

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Umum

Pada penelitian ini, penurunan konsentrasi ion logam timbal (Pb^{2+}) sintetis dilakukan dengan menggunakan lumpur PDAM Tirta Binangun Kulon Progo. Lumpur PDAM Tirta Binangun Kulon Progo kemudian dicuci, dikeringkan, dihaluskan, dan diayak dengan menggunakan *sieve shaker* saringan No. 140 sehingga lumpur yang telah melewati tahap ini disebut *Raw Sludge Powder* (RSP). RSP kemudian diaktivasi untuk memperbesar luas permukaannya dan menambah gugus fungsi untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi. Pada penelitian ini, RSP diaktivasi dengan H_3PO_4 yang selanjutnya sampel ini dinamakan *Powder Activated Sludge* (PAS).

Karakterisasi dilakukan pada kedua sampel ini untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, unsur-unsur C, H, N, O dan debu, unsur-unsur logam yang terkandung didalamnya, dan penampang permukaan dari kedua sampel tersebut. Kemudian, dilakukan pengujian pada kedua sampel tersebut dan didapatkan kapasitas adsorpsi PAS lebih besar daripada RSP sehingga sampel yang akan dienkapsulasi lebih lanjut adalah PAS. PAS yang dienkapsulasi dengan gel alginat dinamakan PAS-AG dan PAS yang dienkapsulasi dengan agar dinamakan PAS-AR.

Enkapsulasi PAS dengan gel alginat dilakukan dengan mencampurkan 2 gram PAS dan 3% larutan natrium alginat sebanyak 30 mL. Larutan ini kemudian diteteskan pada $CaCl_2$ 10% dan didiamkan selama 30 menit, dicuci dengan aquades lalu dikeringkan dengan oven selama 3 jam dengan suhu $70^{\circ}C$. Enkapsulasi PAS dengan agar dilakukan dengan mencampurkan agar bubuk sebanyak 1 gram dengan 2,5 gram PAS dan 40 mL aquades kemudian dididihkan dan didinginkan. Kemudian PAS-AR dibentuk dan dikeringkan.

Percobaan dilakukan dalam skala laboratorium dengan reaktor *batch* menggunakan limbah timbal buatan yaitu larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ yang digunakan adalah 200 ppm dengan volume 50 mL, waktu pengadukan 120 menit, kecepatan pengadukan 150 rpm dengan menggunakan *orbital shaker*, derajat keasaman (pH) 6 dan pada suhu ruangan. Untuk mengetahui pengurangan konsentrasi ion logam Pb(II) yang terserap didalam adsorben setelah proses pengadukan, digunakan spektrofotometri serapan atom yang berdasarkan SNI 6989.8:2009.

4.2. Preparasi Adsorben

4.2.1. Aktivasi Adsorben

Berdasarkan teori *Hard and Soft Acid Base* (HSAB), asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu pula dengan asam lemah dan basa lemah. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah, interaksinya lebih bersifat kovalen.

Tabel 4.1. Luas Permukaan Karbon Aktif dengan Berbagai Aktivasi

Adsorbents	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	pH
Unmodified steam activated carbon	725.0	8.17
HCl-modified activated carbon	746.3	5.71
H_2SO_4 -modified activated carbon	769.8	5.43
H_3PO_4 -modified activated carbon	782.4	5.19
CTAB-modified activated carbon	814.2	7.24

Sumber: Nadeem et al., 2006

Berdasarkan Tabel 4.2, ion timbal (Pb^{2+}) adalah kation yang bersifat asam madya, sehingga akan berikatan kuat dengan basa madya atau basa keras seperti ion COO^- , OH^- , atau PO_4^{3-} . Ikatan yang terbentuk adalah ikatan kompleks terkoordinasi karena pasangan elektron bebas dari O pada $-\text{OH}$ akan menempati orbital kosong yang dimiliki Pb^{2+} . Maka dari itu, aktivasi kimia yang dapat

dilakukan adalah dengan melalui penggantian gugus aktif $-OH$ pada asam humat yang terkandung dalam lumpur dengan PO_4^{3-} (Sukarta, 2008)

Selain itu, H_3PO_4 dipilih sebagai aktivator karena pada penelitian Nadeem *et al.* (2006) membuktikan bahwa aktivasi menggunakan H_3PO_4 menghasilkan luas permukaan karbon aktif yang lebih besar daripada aktivasi dengan menggunakan HCl dan H_2SO_4 (Tabel 4.1).

Tabel 4.2. Asam dan Basa Beberapa Senyawa dan Ion Menurut Prinsip HSAB dari Pearson.

Asam			Basa		
Keras	Madya	Lemah	Keras	Madya	Lemah
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , CH_3Sn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , RCO^+ , CO_2 , NC^+ , HX (molekul dengan ikatan hidrogen)	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , $B(CH_3)_3$, SO^{2+} , NO^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Ti^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, I^+ , Br^+ , HO^+ , (atom logam) CH_2	H_2O , OH^- , F^- , $CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-} , Cl^- , ClO_4^- , ROH , RO^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	$C_6H_5NH_2$, NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , C_5H_5N , N^{3-} , N_2	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CN^- , RCN , CO , C_2H_4 , $S_2O_3^{2-}$, C_6H_6 , H^- , R^-

Sumber: Shriver dan Atkins, 2010

4.2.2. Enkapsulasi Adsorben

Enkapsulasi adsorben bertujuan agar adsorben mudah dipisahkan dari air setelah proses adsorpsi sehingga dalam aplikasi di lapangan, tidak memerlukan reaktor tambahan untuk mengendapkan adsorben. Selain itu, enkapsulasi ini juga dapat memudahkan proses daur ulang dari logam yang teradsorpsi. Ikatan antara logam dan dinding sel dari biopolimer lebih mudah dilepaskan daripada dengan menggunakan sel hidup. Maka dari itu, biopolimer sangat baik untuk mengikat logam dan mendaur-ulang logam tersebut (Bai *et al.*, 2001). Pada penelitian ini, digunakan biopolimer yaitu agar dan gel alginat untuk mengimobilisasi adsorben. Molekul alginat memiliki gugus karboksil sehingga permukaan alginat bermuatan negatif (Lee *et al.*, 2015). Maka dari itu, alginat sangat baik digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Pb(II).

Pada penelitian ini, lumpur dienkapsulasi dengan Na-alginat dengan cara mencampurkan 30 mL larutan Na-alginat 3% dengan 2 gram adsorben PAS. Konsentrasi alginat yang baik untuk enkapsulasi adalah sekitar 3-4%. Lebih dari 4%, kapasitas adsorpsi suatu adsorben akan berkurang karena adsorben akan memiliki pori-pori yang kecil yang menyebabkan adsorbat sulit masuk ke dalam adsorben dan berikatan dengan situs aktifnya. Tetapi, konsentrasi Na-alginat yang terlalu kecil akan mengakibatkan gel yang terbentuk terlalu lunak dan mudah rusak (Ahmed *et al.*, 2008).

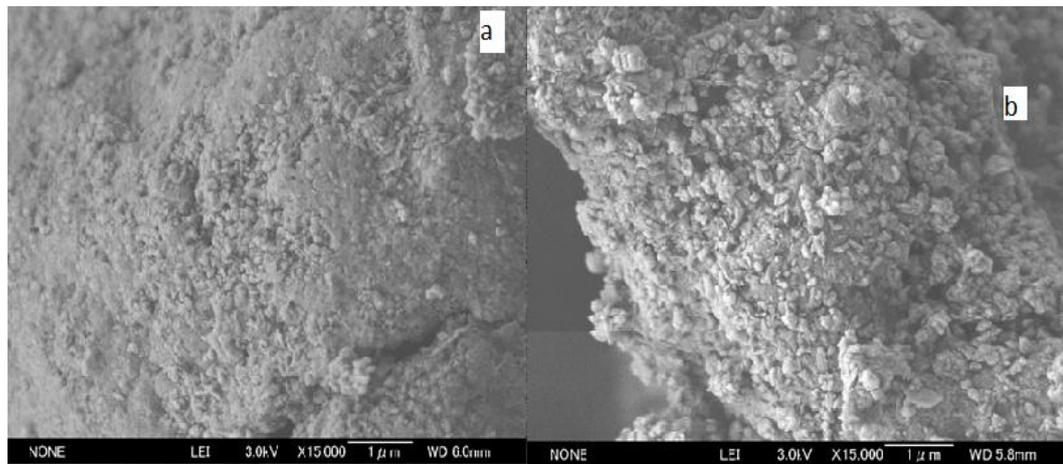
Pada penelitian ini, untuk membentuk gel manik, campuran PAS dan Na-alginat diteteskan ke larutan CaCl₂ 10%. Ion Ca²⁺ dalam larutan kalsium klorida dengan segera akan menggantikan ion Na⁺ yang akan membentuk ikatan silang antar rantai molekul alginat. Penggantian ini dengan segera menjadikan tetesan alginat mengental membentuk gel yang lebih stabil. Hal ini terjadi karena adanya ikatan silang yang terbentuk antara anion karboksilat (COO⁻) dari monomer alginat dengan ion Ca²⁺ (Mahbub, 2012).

4.3. Karakteristik Adsorben

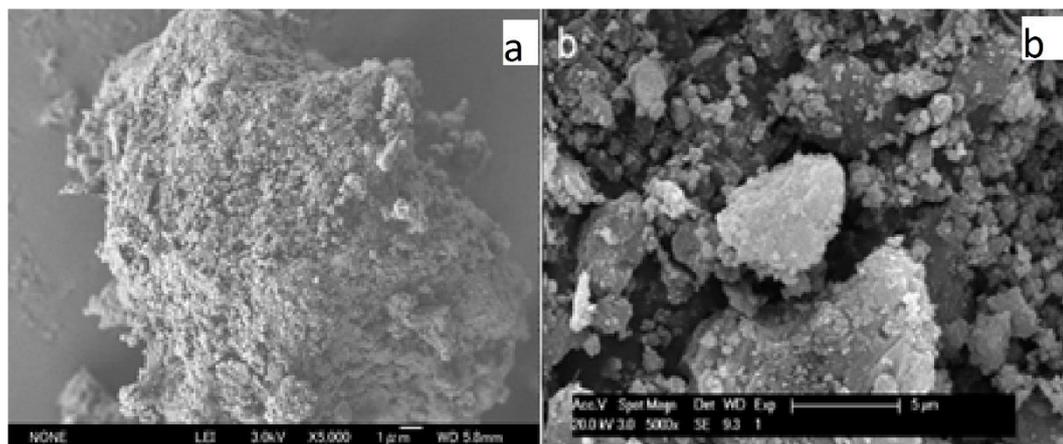
Data hasil karakterisasi adsorben RSP dan PAS menunjukkan bahwa proses aktivasi adsorben dengan menggunakan H_3PO_4 , meningkatkan konsentrasi gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam lumpur terutama gugus O-H sehingga kapasitas adsorpsi PAS terhadap ion logam Pb(II) lebih besar dibandingkan dengan RSP. Dari penelitian Siswoyo *et al.* (2014), diketahui bahwa pada lumpur PDAM yang berperan dalam proses adsorpsi adalah besi oksida dan asam humat. Jika dibandingkan dengan karakter lumpur PDAM Miyamachi dan Nishino pada penelitian Siswoyo *et al.* (2014), lumpur PDAM Kulon Progo memiliki luas permukaan, volume pori, dan kandungan unsur C, H, N, O yang tidak lebih daripada kedua lumpur tersebut. Tetapi, kapasitas adsorpsi lumpur PDAM Kulon Progo lebih besar daripada lumpur PDAM Miyamachi dan Nishino. Hal ini dikarenakan lumpur PDAM Tirta Binangun Kulon Progo memiliki kandungan mineral yang lebih tinggi terutama setelah diaktivasi.

4.3.1. SEM

SEM digunakan untuk mengidentifikasi bentuk morfologi suatu material. Hasil SEM dapat menunjukkan bentuk permukaan dan bentuk pori-pori secara detail. Semakin berpori suatu permukaan adsorben, maka kapasitas adsorpsi akan semakin besar. Dengan perbesaran 15.000 kali (Gambar 4.1), dapat disimpulkan bahwa lumpur yang diaktivasi dengan H_3PO_4 memiliki pori-pori yang lebih besar dibandingkan lumpur yang belum diaktivasi. Sebelum diaktivasi, struktur pori-pori dari lumpur tidak terlalu nampak karena disebabkan beberapa partikel menyumbat pori-pori lumpur tersebut. Jika dibandingkan dengan lumpur PDAM dari West Flanders, Belgia, lumpur PDAM Kulon Progo memiliki bentuk permukaan yang sama dengan lumpur tersebut yaitu berbentuk *granular* (Gambar 4.2).



Gambar 4.1. Bentuk Permukaan (a) RSP dan (b) PAS dengan Perbesaran 15000 Kali



Gambar 4.2. Perbedaan (a) Lumpur PDAM Kulon Progo dengan (b) Lumpur PDAM di West Flanders, Belgia (Chiang *et al.*, 2012) dengan Perbesaran 5000 Kali

4.3.2. BET Surface Area Analyzer

Luas permukaan dan volume pori RSP dan PAS diidentifikasi dengan instrumen Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BELSORP-mini Japan Inc, Jepang). Sebelum dilakukan analisis volume pori, sampel dipanaskan dengan suhu 200⁰C selama 2 jam untuk menghilangkan gas-gas yang dapat menyumbat pori-pori. Proses karakterisasi BET terlihat pada Gambar 4.3. Luas permukaan RSP dan PAS berturut-turut adalah 83,16 m²/g dan 87,14 m²/g sedangkan volume pori RSP dan

PAS berturut-turut adalah $1,804 \text{ cm}^3/\text{g}$ dan $1,716 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dari hasil karakterisasi tersebut dapat disimpulkan aktivasi lumpur dengan H_3PO_4 tidak terlalu berpengaruh terhadap perubahan luas permukaan dan volume pori dari lumpur karena perubahan volume pori tidak terlalu signifikan. Setelah diaktivasi, lumpur memiliki luas permukaan yang lebih besar tetapi volume pori menjadi lebih kecil. Dalam proses adsorpsi, luas permukaan dan pori-pori suatu adsorben memegang peranan yang sangat penting. Pori-pori makro dari karbon memegang peranan penting dalam perpindahan molekul-molekul adsorbat menuju situs adsorpsi dalam partikel. Pori-pori mikro berfungsi sebagai situs adsorpsi sebagai tempat pengikatan adsorbat.



Gambar 4.3. Proses Karakterisasi dengan Instrumen BET

4.3.3. *Elemental Analyzer*

Analisis kadar unsur C, H, N, O dan debu secara kuantitatif pada sampel dilakukan dengan menggunakan *elemental analyzer*. Berdasarkan Tabel 4.3, kandungan unsur C, H, N, O pada adsorben PAS cenderung lebih sedikit dibandingkan dengan RSP. Tetapi, kandungan mineralnya meningkat setelah diaktivasi yaitu dari 78% menjadi 82%. Dari hasil tersebut, dapat ditarik kesimpulan jika proses aktivasi dengan H_3PO_4 , tidak meningkatkan kadar oksigen maupun kadar karbon sekalipun.

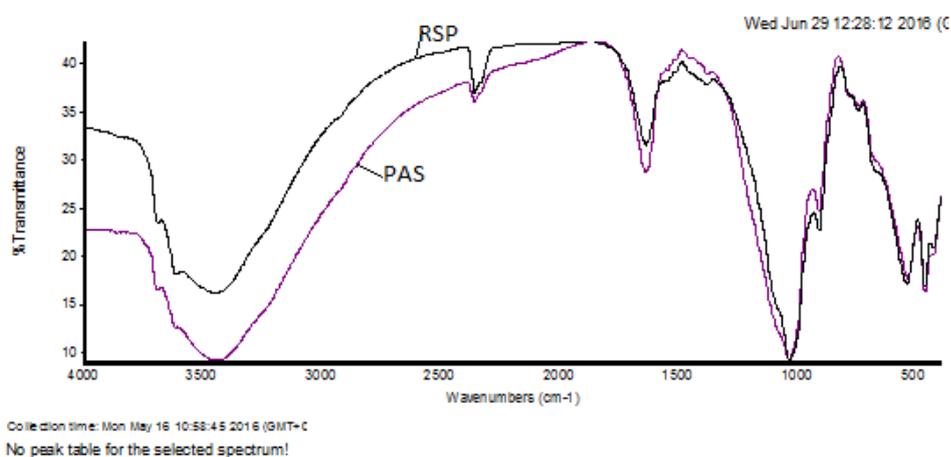
Tabel 4.3. Hasil Uji Elemental Analyzer

Unsur (% w/w)	RSP	PAS
C	0,74%	0,57%
H	0,42%	0,32%
N	0,09%	0,06%
O	19,91%	17,07%
Ash	78,846%	81,98%

Sumber: Data Primer, 2016

4.3.4. FTIR

Analisa gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan FTIR. Spektra FTIR dari RSP dan PAS terdapat pada Gambar 4.4 dan Tabel 4.4 dari data FTIR, RSP dan PAS menunjukkan frekuensi serapan berturut-turut yaitu 3452 cm^{-1} dan 3442 cm^{-1} yang menandakan adanya ikatan O-H. Ikatan ini menunjukkan bahwa adanya gugus fenol pada lumpur tersebut yang menandakan adanya kehadiran asam humat pada lumpur.



Gambar 4.4. Hasil uji FTIR terhadap Adsorben RSP dan PAS

Sumber: Data Primer, 2016

Pada hasil FTIR, frekuensi vibrasi $912,98\text{ cm}^{-1}$ dan $913,61\text{ cm}^{-1}$ serta $1036,36\text{ cm}^{-1}$ dan $1038,93\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan bahwa dalam lumpur ini terdapat gugus silica, gugus alumina, dan gugus phospat. Kemungkinan gugus-gugus fungsional tersebut merupakan gugus fungsi dari senyawa SiO_2 dan Al_2O_3 yang berperan dalam mengikat adsorbat pada proses adsorpsi ini.

Tabel 4.4. Gugus Fungsi yang Terdapat pada Adsorben RSP dan PAS

	Ikatan	Daerah frekuensi (cm ⁻¹)	RSP		PAS	
			Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas	Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
Fenol, monomer alkohol, alcohol, ikatan hidrogen, fenol monomer asam karboksilat, atau ikatan hidrogen asam karboksilat	O-H	3200-3600	3452,43	15,988	3442	7,53
Phospor, silikon	P-O	2200-2400	2361,14	36,696	2363,18	29,382
Alkena	C=O	1610-1680	1641,65	31,408	1641,31	23,391
Rentang silika berikatan dengan O	Si-O-Si		1036,36	8,956	1038,93	7,592
Rentang Alumunium berikatan dengan O	Al-O		912,98	36,696	913,61	20,097
			543,11	16,952	539,72	14,398
			468,68	16,692	467,62	13,353

Sumber : Data Primer, 2016

4.3.5. Karakterisasi Kandungan Logam

Berdasarkan hasil uji kandungan logam pada RSP, diketahui bahwa kandungan unsur logam terbesar pada lumpur tersebut adalah Al dengan konsentrasi lebih dari 70.000 mg/kg. Kandungan unsur Al pada lumpur ini jauh lebih tinggi dibandingkan dengan lumpur PDAM Miyamachi dan Nishino (Siswoyo *et al.*, 2014) yaitu hanya sebesar 63600 mg/kg dan 53250 mg/kg. Adapun unsur-unsur logam yang tidak terdeteksi adalah Pb dan As. Kandungan unsur Fe pada lumpur ini juga lebih tinggi dibandingkan dengan lumpur PDAM Miyamachi dan Nishino yaitu lebih dari 30.000 mg/kg (Tabel 4.5).

Tabel 4.5. Hasil Uji ICP-MS pada lumpur PDAM Kulon Progo (a) dan lumpur PDAM Miyamachi dan Nishino (b)

Parameter	Unit	Konsentrasi
Al	mg/kg	70000
Fe	mg/kg	30000
Ca	mg/kg	5000
Mg	mg/kg	2000
Mn	mg/kg	1000
Si	mg/kg	100
Cu	mg/kg	100
Zn	mg/kg	50
Cd	mg/kg	20
Co	mg/kg	20
Cr	mg/kg	20
Hg	mg/kg	5
Ni	mg/kg	10
Pb	mg/kg	nd
As	mg/kg	nd

(a)

Parameter	Unit	Lumpur PDAM Miyamachi	Lumpur PDAM Nishino
pH		5,6	5,6
Al	mg/kg	63600	53250
As	mg/kg	8,89	53250
Cd	mg/kg	nd	0,76
Co	mg/kg	6,2	nd
Cr	mg/kg	nd	4,83
Cu	mg/kg	110	13,6
Fe	mg/kg	17450	11475
Hg	mg/kg	nd	nd
Mg	mg/kg	1775	2342
Mn	mg/kg	1176	1407
Pb	mg/kg	nd	nd
Zn	mg/kg	178	156

(b)

Sumber: Siswoyo *et al.*, 2014

Sumber: Data Primer, 2016

4.4. Pengujian Adsorpsi

Penentuan kapasitas adsorpsi lumpur terhadap ion logam Pb(II) dilakukan dengan menggunakan 4 jenis adsorben yaitu lumpur baku (RSP), lumpur yang telah diaktivasi (PAS), PAS terenkapsulasi dengan gel alginat (PAS-AG), dan PAS yang terenkapsulasi dengan agar (PAS-AR). Penentuan penurunan konsentrasi ion logam Pb(II) karena adsorpsi diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS). Hasil pengujian adsorpsi dari ketiga jenis adsorben dijelaskan pada sub bab berikut.

4.4.1. Larutan Standar Pb²⁺

Larutan standar Pb²⁺ dibuat dengan melarutkan serbuk timbal nitrat (Pb(NO₃)₂) dalam aquades dan ditambahkan asam nitrat pekat hingga larutan memiliki derajat keasaman 3. Penambahan HNO₃ pekat dimaksudkan agar logam Pb tetap stabil dalam bentuk larutan dan tidak mengendap. Dengan asam nitrat pekat, terbentuk lapisan pelindung berupa timbal nitrat pada permukaan logam, yang mencegah pelarutan lebih lanjut. Asam klorida encer atau asam sulfat encer mempunyai pengaruh yang hanya sedikit terhadap Pb(II) karena terbentuk timbal klorida atau timbal sulfat yang tak larut pada permukaan logam itu (Svehla, 1985).

Pada penggunaan Spektrofotometer Serapan Atom (Gambar 4.5), sampel yang akan dianalisis harus dalam suasana dengan pH antara 2-3 karena proses atomisasi dapat berlangsung secara sempurna pada pH tersebut. Suhu yang digunakan yaitu 3000 °C, apabila suhu yang digunakan lebih tinggi atau lebih rendah, maka proses atomisasi tidak dapat berlangsung sempurna. Selain itu, penggunaan pH antara 2-3 pada Spektrofotometer Serapan Atom dilakukan untuk mencegah terjadinya korosi pada dinding kapiler, dimana dinding-dinding kapiler tersebut diatur untuk kondisi pH tersebut (Noor, 1990).

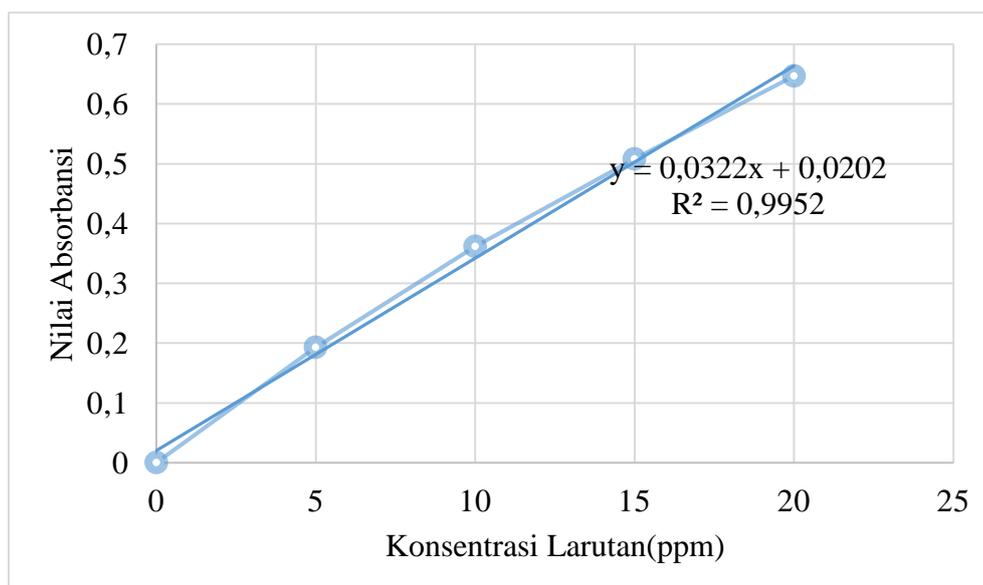
Konsentrasi ion logam Pb(II) diukur dengan panjang gelombang 217 nm yang dapat mengukur konsentrasi 0 ppm-20 ppm sehingga dibuat larutan standar dengan konsentrasi 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, dan 20 ppm. Selanjutnya, absorbansi larutan diukur menggunakan AAS. Hasil absorbansi larutan ditunjukkan dengan kurva kalibrasi larutan standar pada Gambar 4.6. Kurva kalibrasi larutan

standar menunjukkan hubungan antara konsentrasi larutan dengan absorbansi terukur. Berdasarkan hasil kalibrasi, larutan standar Pb(II) memiliki nilai $R^2 = 0,9952$ dengan koefisien korelasi (R) 0,998, serta persamaan regresi linier $y = 0,0322x + 0,0202$.



Gambar 4.5. Proses pengujian sampel menggunakan AAS

Sumber: Data Primer, 2016



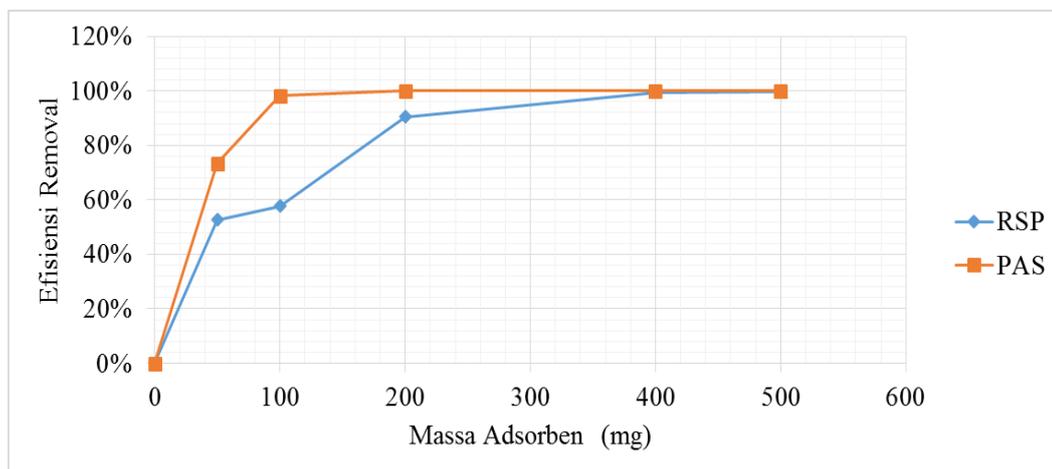
Gambar 4.6. Kurva Kalibrasi Larutan Standar Pb(II)

4.4.2. Uji Dosis Adsorben RSP dan PAS

Pada uji adsorben RSP dan PAS dilakukan 2 kali pengujian dengan konsentrasi yang berbeda, yaitu 10 ppm dan 200 ppm. Pada uji dosis ini, digunakan variasi massa adsorben RSP dan PAS sebesar 50 mg, 100 mg, 200 mg, 400 mg, dan 500 mg dengan pH optimum sebesar 6, kecepatan pengadukan 150 rpm selama 120 menit, dan konsentrasi larutan Pb(II) sebesar 10 ppm dan 200 ppm dengan volume 50 mL pada suhu ruangan. Setiap 30 menit dilakukan pengaturan pH optimum. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch* menggunakan *orbital shaker*. Setelah proses adsorpsi, larutan disaring dan diuji dengan AAS. Pada uji dosis adsorben, digunakan larutan kontrol. Larutan kontrol adalah larutan yang dikondisikan sama seperti larutan lainnya hanya saja tidak ditambahkan adsorben didalamnya. Larutan kontrol berfungsi untuk mengetahui apakah pH yang diatur saat uji dosis adsorben akan menyebabkan larutan mengendap. Jika terjadi pengendapan, berarti efisiensi penyisihan yang terukur tidak hanya disebabkan oleh proses adsorpsi tetapi juga karena presipitasi ion logam Pb(II).

Hasil uji kapasitas adsorpsi RSP dan PAS berdasarkan variasi massa adsorben dengan konsentrasi larutan Pb(II) 10 ppm terdapat pada lampiran Tabel 4.a dan 4.b untuk konsentrasi larutan Pb(II) 200 ppm. Pengujian menggunakan larutan Pb(II) 10 ppm menunjukkan bahwa dengan konsentrasi tersebut ion logam Pb(II) terserap sempurna bahkan dengan menggunakan dosis adsorben terkecil yaitu 50 mg. Pengujian menggunakan larutan Pb(II) 200 ppm, menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan logam Pb(II) menggunakan RSP optimum pada 100 mg dan PAS optimum pada 200 mg (Gambar 4.7). Dalam proses adsorpsi, dosis adsorben merupakan salah satu hal yang penting. Dosis adsorben berpengaruh terhadap ketersediaan situs aktif adsorpsi pada adsorben. Adsorpsi logam Pb(II) meningkat seiring dengan meningkatnya dosis adsorben dari 50 mg hingga 500 mg. Ketika dosis adsorben meningkat, kompetisi antar molekul-molekul adsorbat terhadap situs-situs ikatan akan berkurang. Meningkatnya dosis adsorben akan meningkatkan jumlah ion logam yang akan teradsorpsi ke permukaan adsorben karena situs-situs aktif tersedia lebih banyak untuk proses adsorpsi

(Bhargava dan Sheldarkar, 1992). Menurut Nair *et al.* (2014), jumlah dosis adsorben yang besar akan meningkatkan permukaan adsorben, pori, situs aktif dan jumlah situs tak jenuh.



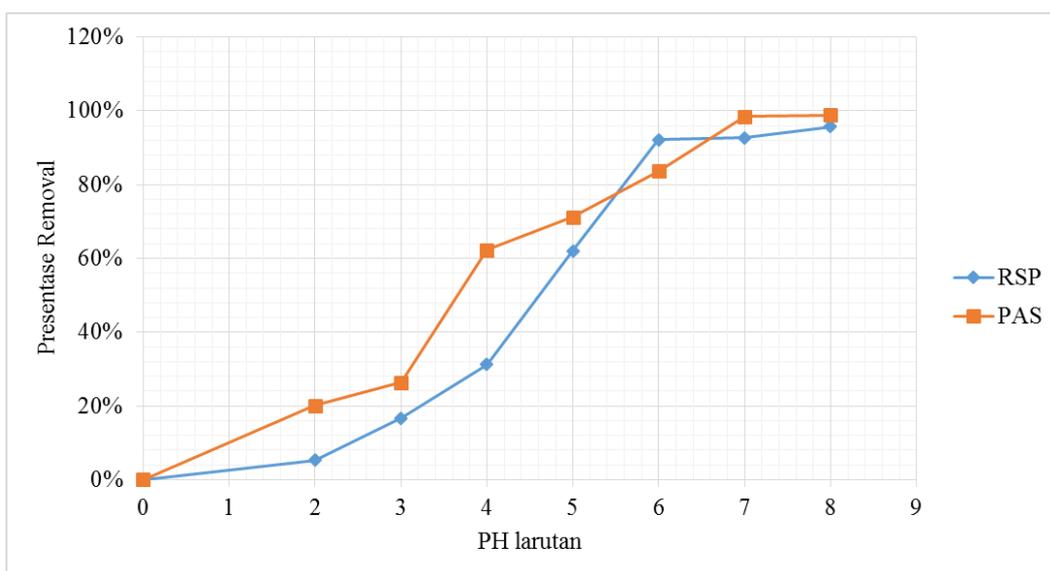
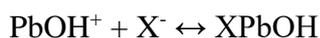
Gambar 4.7. Pengaruh Variasi Massa Adsorben RSP dan PAS terhadap Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Pb(II)

4.4.3. Pengujian Variasi pH Pada Adsorben RSP dan PAS

Pada uji variasi pH, digunakan adsorben RSP optimum yaitu sebanyak 100 mg dan PAS sebanyak 200 mg. Variasi pH yang digunakan adalah 2,3,4,5,6,7, dan 8 dengan menggunakan 50 mL larutan Pb(II) 200 ppm dengan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 120 menit. Berdasarkan Gambar 4.8, adsorpsi ion logam Pb(II) meningkat tajam pada pH 4-6, dan konstan pada pH 6-8.

pH merupakan parameter yang sangat penting dalam proses adsorpsi larutan logam. Kelarutan logam, konsentrasi counter ion pada gugus fungsional adsorben, dan derajat ionisasi adsorbat selama proses adsorpsi sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Jumlah situs aktif dari permukaan adsorben akan berubah tergantung pada pH larutan. Penelitian baru-baru ini menunjukkan bahwa jika pH larutan ditingkatkan maka kapasitas adsorpsi terhadap ion logam timbal juga akan meningkat, khususnya pada pH diatas 4. Pb(II) dapat membentuk Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ tergantung pada pH larutannya (Weng, 2004). Berdasarkan diagram timbal Pourbaix, ion Pb(II) akan mengendap menjadi

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ pada pH lebih dari 6,7 dan 6 (Heidari *et al.*, 2009). Pada pH rendah, H^+ yang merupakan *counter ion* akan berkompetisi dengan Pb^{2+} untuk mendapatkan situs negatif adsorpsi dari permukaan adsorben. Menaikkan pH akan menurunkan muatan positif dari permukaan adsorben sehingga proses adsorpsi ion logam Pb(II) lebih maksimal (Momčilović *et al.*, 2011). Ketika pH meningkat, H_3O^+ yang menutupi permukaan adsorben akan terlepas sehingga situs adsorpsi akan tersedia dalam jumlah yang lebih besar. Dengan kata lain, ketika pH mengalami kenaikan, maka permukaan adsorben cenderung bersifat negatif sehingga gaya tarik terhadap kation logam lebih besar yang menyebabkan kapasitas adsorpsi cenderung lebih tinggi dari sebelumnya. Adapun mekanisme adsorpsi ion logam Pb(II) secara hidrolisis adalah sebagai berikut:



Gambar 4.8. Pengaruh Variasi pH terhadap Adsorpsi Ion Logam Pb(II)

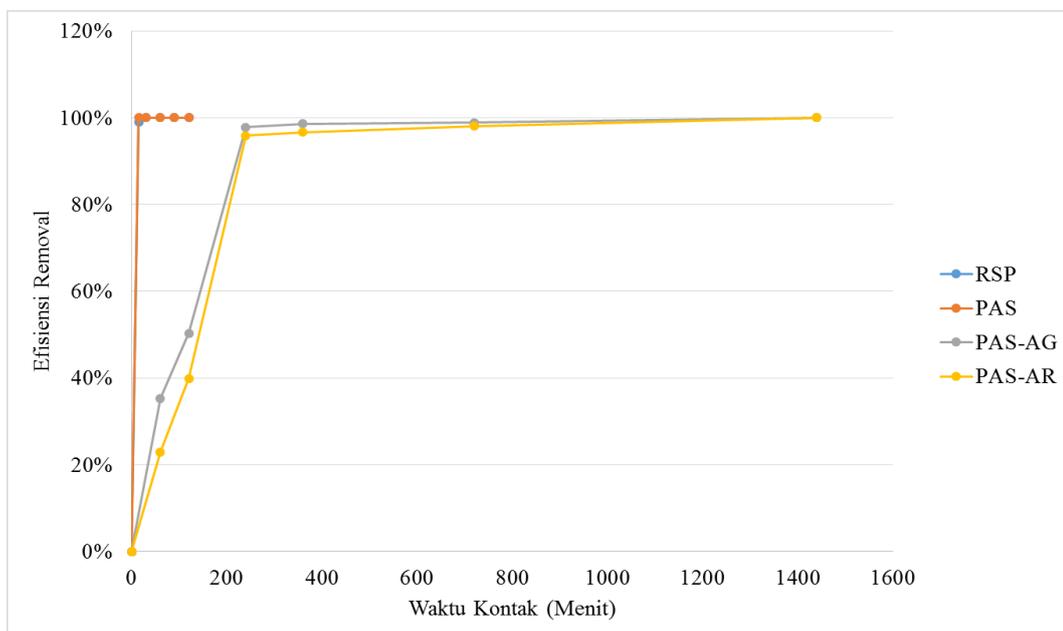
4.4.4. Pengujian Variasi Waktu Pada Adsorben RSP, PAS, PAS-AG, dan PAS-AR

Pengujian variasi waktu dilakukan dengan kondisi larutan Pb(II) 200 ppm sebanyak 50 mL pada pH 6 menggunakan adsorben RSP sebanyak 100 mg dan PAS sebanyak 200 mg, kecepatan pengadukan 150 rpm pada suhu ruangan. Adapun

variasi waktu yang digunakan yaitu 15, 30, 60, 90, dan 120 menit untuk RSP dan PAS. Massa PAS-AR dan PAS-AG yang digunakan adalah sebanyak 100 mg dengan variasi waktu 60, 120, 240, 360, 720, dan 1440 menit.

Adsorpsi dari larutan Pb(II) 200 ppm mencapai kesetimbangan pada waktu 15 menit yaitu dengan kapasitas adsorpsi 99% untuk RSP dan 100% untuk PAS. Secara teoritis, jumlah ion logam Pb(II) akan mengalami kenaikan seiring dengan meningkatnya waktu pengadukan. Proses agitasi adsorpsi merupakan hal yang penting pada saat aplikasi di lapangan. Semakin cepat waktu yang diperlukan untuk proses adsorpsi maka semakin kecil biaya yang dikeluarkan untuk pembuatan reaktor dalam pengelolaan air limbah (Rao *et al.*, 2006).

Berdasarkan hasil pengujian ini, kapasitas adsorpsi ion logam Pb(II) oleh PAS-AG dan PAS-AR meningkat seiring dengan peningkatan waktu kontak. Dengan waktu kontak 4 jam (Gambar 4.9), efisiensi penyisihan logam Pb(II) oleh PAS-AR dan PAS-AG masing-masing adalah 96% dan 98%. Kapasitas adsorpsi ion logam Pb(II) oleh PAS-AR dan PAS-AG meningkat secara signifikan pada waktu kontak 1 jam hingga 4 jam. Dengan waktu kontak yang lebih lama, kapasitas adsorpsi cenderung sama. Hal ini disebabkan karena pada tahap awal, situs-situs aktif untuk adsorpsi tersedia cukup besar sehingga ion logam lebih cepat tertarik pada adsorben. Pada tahap kedua, proses adsorpsi yang terjadi adalah proses difusi intrapartikel ion logam pada adsorben yang berlangsung dengan lambat (Zeng *et al.*, 2013; Akar *et al.*, 2009).



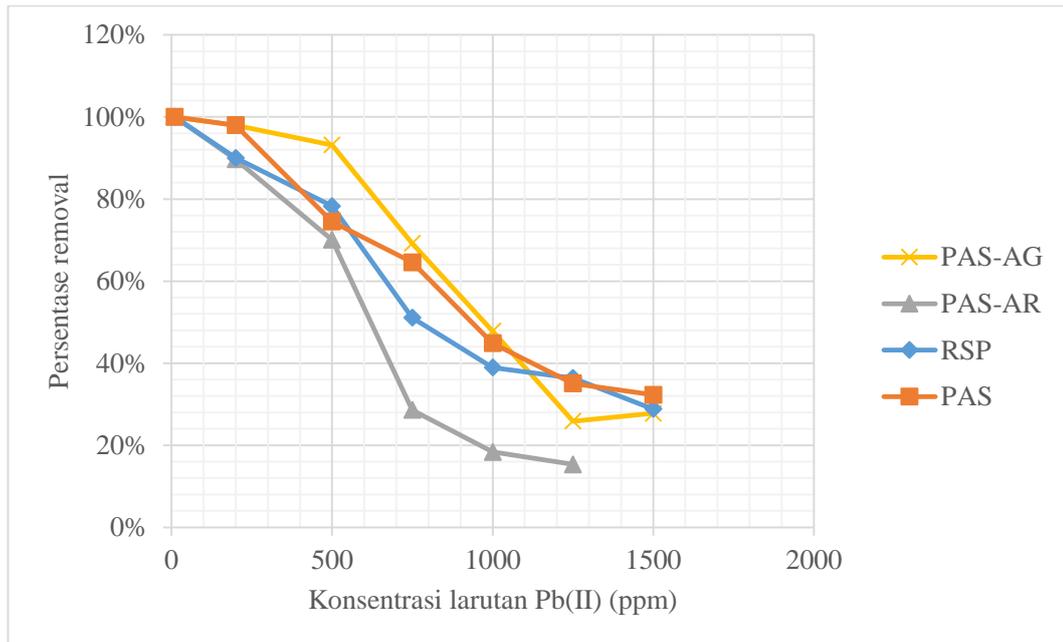
Gambar 4.9. Pengaruh Variasi Waktu Kontak terhadap Kapasitas Adsorpsi RSP, PAS, PAS-AR, dan PAS-AG

Jika dibandingkan dengan PAS, lumpur yang terenkapsulasi dengan gel alginat dan agar membutuhkan waktu kontak yang lebih lama untuk mencapai kesetimbangan. Hal ini dikarenakan situs adsorpsi dari adsorben yang terenkapsulasi tertutupi oleh agar dan alginat (Messaouda *et al.*, 2012). Waktu kontak 4 jam dengan kapasitas adsorpsi 98% untuk PAS-AG dan 96% untuk PAS-AR digunakan untuk pengujian selanjutnya.

4.4.5. Pengujian Variasi Konsentrasi Adsorbat Pada Adsorben RSP, PAS, PAS-AR dan PAS-AG

Pengujian variasi konsentrasi adsorbat dilakukan dengan kondisi larutan Pb(II) sebanyak 50 mL pada pH 6 menggunakan adsorben RSP sebanyak 100 mg dan PAS sebanyak 200 mg dan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 120 menit pada suhu ruangan. Massa PAS-AR dan PAS-AG yang digunakan adalah sebesar 100 mg dan waktu pengadukan selama 4 jam. Pada pengujian ini, digunakan larutan Pb(II) dengan konsentrasi 10-1500 ppm. Larutan teradsorpsi kemudian disaring dan diuji dengan AAS.

Seiring dengan meningkatnya konsentrasi ion logam Pb(II), kapasitas adsorpsi menurun (Gambar 4.10). Meningkatnya konsentrasi larutan Pb(II) akan meningkatkan jumlah molekul per situs adsorpsi. Pengaruh konsentrasi larutan Pb(II) terhadap kapasitas adsorpsi mengindikasikan bahwa semakin besar konsentrasi larutan Pb(II).



Gambar 4.10. Kapasitas Adsorpsi RSP dan PAS Berdasarkan Variasi Konsentrasi Larutan Pb(II)

4.4.6. Isoterm Adsorpsi pada Adsorben RSP, PAS, PAS-AR, PAS-AG

Kesetimbangan isoterm adsorpsi merupakan data yang dapat menunjukkan mekanisme dari proses adsorpsi tersebut. Kesetimbangan adsorpsi menggambarkan afinitas atau kapasitas dari suatu adsorben. Jenis model isoterm adsorpsi yang paling sering digunakan adalah model isoterm Langmuir dan Freundlich. Adapun persamaan isoterm Langmuir yaitu

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (1)$$

Dimana C_e adalah konsentrasi pada keadaan setimbang (mg/L), q_e adalah jumlah ion Pb(II) yang teradsorpsi pada keadaan setimbang (mg/g), q_m dan K_L adalah konstanta langmuir yang menunjukkan kapasitas adsorpsi dan energi adsorpsi.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

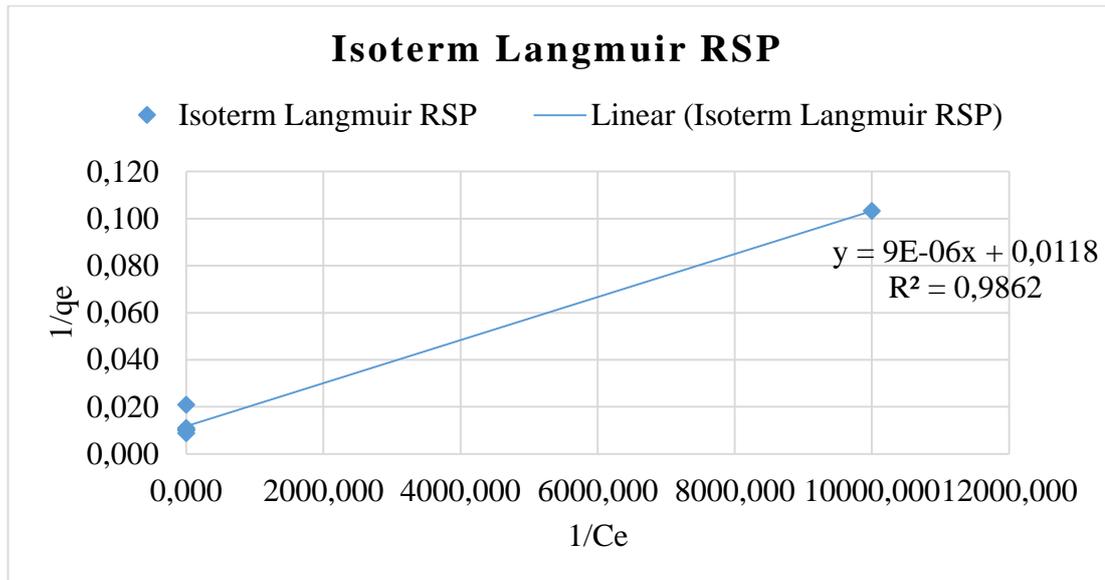
Q_e adalah jumlah material teradsorpsi (mg/g), C_e adalah konsentrasi pada saat mencapai kesetimbangan (mg/L), dan K_f dan n adalah konstanta. Nilai konstanta Langmuir dan konstanta Freundlich merupakan indikator dari kapasitas sorpsi.

Dalam menentukan persamaan isoterm Langmuir dan Freundlich, maka nilai x/m , $1/x/m$, $\ln(C_e)$, dan $\ln(x/m)$ harus dihitung terlebih dahulu seperti pada Tabel 4.6. Dari tabel tersebut, nilai $1/(x/m)$ dan $1/C_e$ diplotkan untuk mendapatkan persamaan Langmuir. Nilai $\ln(x/m)$ dan $\ln(C_e)$ diplotkan untuk mendapatkan persamaan Freundlich seperti pada Gambar 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, dan 4.18.

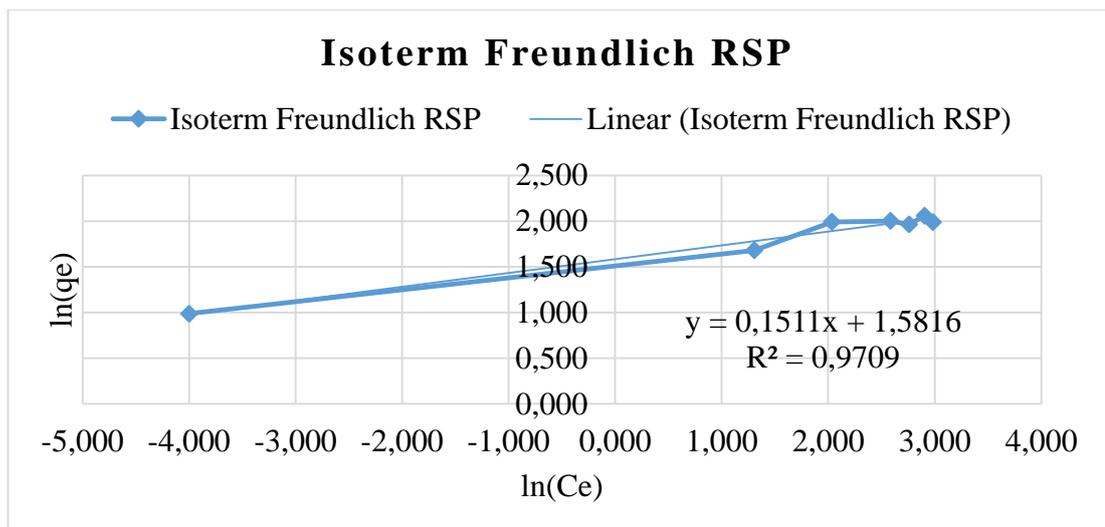
Tabel 4.6. Perhitungan Isoterm Adsorpsi Langmuir dan Freundlich RSP, PAS, PAS-AR, dan PAS-AG

Jenis	Konsentrasi (mg/L)	Massa Adsorben (m) (gram)	Volume Larutan (L)	Cin (mg/L)	Ceq (mg/L)	Ca (mg/L)	Penyisihan (%)	Massa teradsorpsi (x) (mg)	x/m	ln(x/m)	ln(Ce)	1/(x/m)	1/Ce
PAS	10	0,05	0,05	9,683	0,000	9,683	100%	0,484	9,683	0,986	-4,000	0,103	10000,000
	200	0,1	0,05	212,000	3,740	208,260	98%	10,413	104,130	2,018	0,573	0,010	0,267
	500			500,150	127,500	372,650	75%	18,633	186,325	2,270	2,106	0,005	0,008
	750			787,200	278,750	508,450	65%	25,423	254,225	2,405	2,445	0,004	0,004
	1000			942,700	520,000	422,700	45%	21,135	211,350	2,325	2,716	0,005	0,002
	1250			1258,944	817,882	441,062	35%	22,053	220,531	2,343	2,913	0,005	0,001
	1500			1350,300	914,400	435,900	32%	21,795	217,950	2,338	2,961	0,005	0,001
RSP	10	0,05	0,05	9,683	0,000	9,683	1,00	0,484	9,683	0,986	-4,000	0,103	10000,000
	200	0,2	0,05	212,000	20,260	191,740	0,90	9,587	47,935	1,681	1,307	0,021	0,049
	500			500,150	108,600	391,550	0,78	19,578	97,888	1,991	2,036	0,010	0,009
	750			787,200	385,250	401,950	0,51	20,098	100,488	2,002	2,586	0,010	0,003
	1000			942,700	575,500	367,200	0,39	18,360	91,800	1,963	2,760	0,011	0,002
	1250			1258,944	801,116	457,828	0,36	22,891	114,457	2,059	2,904	0,009	0,001
	1500			1350,300	961,200	389,100	0,29	19,455	97,275	1,988	2,983	0,010	0,001
PAS-AG	10	0,1	0,05	9,696	0,001	9,695	100%	0,485	4,848	0,686	-3,000	0,206	1000,000
	200	0,1	0,05	230,080	5,077	225,003	98%	11,250	112,502	2,051	0,706	0,009	0,197
	500			519,080	35,366	483,714	93%	24,186	241,857	2,384	1,549	0,004	0,028
	750			750,781	231,300	519,481	69%	25,974	259,740	2,415	2,364	0,004	0,004
	1000			1032,102	538,500	493,602	48%	24,680	246,801	2,392	2,731	0,004	0,002
	1250			1320,415	978,750	341,665	26%	17,083	170,833	2,233	2,991	0,006	0,001
	1500			1555,499	1123,500	431,999	28%	21,600	216,000	2,334	3,051	0,005	0,001
PAS-AR	10	0,1	0,05	9,696	0,000	9,696	100%	0,485	4,848	0,686	-4,000	0,206	10000,000
	200	0,1	0,05	230,080	9,476	220,604	96%	11,030	110,302	2,043	0,977	0,009	0,106
	500			519,080	53,538	465,541	90%	23,277	232,771	2,367	1,729	0,004	0,019
	750			750,781	224,664	526,117	70%	26,306	263,058	2,420	2,352	0,004	0,004
	1000			1032,102	737,151	294,951	29%	14,748	147,475	2,169	2,868	0,007	0,001
	1250			1320,415	1078,114	242,302	18%	12,115	121,151	2,083	3,033	0,008	0,001
	1500			1555,499	1316,984	238,516	15%	11,926	119,258	2,076	3,120	0,008	0,001

Dari Gambar 4.11 dan 4.12, didapatkan persamaan regresi linier isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich adsorben RSP terhadap ion logam Pb(II) yaitu $y=9E-06x+0,0118$ dengan R^2 sebesar 0,9862 dan $y=0,1511x+1,5816$ dengan R^2 sebesar 0,9709. Dari persamaan-persamaan tersebut didapatkan nilai q_m , K_L , K_f dan n berturut-turut adalah 84,75 mg/g, 590 L/mg, 0,5726, dan 5,12.

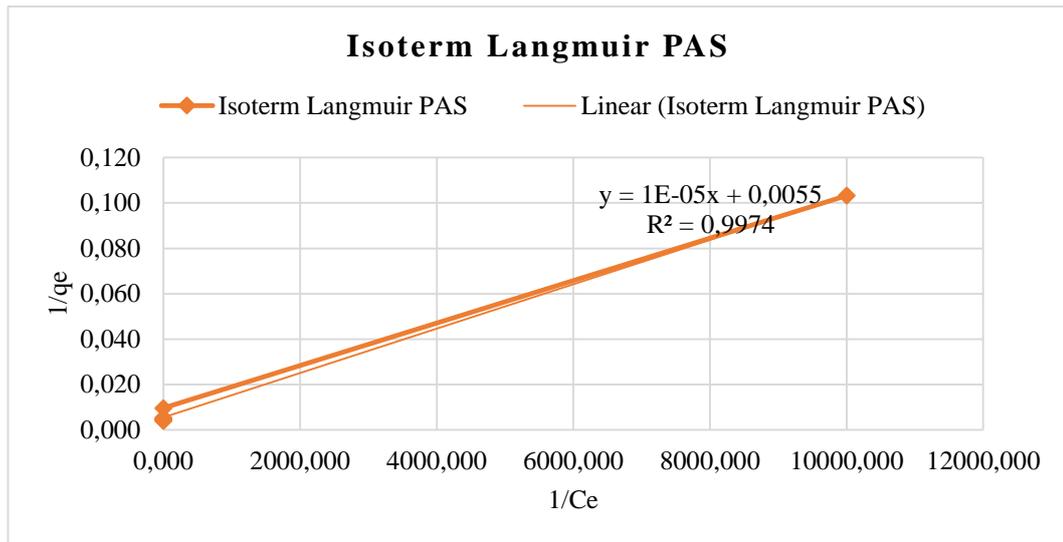


Gambar 4.11. Isoterm Langmuir RSP terhadap Ion Logam Pb(II)

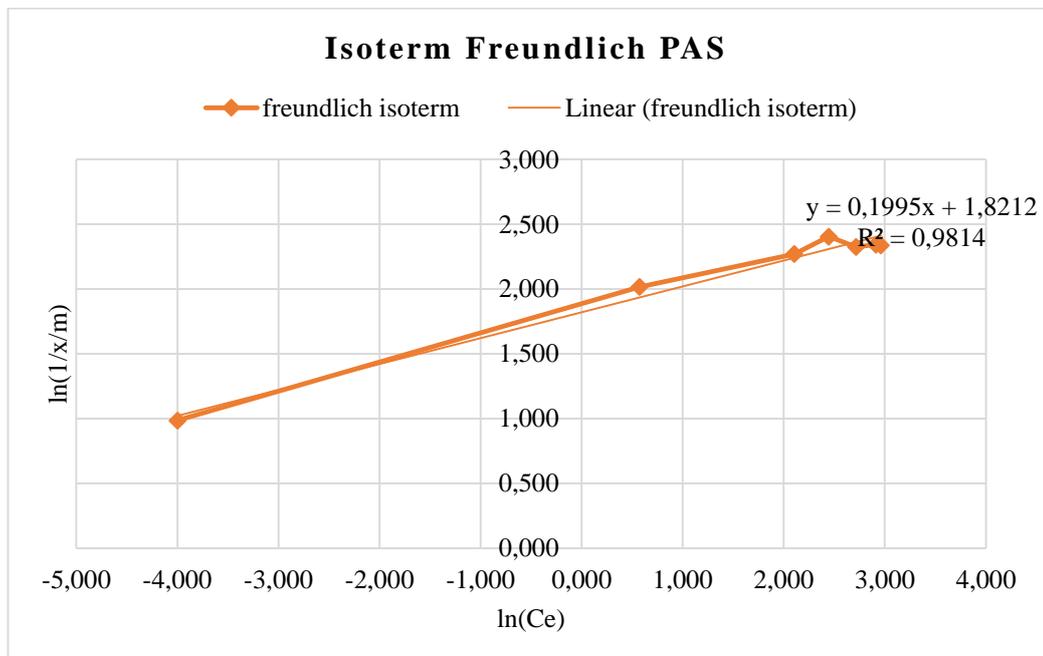


Gambar 4.12. Isoterm Freundlich RSP terhadap Ion Logam Pb(II)

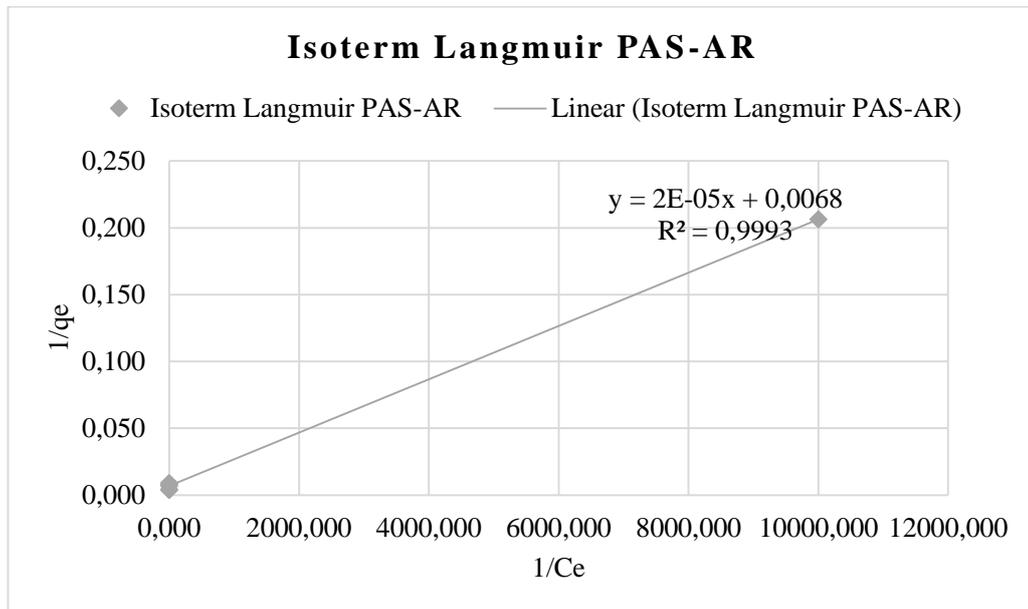
Persamaan regresi linier isoterm Langmuir dan Freundlich adsorben PAS terhadap ion logam Pb(II) terdapat pada Gambar 4.13 dan 4.14 yaitu $y=2E-05x-0,0055$ dengan R^2 sebesar 0,9994 dan $y=0,2423x+1,7188$ dengan R^2 sebesar 0,9741.



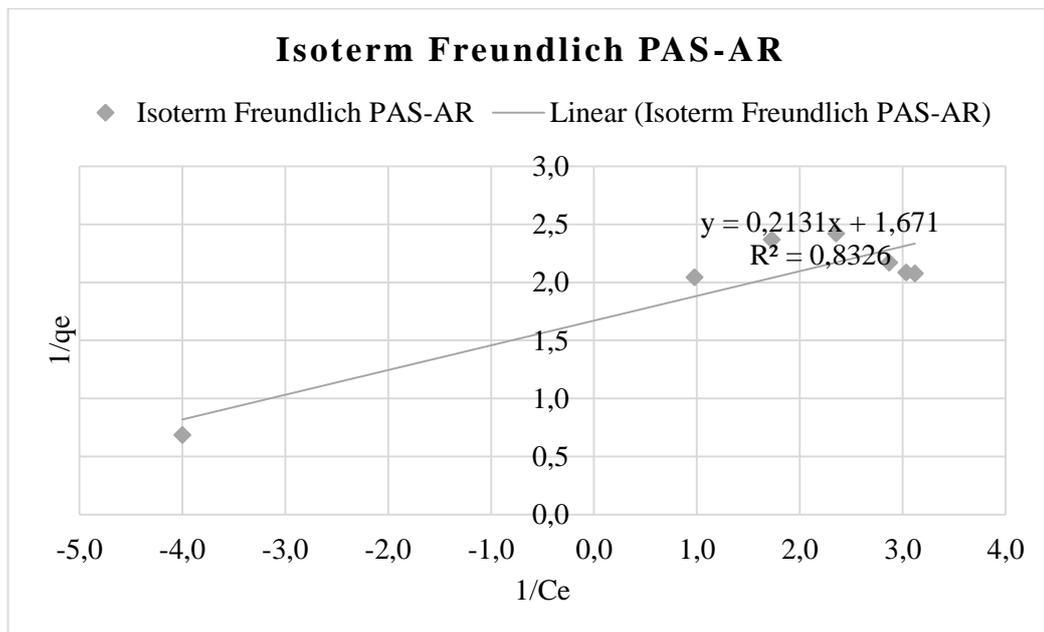
Gambar 4.13. Isoterm Langmuir PAS terhadap Ion Logam Pb(II)



Gambar 4.14. Isoterm Freundlich PAS terhadap Ion Logam Pb(II)



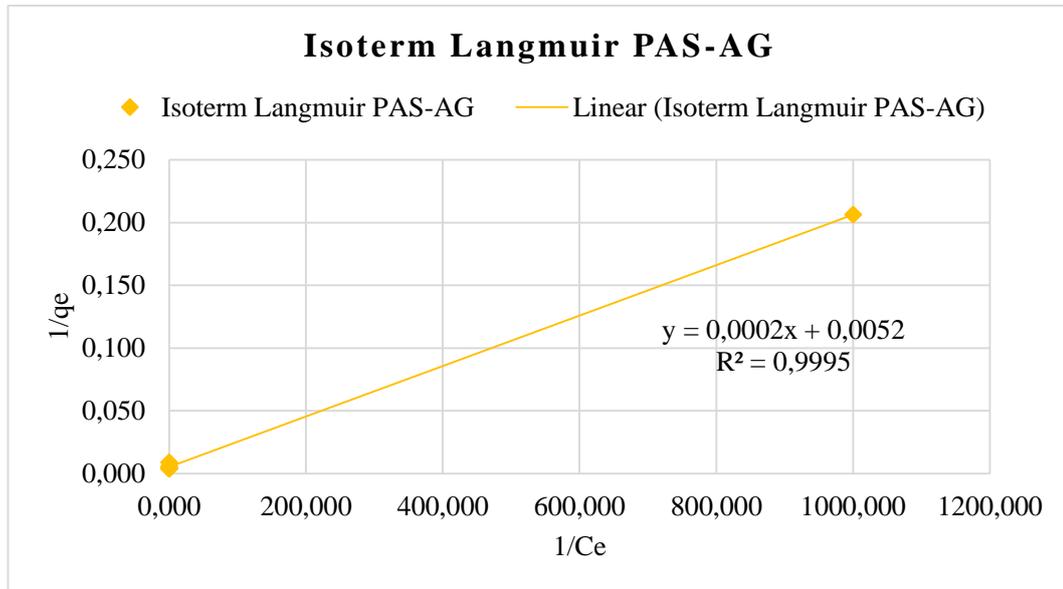
Gambar 4.15. Isoterm Langmuir PAS-AR terhadap Ion Logam Pb(II)



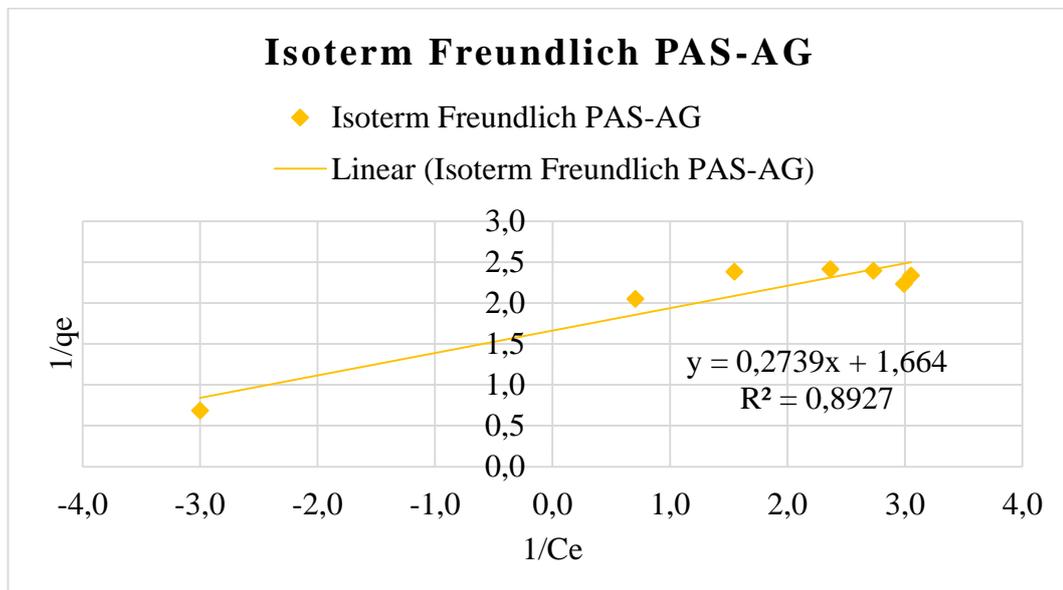
Gambar 4.16. Isoterm Freundlich PAS-AR terhadap Ion Logam Pb(II)

Persamaan regresi linier isoterm Langmuir dan Freundlich adsorben PAS-AR terhadap ion logam Pb(II) terdapat pada Gambar 4.15 dan 4.16 yaitu $y=2E-05x-0,0068$ dengan R^2 sebesar 0,9993 dan $y=0,2131x+1,671$ dengan R^2 sebesar 0,8326. Sedangkan untuk PAS-AG, Persamaan regresi linier isoterm

Langmuir dan Freundlich terhadap ion logam Pb(II) terdapat pada Gambar 4.17 dan 4.18 yaitu $y=0,0002x-0,0052$ dengan R^2 sebesar 0,9995 dan $y=0,2739x+1,664$ dengan R^2 sebesar 0,8937.



Gambar 4.17. Isoterm Langmuir PAS-AG terhadap Ion Logam Pb(II)



Gambar 4.18. Isoterm Freundlich PAS-AG terhadap Ion Logam Pb(II)

Dari hasil perhitungan tersebut, dapat disimpulkan bahwa model adsorpsi RSP, PAS, PAS-AR, dan PAS-AG mengikuti model isoterm Langmuir yang berarti bahwa adsorpsi yang terjadi didominasi oleh proses kemisorpsi. Isoterm Langmuir menunjukkan bahwa situs aktif adsorben hanya dapat menyerap satu molekul dan tidak ada interaksi antar molekul adsorbat sehingga proses adsorpsi hanya terjadi pada 1 lapisan. Hal ini berarti bahwa proses adsorpsi terjadi pada lapisan tunggal zat yang teradsorpsi dari ion logam Pb(II) pada setiap permukaan lumpur dengan satuan mg ion logam Pb(II) yang teradsorpsi/ gram lumpur. Berdasarkan Tabel 4.7, kapasitas adsorpsi maksimum RSP adalah sebesar 84,75mg/g dan setelah diaktivasi kapasitas adsorpsinya meningkat menjadi 181,8 mg/g. Kapasitas adsorpsi terbesar adalah kapasitas adsorpsi dari PAS-AG yaitu 192,3 mg/g dan kapasitas adsorpsi PAS menurun setelah dienkapsulasi dengan agar menjadi 147,06 mg/g. Kapasitas adsorpsi PAS-AG yang besar kemungkinan disebabkan karena keterlibatan 2 situs aktif yaitu dari alginat (gugus fungsi COOH) dan lumpur (asam humat dan besi oksida). Mekanisme adsorpsi PAS-AG terjadi dengan ion logam Pb(II) yang terjerap akan bertukaran dengan ion Ca^{2+} dan berikatan dengan gugus karboksil (Escudero *et al.*, 2013). Pada PAS-AR, kehadiran agar justru menghambat proses adsorpsi karena matriks dari agar cenderung padat sehingga menghambat masuknya ion logam Pb(II) ke dalam lumpur. Adapun beberapa kapasitas adsorpsi ion logam Pb(II) oleh beberapa material adsorben tercantum dalam Tabel 4.8. Berdasarkan tabel tersebut, kapasitas adsorpsi logam Pb(II) terbesar dimiliki oleh silika dengan grafin oksida yaitu 255,1 mg/g.

Tabel 4.7. Konstanta dari Model Isoterm Langmuir dan Freundlich dari 4 Adsorben

Adsorben	Langmuir Model			Freundlich Model		
	qm(mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_f	n	R^2
RSP	84,75	590	0,9969	0,57256	5,12033	0,9831
PAS	181,82	275	0,9974	0,5995	5,01253	0,9814
PAS-AR	147,06	340	0,9993	0,51342	4,69263	0,8326
PAS-AG	192,31	260	0,9995	0,50922	3,65097	0,8927

Karakteristik dari isoterm Langmuir dapat diidentifikasi dengan parameter kesetimbangan (R_L). Persamaan untuk parameter kesetimbangan adalah sebagai:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

Dimana K_L adalah konstanta Langmuir dan C_o adalah konsentrasi awal ion logam Pb di air. Nilai R_L menyatakan karakteristik jenis isoterm dimana:

$R_L > 1$ kurang baik

$R_L = 1$ linier

$R_L = 0$ Ireversibel

$0 < R_L < 1$ baik

Dari persamaan (3), diperoleh nilai R_L untuk konsentrasi 10 ppm dan 1500 ppm adalah sebesar 0,091 dan 0,00006. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa jenis isoterm termasuk dalam kategori baik untuk proses adsorpsi, tetapi jika konsentrasi ion logam Pb(II) terlalu tinggi maka jenis isoterm akan bersifat ireversibel untuk proses adsorpsi tersebut.

Tabel 4.8. Kapasitas Adsorpsi Maksimum Terhadap Ion Logam Pb(II) dari Beberapa Material Adsorben

Material Adsorben	Kapasitas Adsorpsi Maksimum (mg/g)	Referensi
Karbon aktif bubuk	20,7	Gupta dan Rastogi, 2008
Arang aktif dari bambu	25	Wang <i>et al.</i> , 2013
Kitosan-gel alginat manik	60,72	Fan <i>et al.</i> , 2013
Kitosan Magnetik/ Grafin Oksida	76,94	Fan <i>et al.</i> , 2013
Gel kalsium alginat	58,02	Mata <i>et al.</i> , 2009
Bubuk Nano Silika terenkapsulasi dengan Kalsium alginat	83,33	Soltani <i>et al.</i> , 2014
Silika+ Grafin oksida	255,1	Li <i>et al.</i> (2015)
Titanat nanotube	223,71	Chen <i>et al.</i> 2015
Lumpur PDAM Kulon Progo+alginat	192,31	Penelitian ini

