan sangat berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi karena distribusi muatan permukaan adsorben dapat berubah (karena komposisi dari bahan baku dan proses aktivasi) dengan demikian kapasitas adsorpsi bergantung pada gugus fungsi dari adsorbat (Weber, 1972).

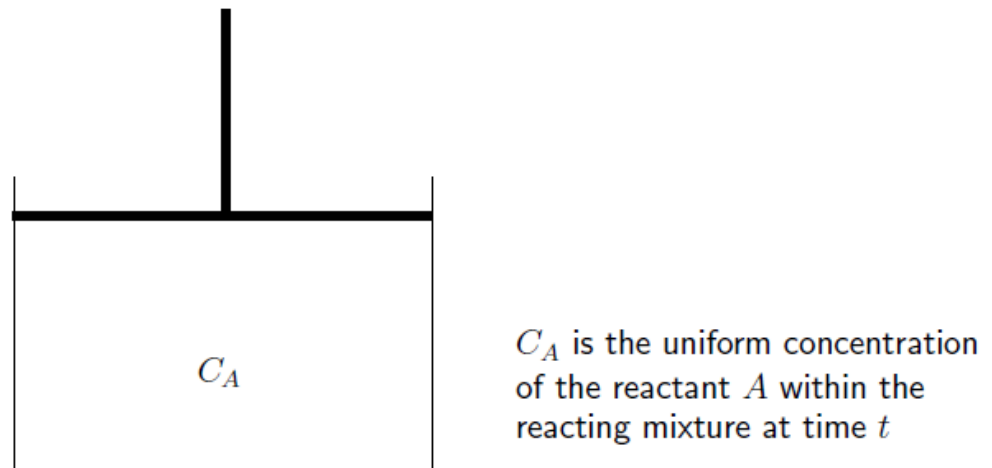
D. Temperatur

Temperatur adalah salah satu parameter penting pada proses adsorpsi. Umumnya proses adsorpsi terjadi secara eksotermik sehingga kapasitas adsorpsi akan meningkat dengan penurunan suhu (Weber, 1972).

2.1.3. Metode *Batch*

Reaktor *batch* merupakan reaktor dengan reaksi pengadukan sempurna dan bersifat tidak kontinyu. Reaktor *batch* hanyalah berupa tanki dimana reaksi terjadi didalamnya tidak ada aliran masuk ataupun keluar dari reaktor tersebut (Stenstrom & Rosso, 2003).

Reaktor *batch* adalah reaktor dimana saat proses reaksi terjadi, tidak ada sesuatu yang dimasukkan maupun dikeluarkan dari reaktor tersebut. Reaktor *batch* yang ideal memiliki reaksi pencampuran yang sempurna. Pada Gambar 2.2, C_A merupakan konsentrasi dari reaktan A yang bereaksi pada waktu t . Adsorpsi secara *batch* akan memberikan gambaran kemampuan dari adsorben dengan cara mencampurkannya dengan larutan yang tetap jumlahnya dan mengamati perubahan kualitasnya pada selang waktu tertentu (Ruthven, 1984).



Gambar 2.2. Pemodelan Reaktor Batch

Sumber: Ruthven, 1984

2.2. Adsorben

Adsorben adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas di dalamnya (Suryawan, 2004). Adsorben merupakan material berpori, dan proses adsorpsi berlangsung di dinding pori-pori atau pada lokasi tertentu pada pori tersebut.

Adsorben dapat digolongkan menjadi 2 jenis, yaitu adsorben tidak berpori (*non-porous sorbents*) dan adsorben berpori (*porous sorbents*) (Atmoko, 2012) :

A. Adsorben tidak berpori (*non-porous sorbents*)

Adsorben tidak berpori dapat diperoleh dengan cara presipitasi deposit kristalin seperti BaSO_4 atau penghalusan padatan kristal. Luas permukaan spesifiknya kecil, tidak lebih dari $10 \text{ m}^2/\text{g}$ dan umumnya antara 0,1 s/d $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Adsorben tidak berpori seperti filter karet (*rubber filters*) dan karbon hitam bergrafit (*graphitized carbon blacks*) adalah jenis adsorben tidak berpori yang telah mengalami perlakuan khusus sehingga luas permukaannya dapat mencapai ratusan m^2/g .

B. Adsorben berpori (*porous sorbents*)

Luas permukaan spesifik adsorben berpori berkisar antara 100 s/d 1000 m²/g. Biasanya digunakan sebagai penyangga katalis, dehidrator, dan penyeleksi komponen. Adsorben ini umumnya berbentuk granular. Klasifikasi pori menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) adalah :

A. Mikropori : Diameter < 2 nm

B. Mesopori : Diameter 2 < d < 50 nm

C. Makropori : Diameter d < 50 nm

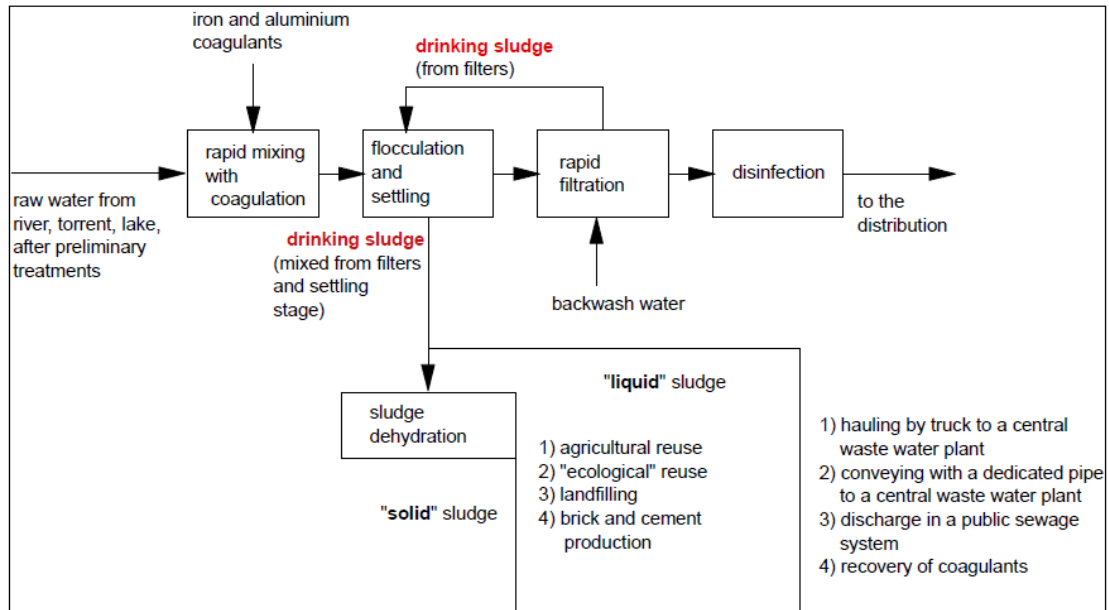
Keberhasilan atau kegagalan proses adsorpsi sangat tergantung dengan unjuk kerja adsorben pada kondisi equilibria dan kinetik. Adsorben yang bagus adalah adsorben yang mempunyai kapasitas penyerapan yang tinggi dan cepat dalam proses penyerapannya (kinetik). Untuk itu adsorben yang baik tersebut harus memiliki kriteria sebagai berikut (Do, 2008):

1. Memiliki luas permukaan atau volume mikropori yang tinggi.
2. Memiliki jaringan pori (mesopori) yang besar sehingga molekul gas atau adsorbat dapat masuk ke bagian dalam adsorben.

Pada penelitian kali ini, digunakan lumpur PDAM sebagai adsorben karena lumpur PDAM mengandung asam humat dan besi klorida.

2.2.1. Lumpur PDAM

Lumpur PDAM merupakan suatu limbah yang dihasilkan dari proses pengolahan air minum. Lumpur ini tidak bisa diolah secara berkelanjutan karena metode pengolahan yang paling dominan hanyalah dengan dibuang ke TPA (Zhao, 2011). Saat ini, metode pengelolaan limbah lumpur biasanya dilakukan dengan cara memindahkan lumpur ke sistem sewerage publik, landfilling, untuk keperluan pertanian, sebagai bahan urugan, sebagai campuran batu bata atau semen, dan pemanfaatan alum ulang (Masotti & Verlicchi, 2012).



Gambar 2.3. Proses Produksi dan Pembuangan Limbah Lumpur PDAM Cair dan Padat

Sumber: Masotti & Verlicchi, 2012

Pada dasarnya, lumpur PDAM terbuat dari massa-massa amorf besi dan aluminium hidroksida. Lumpur ini juga mengandung sedimen dan humus yang berasal dari air baku dan sisa-sisa koagulan yang digunakan dalam pengolahan air minum. Jumlah lumpur dapat diketahui berdasarkan jumlah pemakaian bahan kimia untuk proses flokulasi (*flocculation*), kekeruhan (*turbidity*), dan jumlah air baku. Volume harian dari lumpur PDAM relatif besar, tergantung pada debit air yang diolah dan konsentrasi kekeruhan air bakunya. Makin besar debitnya dan makin tinggi konsentrasi padatannya, baik padatan kasar (*coarse solid*), padatan tersuspensi (*suspended solid*) maupun koloid, makin besar juga volume lumpurnya (Mary & Azikin, 2003). Menurut Ippolito *et al.* (2011), lumpur PDAM memiliki luas permukaan yang cukup besar dan kereaktifan yang tinggi sehingga berpotensi untuk digunakan sebagai adsorben.

Dalam beberapa penelitian, lumpur PDAM pernah digunakan untuk mengadsorpsi fosfat dan arsen. Dalam beberapa tahun terakhir, terdapat beberapa penelitian tentang adsorpsi logam berat menggunakan lumpur PDAM.

Hardy *et al.* (2008), mengkaji adsorpsi Fe dan Al terkoagulasi dari lumpur terhadap Cu, Pb, dan Zn dari Air Asam Tambang tersimulasi.

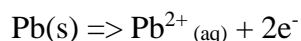
2.3. Parameter Pb dalam Air Limbah

Plumbum (Pb) atau timbal adalah logam lunak berwarna abu-abu kebiruan mengkilat, memiliki titik lebur rendah, mudah dibentuk, dan memiliki sifat kimia yang aktif, sehingga bisa digunakan untuk melapisi logam agar tidak timbul perkaratan. Pb dicampur dengan logam lain akan terbentuk logam campuran yang lebih bagus daripada logam murninya. Pb adalah logam lunak berwarna abu-abu kebiruan mengkilat serta mudah dimurnikan dari pertambangan. Pb meleleh pada suhu 328⁰C, titik didih 1,740⁰C (3,164⁰F), berbentuk sulfid dan memiliki gravitasi 11,34 dengan berat atom 207,20 (Widowati, 2008). Selain itu, timbal tidak mudah terkorosi dan mudah untuk diekstrak dari bijihnya serta tidak memerlukan energi yang besar dalam pengekstraksinya. Timbal dapat didaur-ulang sebagai bahan baku sekunder dari baterai, dan beberapa produk lainnya. Umumnya, timbal tidak lebih reaktif daripada besi, tetapi lebih reaktif daripada tembaga.

Proses korosi timbal di air merupakan proses reaksi elektrokimia. Sebagian ionnya bertindak sebagai katoda dan anoda. Adapun reaksi ionisasinya adalah sebagai berikut:

a. Reaksi anoda

Logam larut dalam air menjadi ion logam dalam fase *aqueous*, dan menghasilkan elektron.



b. Reaksi katoda

Pada konsentrasi tinggi garam logam terlarut, logam berpotensi sebagai katoda (elektroplating).

Timbal merupakan logam berat beracun yang penggunaannya tersebar luas di berbagai bidang dan dapat menyebabkan kontaminasi serius terhadap lingkungan serta berbahaya bagi kesehatan manusia. Toksisitas timbal bersifat akumulatif yang dapat mempengaruhi beberapa sistem tubuh seperti neurologis, hematologis, gastrointestinal, kardiovaskular dan sistem renal.

2.3.1. Sumber Paparan Timbal

Berdasarkan data dari IARC (2006), Timbal ditemukan pada lapisan kerak bumi terbawah umumnya dalam bentuk timbal sulfida. Tetapi, penyebaran timbal di lingkungan sebagian besar dikarenakan aktivitas manusia seperti penggunaan bensin, penambangan timbal, produksi baterai, pembuatan perhiasan, pengelasan, dan pipa air. Timbal merupakan suatu unsur sehingga jika terlepas ke lingkungan maka sifatnya akan persisten. Beberapa sumber paparan timbal di kehidupan sehari-hari, antara lain:

1. Makanan dan rokok

Bagi orang-orang yang tidak merokok, sumber paparan timbal berasal dari makanan. Biji-bijian dan rempah-rempah mengandung timbal dengan konsentrasi yang cukup besar. Kaleng makanan juga dapat mengkontaminasi makanan yang ada di dalamnya.

2. Proses industri

Timbal umumnya digunakan pada produksi baterai, material plumbing dan *alloy*. Paparan terhadap para pekerja juga bisa terjadi ketika adanya pemroduksian bahan-bahan yang mengandung timbal.

3. Air minum

Air minum yang terpapar timbal dikarenakan adanya kandungan timbal pada alat plumbing seperti pipa, *fitting*, dan sambungan lainnya.

2.3.2. Efek Timbal Bagi Kesehatan

Berdasarkan toksisitasnya, logam berat digolongkan ke dalam tiga golongan, yaitu:

1. Hg, Cd, Pb, As, Cu dan Zn yang mempunyai sifat toksik yang tinggi,
2. Cr, Ni dan Co yang mempunyai sifat toksik menengah,
3. Mn dan Fe yang mempunyai sifat toksik rendah.

(Connel and Miller, 1995)

Toksisitas logam berat sangat dipengaruhi oleh faktor fisika, kimia dan biologi lingkungan. Beberapa kasus kondisi lingkungan tersebut dapat mengubah laju absorpsi logam dan mengubah kondisi fisiologis yang mengakibatkan

berbahayanya pengaruh logam. Akumulasi logam berat Pb pada tubuh manusia yang terjadi secara terus menerus dapat mengakibatkan anemia, kemandulan, penyakit ginjal, kerusakan syaraf dan kematian. Timbal dalam bentuk anorganik dan organik memiliki toksisitas yang sama pada manusia. Misalnya pada bentuk organik seperti tetraetil-timbal dan tetrametiltimbal (TEL dan TML). Timbal dalam tubuh dapat menghambat aktivitas kerja enzim. Namun, yang paling berbahaya adalah toksisitas timbal yang disebabkan oleh gangguan absorpsi kalsium. Hal ini menyebabkan terjadinya penarikan deposit timbal dari tulang tersebut (Darmono, 2001). Timbal adalah logam toksik yang bersifat kumulatif sehingga mekanisme toksisitasnya dibedakan menurut beberapa organ yang dipengaruhi, yaitu sebagai berikut :

- a. Sistem hemopoetik: timbal akan menghambat sistem pembentukan hemoglobin sehingga menyebabkan anemia.
- b. Sistem saraf pusat dan tepi: dapat menyebabkan gangguan ensefalopati dan gejala gangguan saraf perifer.
- c. Sistem ginjal : dapat menyebabkan aminoasiduria, fosfaturia, glukosuria, nefropati, fibrosis dan atrofi glomerula.
- d. Sistem gastro-intestinal: dapat menyebabkan kolik dan konstipasi.
- e. Sistem kardiovaskular: menyebabkan peningkatan permeabilitas kapiler pembuluh darah.
- f. Sistem reproduksi: dapat menyebabkan kematian janin pada wanita dan hipospermi dan teratospermi (Darmono, 2001).

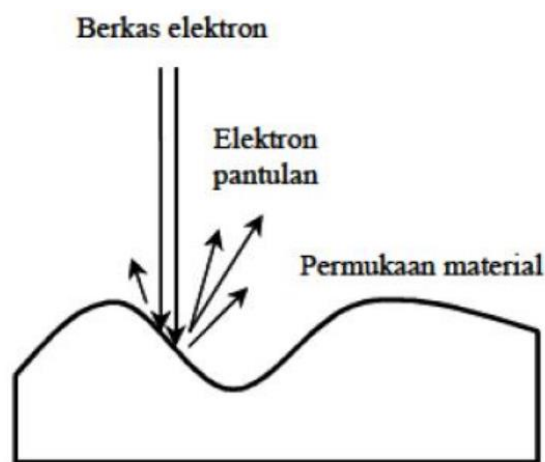
Di perairan, timbal ditemukan dalam bentuk terlarut dan tersuspensi. Kelarutan timbal cukup rendah sehingga kadar timbal dalam air relatif sedikit. Bahan bakar yang mengandung timbal juga memberikan kontribusi yang berarti bagi keberadaan timbal dalam air (Effendi, 2003).

2.4. Karakterisasi Adsorben

Uji karakteristik adsorben dilakukan untuk mengetahui struktur, ukuran pori, dan kandungan unsur kimia. Dalam proses karakterisasi adsorben digunakan beberapa instrumen seperti *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDX), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *Elemental Analyzer*, dan *BET Surface Area Analyzer* (SAA), dan ICP-AES.

2.4.1. *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (SEM-EDX)

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambar profil permukaan benda. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan permukaan benda dengan berkas elektron berenergi tinggi seperti diilustrasikan pada Gambar 2.4. Dalam SEM berkas elektron berenergi tinggi mengenai permukaan material. Elektron pantulan dan elektron sekunder dipancarkan kembali dengan sudut bergantung pada profil permukaan material.



Gambar 2.4. Mekanisme Kerja dari SEM

Sumber: Abdullah & Khairurrijal, 2009

Dalam SEM berkas elektron berenergi tinggi mengenai permukaan material. Elektron pantulan dan elektron sekunder dipancarkan kembali dengan sudut yang bergantung pada profil permukaan material. Energi spesifik sinar-X yang dipancarkan oleh setiap atom dalam senyawa dapat dideteksi dengan *Energy*

Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX). EDX adalah suatu teknik analitik yang digunakan untuk menganalisis unsur-unsur atau mengkarakterisasi kandungan unsur kimia dari suatu sampel. EDX menganalisis emisi sinar X oleh unsur dalam partikel. Untuk mendorong terjadinya emisi karakteristik sinar X dari suatu sampel, sebuah energi yang tinggi dari partikel yang bermuatan seperti elektron atau proton, atau pancaran sinar X difokuskan pada sampel untuk dikarakterisasi. Sisanya, suatu atom dengan sampel yang mengandung elektron pada keadaan dasar (tidak tereksitasi) berada pada tingkat energi yang diskrit atau kulit elektron bergerak ke inti. Pancaran yang terjadi mungkin mengeksitasi sebuah elektron di dalam kulit yang terdalam. Sebuah elektron dari kulit terluar, tingkat energi yang lebih tinggi kemudian mengisi kekosongan itu dan adanya perbedaan energi antara tingkat energi tertinggi dengan tingkat energi terendah dibentuk dalam bentuk sinar X. Sinar X yang terbentuk oleh elektron kemudian dideteksi dan dianalisis dengan EDX (Reed, 1993).

2.4.2. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) dikembangkan dengan tujuan untuk mengatasi keterbatasan dalam teknologi dispersif. Spektroskopi FTIR merupakan salah satu teknik analitik yang sangat baik dalam proses identifikasi struktur molekul suatu senyawa. Komponen utama spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yang mempunyai fungsi menguraikan (mendispersi) radiasi inframerah menjadi komponen-komponen frekuensi. Penggunaan interferometer Michelson tersebut memberikan keunggulan metode FTIR dibandingkan metode spektroskopi inframerah konvensional maupun metode spektroskopi yang lain. Diantaranya adalah informasi struktur molekul dapat diperoleh secara tepat dan akurat (memiliki resolusi yang tinggi). Keuntungan yang lain dari metode ini adalah dapat digunakan untuk mengidentifikasi sampel dalam berbagai fase (gas, padat atau cair). Kesulitan-kesulitan yang ditemukan dalam identifikasi dengan spektroskopi FTIR dapat ditunjang dengan data yang diperoleh dengan menggunakan metode spektroskopi yang lain (Harmita, 2006). Hampir setiap senyawa memiliki ikatan kovalen yang akan menyerap gelombang

elektromagnetik. Adapun beberapa frekuensi atau panjang gelombang yang diserap berbagai gugus fungsional yaitu :

1. Daerah ulur hidrogen berada pada $3700 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, puncak absorpsi terjadi pada $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, karena vibrasi O-H atau N-H. Sedangkan vibrasi C-H alifatik timbul pada $3000 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ ikatan $\equiv \text{C} - \text{H}$ pada 3300 cm^{-1} . Hidrogen pada karbonil aldehyd memberikan puncak pada $2745 - 2710 \text{ cm}^{-1}$.
2. Daerah ikatan rangkap 3 ($3,7 - 5,4 \mu\text{m}$)
Pada daerah rangkap 3 ($2700 - 1850 \text{ cm}^{-1}$) gugus yang terabsorpsi terbatas. Vibrasi ulur ikatan rangkap terjadi pada daerah $2225 - 2250 \text{ cm}^{-1}$.
3. Daerah ikatan rangkap 2 ($5,1 - 6,5 \mu\text{m}$)
Daerah ikatan rangkap 2 berada pada rentang $1450 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ keton, aldehyd, karbonat mempunyai puncak pada 1700 cm^{-1} . Ester, halida-halida asam, anhidrida-anhidrida asam mengabsorpsi pada $1770 - 1725 \text{ cm}^{-1}$. Puncak yang disebabkan oleh vibrasi ulur $-\text{C}=\text{C}-$ dan $-\text{C}=\text{CN}$ terdapat pada $1690 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Cincin aromatis menunjukkan puncak dalam daerah $1650 - 1450 \text{ cm}^{-1}$.
4. Daerah sidik jari ($6,7 - 14 \mu\text{m}$)
Daerah sidik jari berada pada $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$. C-O-C dalam eter dan ester mengabsorpsi pada 1200 cm^{-1} . Sedangkan C-Cl pada $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$, SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} menunjukkan absorbansi kuat dibawah 1200 cm^{-1} (Stuart, 2004).

2.4.3. *Elemental Analyzer*

Elemental Analyzer 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. Ada dua jenis analisis unsur yaitu organik dan anorganik. Analisa unsur organik dilakukan dengan pembakaran analisis dan umumnya unsur yang terdeteksi adalah karbon, hidrogen, nitrogen, sulfur, dan oksigen serta perbedaannya. 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.

2.4.4. BET Surface Area Analyzer (SAA)

Surface Area Analyzer (SAA) merupakan salah satu alat dalam karakterisasi material katalis. Alat ini berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan isoterm adsorpsi suatu gas pada suatu material. Prinsip kerjanya menggunakan mekanisme adsorpsi gas, umumnya nitrogen, argon dan helium, pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada temperatur konstan seringkali pada suhu didih dari gas tersebut. Alat tersebut pada dasarnya hanya mengukur jumlah gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada tekanan dan temperatur tertentu (Busca, 2014).

Penentuan luas permukaan ini dilakukan dengan pendekatan isoterm adsorpsi BET (*Brunauer-Emmet-Teller*). Dalam eksperimen, penentuan luas permukaan dilakukan dengan mengalirkan gas nitrogen ke permukaan padatan pada temperatur tertentu. Luas permukaan dapat ditentukan dari perbandingan volume/jumlah partikel teradsorpsi yang membentuk lapisan tunggal (V_m) seperti persamaan berikut:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)(1-x+Cx)} \dots\dots\dots 2.11$$

dengan $x = P/P_0$, P adalah tekanan gas yang teradsorpsi, P_0 adalah tekanan gas yang membentuk lapisan tunggal, dan C adalah konstanta adsorpsi-desorpsi ($C = K_{\text{adsorpsi}}/K_{\text{desorpsi}}$). Persamaan diatas dapat disesuaikan dengan hasil eksperimen yang menghasilkan data berupa P atau V dengan cara membuat resiprok kedua sisi persamaan tersebut kemudian mengalikan kedua sisi dengan V_m dan $(1-x)/x$, sehingga didapat persamaan sebagai berikut:

$$\frac{x}{1-x} \frac{1}{V} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)x}{C \cdot V_m} \dots\dots\dots 2.12$$

Persamaan akhir tersebut dapat diterapkan pada plot $(x/1-x)1/V$ terhadap x , sehingga V_m dan C dapat ditentukan. Melalui dua nilai tersebut, luas permukaan dapat ditentukan (Busca, 2014).

2.5. 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 sebagai pilihan utama dalam menganalisis unsur logam yang konsentrasinya sangat kecil (ppm bahkan ppb). Prinsip dasar pengukuran dengan SSA 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^+ dalam bentuk larutan garam 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 populasi atau konsentrasi atom-atom dalam sampel (Welz, 1985).

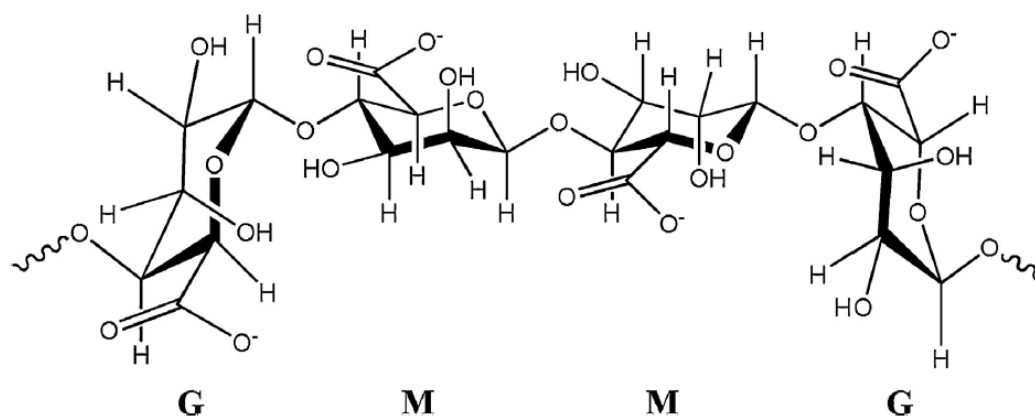
Penentuan konsentrasi unsur logam dalam sampel dapat dilakukan dengan bantuan kurva kalibrasi yang merupakan aluran antara absorbansi terhadap konsentrasi larutan standar. Hal ini sesuai dengan Hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa jumlah energi yang diserap (absorbansi) adalah sebanding dengan konsentrasi (C) (Khopkar, 2003).

2.6. Metode Enkapsulasi Adsorben

Dalam enkapsulasi penelitian ini digunakan sol-gel berupa gel alginat dan gel agar. Tujuan dari proses enkapsulasi adalah meningkatkan kualitas fisik material untuk mengatasi kelemahannya sebagai adsorben dan meningkatkan stabilitas material yang terenkapsulasi, serta meningkatkan keefektifan gugus fungsi dari material tersebut (Kalapathy & Proctor, 2000).

2.6.1. Gel Natrium Alginat

Alginat lebih dikenal sebagai polisakarida alami yang diekstraksikan dari ganggang coklat (Nussinovitch, 1997). Hampir semua alginat komersial diproduksi dari alga laut termasuk *Laminaria hyperborean*, *L. Digitata*, *L. Japonica*, *Lessonia nigrescence*, *Macrocystis pyrifera* dan *Durvillea antarctica* (Draget & Taylor, 2007). Beberapa bakteri tanah seperti *Pseudomonas* spp. dan *Azotobacter* spp juga mampu memproduksi alginat. Alginat merupakan suatu polisakarida hasil ekstraksi rumput laut coklat seperti *Sargassum* sp. dan *Turbinaria* sp. yang banyak ditemukan di perairan Indonesia (Basmal *et al.*, 2002). Alginat merupakan monomer β -1,4 asam manuronat (M) dan α -L asam guluronat (G). Larutan natrium alginat menjadi tidak stabil pada pH diatas 10. Alginat terpresipitasi pada pH sekitar 3,5 atau dibawahnya dikarenakan mengandung gugus COOH yang cukup dominan (Nussinovitch, 1997).



Gambar 2.5. Rantai Asam Guluronat dan Asam Manuronat pada Alginat

Sumber: Vos et al., 2006

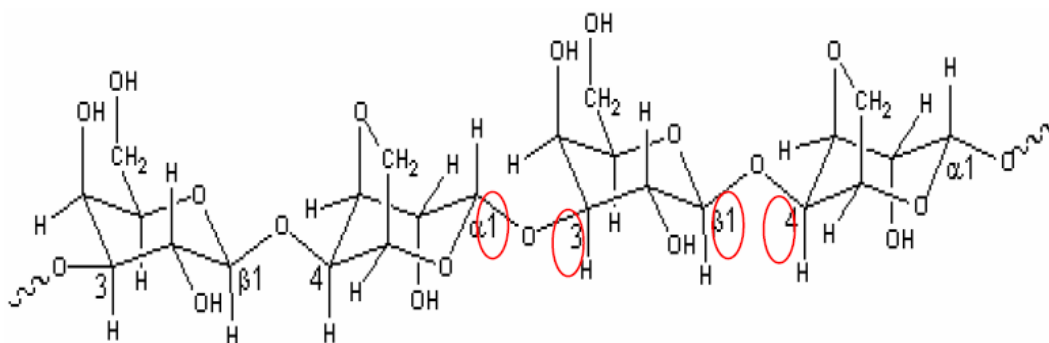
Larutan alginat dapat rusak dikarenakan proses pemanasan. Hal ini umumnya terjadi karena pemanasan mengakibatkan proses depolimerisasi. Alginat yang kaya akan asam guluronat lebih stabil terhadap panas dibandingkan yang banyak mengandung asam manuronat. Umumnya, alginat menghasilkan gel yang termostabil pada suhu 0⁰C-100⁰C.

Alginat mampu menghasilkan gel jika bereaksi dengan kation divalen. Kation divalen yang cocok untuk direaksikan dengan alginat untuk tujuan pangan adalah kalsium karena kalsium memiliki toksisitas yang rendah. Untuk membentuk gel, larutan natrium alginat diteteskan ke larutan ion kalsium. Ion kalsium akan bereaksi kooperatif dengan rantai gugus guluronat untuk membentuk jaringan 3D yang disebut sebagai model “egg box” (Rousseau *et al.*, 2004).

2.6.2. Agar

Agar merupakan yang berasal dari polisakarida yang terakumulasi di dinding sel alga merah agarophita (Romero *et al.*, 2008). Agar digunakan secara luas dalam bidang pangan, kosmetik, biomedikal, dan farmasi. Agar dapat digunakan sebagai pembuat gel untuk makanan.

Agarosa memiliki berat molekul lebih dari 100.000 Daltons dengan kadar sulfat rendah di bawah 0,15%. Agaropektin memiliki berat molekul lebih ringan sebesar kurang dari 20.000 Daltons tetapi dengan kadar sulfat tinggi sekitar 5% sampai 8% (Moo, 2010). Kandungan sulfat pada agarosa rendah sehingga sering dimanfaatkan sebagai media pertumbuhan bakteri. Kandungan sulfat mempengaruhi *gel strength* sehingga agar yang mengandung agarosa akan mudah memadat. Agarosa terdiri dari rantai D-galaktosa yang berikatan secara 1,3 dengan 3,6-anhidro-L-galaktosa dan rantai 3,6-anhidro-L-galaktosa yang berikatan secara 1,4 dengan D-galaktosa.



Gambar 2.6. Struktur Ikatan Kimia Agar

Sumber: Moo, 2010

