

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Abu Sekam Padi

Menurut Badan Pusat Statistik (2011), Indonesia memiliki sawah seluas 12,84 juta hektar yang menghasilkan padi sebanyak 65,75 juta ton. Limbah sekam padi yang dihasilkan sebanyak 8,2 sampai 10,9 ton. Potensi limbah yang besar ini hanya sedikit yang baru dioptimalkan. Secara tradisional, sekam padi biasanya hanya digunakan sebagai bahan bakar konvensional.

Sekam padi merupakan bagian pelindung terluar dari padi (*Oryza sativa*). Dari proses penggilingan dihasilkan sekam sebanyak 20-30%, dedak 8-12% dan beras giling 52% bobot awal gabah (Hsu dan Luh, 1980). Pada proses penggilingan padi, sekam akan terpisah dari butiran beras dan menjadi bahan sisa atau limbah penggilingan. Karena bersifat abrasif, nilai nutrisi rendah, bulk density rendah, serta kandungan abu yang tinggi membuat penggunaan sekam padi terbatas. Diperlukan tempat penyimpanan sekam padi yang luas sehingga biasanya sekam padi dibakar untuk mengurangi volumenya. Jika hasil pembakaran sekam padi ini tidak digunakan, akan menimbulkan masalah lingkungan.

Salah satu proses alternatif untuk meningkatkan manfaat sekam padi adalah dengan pirolisis. Pirolisis merupakan proses dekomposisi suatu zat/material yang dilakukan pada suhu relatif tinggi. Hasil pirolisis sekam padi berupa char mengandung karbon dan silika dengan komposisi tergantung pada kondisi pirolisis (Danarto, et al., 2010).

Sekam padi mempunyai bulk density 96 sampai 160 kg/m³. Penggilingan sekam padi dapat meningkatkan bulk density dari 192 menjadi 384 kg/m³. Dengan pembakaran pada kondisi tertentu dapat menghasilkan abu sekam padi yang lebih mudah dihaluskan. Sekam padi terdiri unsur organik seperti selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Selain itu, sekam padi juga mengandung unsur anorganik, berupa abu dengan kandungan utamanya adalah silika 94-96%. Selain itu, juga terdapat komponen lain seperti Kalium, Kalsium, Besi, Fosfat, dan Magnesium (Hsu dan Luh, 1980). Komposisi anorganik dari abu sekam padi

berbeda, tergantung dari kondisi geografis, tipe padi, dan tipe pupuk yang digunakan (Shukla, 2011).

Abu sekam padi berwarna putih keabuan dari hasil pembakaran pada suhu 400°C selama 3 jam akan memiliki komposisi senyawa penyusun seperti tabel 2.1, Tabel 2.1 Komposisi hasil pembakaran sekam padi pada suhu 400°C selama 3 jam

Molekul	Komposisi
SiO ₂	96,34%
K ₂ O	2,3%
MgO	0,45%
Al ₂ O ₃	0,41%
CaO	0,41%
Fe ₂ O	0,2%

Dengan luas permukaan 50,14m²/gr, volume pori 0,8182 mL/gr dan diameter pori 14,49 nm (Mahvi dkk, 2004). Dengan komposisi silika yang tinggi abu sekam padi berpotensi besar digunakan sebagai adsorben.

2.2 Adsorben

Adsorben merupakan material yang digunakan untuk menjerap molekul adsorbat dalam proses adsorpsi. Adsorben yang baik harus memenuhi tiga syarat, yaitu mempunyai pori, rongga dan atau situs aktif. Beberapa jenis adsorben yang telah digunakan secara komersial diantaranya zeolit, *silica gel*, *activated alumina*, dan karbon aktif. Karbon aktif merupakan adsorben yang paling banyak digunakan. Hal ini disebabkan karbon aktif memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dari pada adsorben-adsorben yang lain sehingga dapat mengadsorpsi lebih banyak molekul terutama pada adsorpsi yang bersifat fisisorpsi. Berbagai cara dapat dilakukan untuk menghasilkan karbon yang berpori, diantaranya dengan cara dekomposisi termal material organik melalui tiga tahapan yaitu dehidrasi, karbonisasi, dan aktivasi (Benefield dkk, 1982).

Kemampuan suatu adsorben dalam menarik sejumlah adsorbat atau daya adsorpsi pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh berbagai faktor, diantaranya :

1. Kesesuaian ukuran molekul adsorbat dengan ukuran pori adsorben

Kesesuaian ukuran molekul adsorbat dengan ukuran pori adsorben merupakan hal yang sangat penting diperhatikan agar proses adsorpsi dapat terjadi dan berjalan dengan baik, dimana molekul - molekul adsorbat yang dapat diadsorpsi adalah molekul - molekul yang diameternya lebih kecil dari diameter pori adsorben.

2. Kesesuaian polaritas adsorbat dengan adsorben

Molekul polar hanya dapat diadsorpsi untuk adsorben polar, sebaliknya adsorben non-polar hanya dapat mengadsorpsi molekul adsorbat yang juga bersifat non-polar.

3. Luas permukaan dan volume pori adsorben

Jumlah molekul adsorbat meningkat dengan bertambahnya luas permukaan dan volume pori adsorben. Dalam proses adsorpsi, adsorben seringkali diberikan perlakuan awal untuk meningkatkan luas permukaannya karena luas permukaan adsorben merupakan salah satu faktor utama yang mempengaruhi proses adsorpsi.

4. Tekanan

Pada adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat dapat menaikkan jumlah yang diadsorpsi. Sebaliknya pada proses kimia kenaikan tekanan adsorbat justru akan mengurangi jumlah yang teradsorpsi.

5. Suhu

Suhu absolut mempresentasikan suhu adsorbat. Pada saat molekul - molekul gas atau adsorbat melekat pada permukaan adsorben, akan terjadi pembebasan sejumlah energi. Peristiwa adsorpsi ini dinamakan proses eksotermis. Pada adsorpsi fisika, berkurangnya suhu akan menambah jumlah adsorbat yang teradsorpsi dan demikian sebaliknya.

Pada dasarnya proses modifikasi suatu adsorben itu menggunakan suatu pemanasan konvensional dimana memerlukan banyak energi namun dengan hasil yang tidak maksimal. Selain pemanasan konvensional sesungguhnya ada satu cara pemanasan yang lebih baik dengan penyebaran panas yang merata namun belum pernah dilakukan dalam teknologi adsorpsi yaitu dengan radiasi gelombang mikro.

2.3 Gelombang Mikro

Gelombang mikro merupakan gelombang elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang antara 1.0cm - 1.0m dan frekwensi antara 0.3 – 30 GHz (Taylor, 2005). Menurut Ramadhan (2005), gelombang elektromagnetik merupakan energi listrik dan magnet yang bergerak bolak-balik (*oscillate*) dan menghasilkan gelombang yang harmonis. Capson (1975), menyatakan bahwa frekuensi gelombang mikro mempunyai kesamaan dengan gelombang pada radar dan telekomunikasi sehingga untuk menghindari gangguan pada pemakaian radar dan telekomunikasi maka pada tahun 1859 di Genewa, *Federal Communication and International Radio Regulation* menyetujui empat frekuensi gelombang mikro untuk digunakan dalam industri, sains, kedokteran dan aplikasi lainnya, yaitu 915 ± 25 , 2450 ± 13 , 5800 ± 75 , dan 1250 ± 125 MHz. diantara frekuensi-frekuensi tersebut yang paling banyak digunakan untuk oven gelombang mikro (*microwave oven*) 2.45 GHz yaitu pada panjang gelombang 12.25 cm. Sumber tenaga bagi *microwave oven* adalah magnetron. Pada frekuensi 2.45 GHz, magnetron bisa menghasilkan daya antara 500-2000 W, bahkan dapat mencapai tingkat maksimum 6-10 kW.

Setiap jenis bahan mempunyai respon yang berbeda-beda terhadap gelombang mikro. Tidak semua bahan cocok untuk digunakan dalam pemanasan gelombang mikro. Berdasarkan responnya terhadap gelombang mikro, bahan dikelompokkan menjadi tiga jenis, yaitu konduktor, isolator dan dielektrik. Konduktor bersifat memantulkan radiasi, isolator bersifat melewatkan radiasi dan hanya sedikit mengubah energy gelombang mikro, sedangkan bahan dielektrik bersifat menyerap radiasi dan mengubah sebagian energy gelombang mikro menjadi energy panas (Taylor, 2005)

Menurut Soesanto (2007), penggunaan energy gelombang mikro pada *microwave* termasuk mekanisme perpindahan panas secara radiasi. Radiasi merupakan perpindahan panas dari suatu benda ke benda lainnya tanpa adanya kontak fisik, melalui gerakan gelombang. Menurut Taylor (2005), mekanisme dasar dari pemanasan gelombang mikro disebabkan adanya agitasi molekul-molekul polar atau ion-ion yang bergerak (*oscillate*) karena adanya gerakan medan magnet dan elektrik menyebabkan partikel-partikel mencoba untuk

berorientasi atau mensejajarkan dengan medan tersebut. Pergerakan partikel-partikel tersebut dibatasi oleh gaya pembatas (interaksi partikel dan ketahanan dielektrik). Hal ini menyebabkan gerakan partikel tertahan dan membangkitkan gerakan acak sehingga menghasilkan panas.

Radiasi gelombang mikro berbeda dengan metode pemanasan konvensional. Radiasi gelombang mikro memberikan pemanasan yang merata pada campuran reaksi. Pada pemanasan konvensional dinding oil bath atau *heating mantle* dipanaskan terlebih dahulu, kemudian pelarutnya. Akibatnya distribusi panas seperti ini selalu terjadi perbedaan suhu antara dinding dan pelarut (Taylor, 2005)

Dengan mekanisme seperti tersebut gelombang mikro sangat baik digunakan di bidang teknologi adsorben dimana membutuhkan pemanasan di pengolahannya. Pada masa ini penggunaan adsorben sangat banyak digunakan untuk penyerapan molekul zat berat dan senyawa zat warna yang mencemari lingkungan dan badan air.

2.4 Zat Warna

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat warna dengan serat. zat organik tidak jenuh yang dijumpai dalam pembentukan zat warna adalah senyawa aromatik antara lain senyawa hidrokarbon aromatik dan turunannya, fenol dan turunannya serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen.

Gugus kromofor adalah gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Pada Tabel 2.2. dapat dilihat beberapa nama gugus kromofor dan memberi daya ikat terhadap serat yang diwarnainya. Gugus auksokrom terdiri dari dua golongan, yaitu:

Golongan kation : $-\text{NH}_2$; NHR ; $-\text{NR}_2$.

Golongan anion : $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{OH}$; $-\text{COOH}$ dan lain-lain.

Tabel 2.2. Nama dan Struktur Kimia Kromofor (Heaton, 1994).

Nama Gugus	Struktur Kimia
Nitroso	NO atau (-N-OH)
Nitro	NO ₂ atau (-NN-OOH)
Grup Azo	-N=N-
Grup Etilen	-C=C-
Grup Karbonil	-CO-
Grup Karbon-Nitrogen	-C=NH ; CH=N-
Grup Karbon-Sulfur	-C=S ; -C-S-S-C-

Serapan warna dapat dilihat pada spektrum terdiri dari radiasi elektromagnetik yang terletak pada panjang gelombang antara 400 nm sampai 800 nm. Radiasi yang tersebar secara merata antara 400 nm – 800 nm akan tampak sebagai cahaya putih, yang akan terurai dalam warna-warna spektrum bias dengan adanya penyaringan prisma. Warna spektrum berturut-turut adalah: Violet, Indigo, Biru, Hijau, Kuning, Jingga dan Merah.

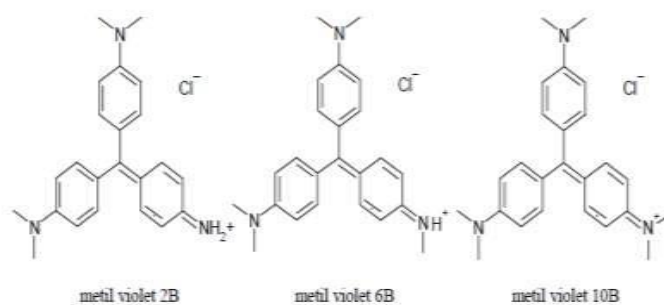
2.4.1 Penggolongan Zat Warna

Zat warna dapat digolongkan menurut sumber diperolehnya yaitu zat warna alam dan zat warna sintetik. Penggolongan zat warna menurut "Colours Index" volume 3, yang terutama menggolongkan atas dasar sistem kromofor yang berbeda misalnya zat warna Azo, Antrakuinon, Ftalosa, Nitroso, Indigo, Benzodifuran, Okazin, Polimetil, Di- dan Tri-Aril Karbonium, Poliksilik, Aromatik Karbonil, Quinonaftalen, Sulfur, Nitro, Nitrosol dan lain-lain (Heaton, 1994). Zat warna Azo merupakan jenis zat warna sintesis yang cukup penting, lebih dari 50% zat warna dalam daftar Color Index adalah jenis zat warna azo. Zat warna azo mempunyai sistem kromofor dari gugus azo (-N=N-) yang berikatan dengan gugus aromatik. Lingkungan zat warna azo sangat luas, dari warna kuning, merah, jingga, biru AL (Navy Blue), violet dan hitam, serta warna hijau yang sangat terbatas. Penggolongan lain yang biasa digunakan terutama pada proses pencelupan dan pencapan pada Industri tekstil adalah penggolongan berdasarkan aplikasi (cara pewarnaan). Zat warna tersebut dapat digolongkan sebagai zat warna asam, basa, direk, dispersi, pigmen, reaktif, solven, belerang,

bejana dan lain-lain. Dari uraian sebelumnya jelaslah bahwa tiap-tiap jenis zat warna mempunyai kegunaan tertentu dan sifat-sifatnya tertentu pula. Pemilihan zat warna yang akan dipakai bergantung pada bermacam faktor antara lain : jenis serat yang akan diwarnai, macam warna yang dipilih dan warna-warna yang tersedia, tahan lunturnya dan peralatan produksi yang tersedia. Jenis yang paling banyak digunakan saat ini adalah zat warna reaktif dan zat warna dispersi. Hal ini disebabkan produksi bahan tekstil dewasa ini adalah serat sintetik seperti serat polamida, poliester dan poliakrilat. Bahan tekstil sintetik ini, terutama serat poliester, kebanyakan hanya dapat dicelup dengan zat warna dispersi.

2.4.2 Zat Warna *Methyl Violet*

Methyl violet merupakan salah satu zat pewarna tekstil. Zat warna *methyl violet* tergolong dalam zat warna karbon-nitrogen yang terdapat pada gugus benzenanya. Gugus benzena sangat sulit didegradasi, walaupun dapat terdegradasi akan membutuhkan waktu yang lama (Christina, dkk., 2007). *Methyl violet* larut dalam air, etanol glikol, dietilena glikol dan dipropilen. *Methyl violet* termasuk dalam golongan zat warna kation dengan rumus molekul $C_{24}H_{28}N_3Cl$ dan mempunyai berat molekul $393,96 \text{ g mol}^{-1}$. *Methyl violet* mempunyai diameter 110 Å dan mempunyai kromofor pada kationnya sehingga dikelompokkan pada zat warna basa (Ozacar dan Sengil, 2006). Struktur zat warna methyl violet tersaji pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur kimia *methyl violet*

Methyl violet pada umumnya digunakan sebagai pewarna ungu untuk tekstil, cat dan tinta. Grup karbon-nitrogen pada *methyl violet* memiliki gugus –NH sebagai ausokrom yang terdapat pada struktur C=NH, dan Cl⁻ sebagai gugus reaktif dimana mudah terlepas dari sistem reaktif.

Nama kimia dari *methyl violet* adalah pentametil p-rosanilia hidroklorida. Selain digunakan sebagai pewarna pada pencelupan, *methyl violet* dapat digunakan sebagai indikator untuk menentukan pH suatu zat. *Methyl violet* dalam larutan asam berwarna kuning akan berubah menjadi hijau-biru pada pH 0-1,8 dan diatas pH 1,8 akan berwarna ungu (Svehla, 1990).

Beberapa penelitian tentang penghilangan zat warna *methyl violet* dengan metode adsorpsi telah banyak dilakukan, Yuliani (2011) telah mengadsorpsi zat warna *methyl violet* menggunakan ampo termodifikasi dengan kapasitas adsorpsi 187,04 mg/g. Adsorben dari pasir vulkanik gunung merapi juga diteliti oleh Primastuti (2012) untuk mengadsorpsi methyl violet dengan kapasitas adsorpsi 6,3275 mg/g.

2.5 Adsorpsi

Adsorpsi adalah kemampuan menempel suatu zat pada permukaan, sedangkan kemampuan suatu zat untuk melepaskan diri dari permukaan disebut dengan desorpsi. Bagian yang menempel biasa disebut sorbet, sedangkan bagian tempat menempel atau terikat disebut dengan adsorben. Adsorpsi dipengaruhi oleh permukaan suatu zat dan juga luas areanya. Apabila nilai kelarutan suatu zat dalam cairan kecil, maka semakin besar potensi untuk dapat terikat atau menempel. Mekanisme sorpsi dapat berupa pertukaran ion (untuk yang terionisasi), dan ikatan hidrofobik (untuk zat organik yang tidak larut) (Soemirat, 2003).

Jika antaraksi antara adsorbat dan permukaan merupakan interaksi Van der Waals maka yang terjadi adalah adsorpsi secara fisik. Adsorpsi fisik dengan mudah dapat dibalik dengan menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut (bersifat reversibel), berlangsung pada suhu rendah dan tidak memerlukan energi aktivasi. Entalpi adsorpsi fisik dapat diukur dengan mencatat kenaikan temperatur sampel dengan kapasitas kalor yang diketahui, dan nilai khasnya berada disekitar 20 kJ mol⁻¹. Dalam adsorpsi fisik tidak terjadi perubahan struktur pada adsorben dan adsorbat.

Jika molekul teradsorpsi bereaksi secara kimia dengan permukaan, fenomenanya disebut kemisorpsi. Sebab terjadi pemutusan ikatan kimia dan pembentukan ikatan baru sehingga spesies aslinya tak dapat ditemukan (bersifat

tak reversibel), berlangsung pada suhu tinggi dan sangat bergantung pada energi aktivasi. Kemisorpsi tidak sampai melampaui pembentukan monolayer di permukaan (Wahyuni, 2003).

Adsorben (untuk adsorpsi fisik) adalah bahan padat dengan luas permukaan dalam yang sangat besar. Permukaan yang luas ini terbentuk karena banyaknya pori yang halus pada padatan tersebut. Biasanya luasnya berada dalam orde 200-1000 m²/g adsorben. Diameter pori sebesar 0,0003-0,02 μm. (Bernasconi, dkk, 1995).

Kecepatan adsorpsi menurut Bernasconi, et al (1995) sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain:

1. Konsentrasi

Proses adsorpsi sangat sesuai untuk memisahkan bahan dengan konsentrasi yang rendah dari campuran yang mengandung bahan lain dengan konsentrasi tinggi.

2. Luas permukaan

Proses adsorpsi tergantung pada banyaknya tumbukan yang terjadi antara partikel-partikel adsorbat dan adsorben. Tumbukan efektif antara partikel itu akan meningkat dengan meningkatnya luas permukaan.

3. Suhu

Adsorpsi akan lebih cepat berlangsung pada suhu tinggi. Namun demikian pengaruh suhu adsorpsi zat cair tidak sebesar pada adsorpsi gas.

4. Ukuran Partikel

Semakin kecil ukuran partikel yang diadsorpsi maka proses adsorpsinya akan berlangsung lebih cepat.

5. pH

pH mempunyai pengaruh dalam proses adsorpsi. pH optimum dari suatu proses adsorpsi ditetapkan melalui uji laboratorium.

6. Waktu kontak

Waktu untuk mencapai keadaan setimbang pada proses serapan oleh adsorben berkisar antara beberapa menit hingga beberapa jam.

7. Kemurnian adsorben

Adsorben yang lebih murni memiliki daya adsorpsi yang lebih baik.

Pemilihan proses adsorpsi yang akan digunakan untuk pemisahan disesuaikan dengan kondisi campuran yang akan dipisahkan (padat, cair, gas), konsentrasi bahan yang akan dipisahkan, adsorben yang paling cocok dan pertimbangan ekonomi. Salah satu adsorben yang sering digunakan adalah bahan-bahan yang mengandung selulosa. Proses adsorpsi dapat dinyatakan dengan suatu persamaan kimia. Jika zat yang diadsorpsi adalah gas maka persamaan kesetimbangan adsorpsi dapat dinyatakan sebagai



A adalah sebagai adsorbat, S adalah permukaan adsorben yang kosong atau bebas dan AS adalah molekul A yang teradsorpsi pada permukaan adsorben (Castellan, 1983).

Jumlah zat terlarut merupakan adsorptifitas adsorben (zat warna terserap) dinyatakan sebagai berikut:

$$x = V((C_o - C_t)/m) \quad (2.2)$$

keterangan:

x : massa zat teradsorpsi (gram)

m : massa adsorben (gram)

V : volume larutan

C_o : konsentrasi awal larutan (mg/L)

C_t : konsentrasi akhir larutan (mg/L)

(Adamson dalam Kusimaningtyas, 2005)

2.5.1 Model kesetimbangan Adsorpsi

Kesetimbangan adsorpsi pada umumnya dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, yang menggambarkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan jumlah adsorbat yang telah teradsorpsi pada permukaan adsorben pada suhu konstan (Do, 1998). Berdasarkan isoterm adsorpsi ini dapat diketahui kapasitas adsorpsi yang sangat penting dalam perancangan proses adsorpsi. Model kesetimbangan yang banyak digunakan untuk menggambarkan adsorpsi zat cair diantaranya adalah Langmuir dan Freundlich.

Kesetimbangan adsorpsi dapat dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, yaitu adsorpsi yang menggambarkan hubungan kesetimbangan antara

konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada permukaan adsorben pada suhu konstan (Do, 1998), dimana pada proses *batch* berlaku:

$$C_{\mu} = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2.3)$$

dimana, C_{μ} = konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben (mol g^{-1})

C_i = konsentrasi adsorbat mula-mula (mol L^{-1})

C_e = konsentrasi adsorbat dalam larutan pada saat setimbang (mol L^{-1})

V = volume cairan (L)

m = massa adsorben (g)

Isoterm adsorpsi yang banyak digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi fase cair adalah persamaan Langmuir dan persamaan Freundlich (Atkins, 1999). Pada dasarnya, kedua persamaan tersebut adalah persamaan yang menghubungkan antara konsentrasi zat yang dijerap oleh suatu adsorben dengan konsentrasi zat adsorbat tersebut di fasa cairan atau gas di sekelilingnya pada keadaan setimbang dan pada suhu tertentu.

2.5.1.1 Isoterm Langmuir

Isoterm Langmuir adalah mengasumsikan bahwa adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (*monolayer*), dimanasesua situs dan permukaannya bersifat homogen. Langmuir juga mengasumsikan bahwa adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi terlokalisasi, dimana molekul adsorbat tidak dapat berpindah bebas pada permukaan adsorben. Interaksi antarmolekul adsorbat diabaikan.

Pada awalnya, model isoterm Langmuir digunakan untuk menggambarkan adsorpsi gas. Keseimbangan adsorpsi dapat dituliskan sebagai berikut:

molekul gas + situs aktif \leftrightarrow kompleks adsorpsi terlokalisasi

Konstanta kesetimbangan Langmuir, K_L dinyatakan sebagai berikut:

$$K_L = \frac{\alpha^s}{P \alpha_0^s} = \frac{\theta}{P \theta_0} \quad (2.4)$$

dimana α^s adalah konsentrasi situs aktif di permukaan adsorben yang telah terisi oleh molekul adsorbat, α_0^s merupakan konsentrasi situs adsorpsi bebas pada permukaan adsorben,

$$\text{jika } \theta = \frac{\alpha^s}{\alpha_m^s} \quad (2.5)$$

$$\theta_o = \frac{\alpha_0^s}{\alpha_m^s} \quad (2.6)$$

$$\text{dan } \alpha^s + \alpha_0^s = \alpha_m^s \quad (2.7)$$

dengan θ adalah fraksi permukaan adsorben dengan situs aktif telah terisi dan θ_o adalah fraksi permukaan adsorben yang mengandung situs aktif bebas, maka substitusi α_0^s dari persamaan (2.7) atau θ_o dari persamaan (2.6) ke persamaan (2.4) menghasilkan:

$$K_L = \frac{\alpha^s}{P(\alpha_m^s - \alpha^s)} = \frac{\theta}{P(1-\theta)} \quad (2.8)$$

Jika disusun ulang, maka persamaan (2.8) menjadi:

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.9)$$

atau

$$\alpha^s = \frac{\alpha_m^s K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.10)$$

Persamaan (2.10) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$a = \frac{a_m K_L P}{1 + K_L P} \quad (2.11)$$

dengan a merupakan jumlah adsorbat yang dijerap dan a_m adalah jumlah adsorbat yang membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) pada permukaan adsorben.

Dalam perkembangannya, isoterm adsorpsi Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi dalam sistem larutan dan persamaan (2.11) menjadi:

$$C_\mu = C_{\mu m} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.12)$$

dimana, C_{μ} = konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (molg^{-1})
 $C_{\mu m}$ = konsentrasi adsorbat maksimum di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (molg^{-1})
 C_e = konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan setimbang (molL^{-1})
 K_L = konstanta Langmuir terkait dengan afinitas situs adsorpsi (Lmol^{-1}).

Persamaan (2.12) secara linier membentuk:

$$\frac{C_e}{C_{\mu}} = \frac{1}{C_{\mu m} K_L} + \frac{1}{C_{\mu m}} C_e \quad (2.13)$$

Jika digambarkan dalam grafik $\frac{C_e}{C_{\mu}}$ versus C_e akan diperoleh garis lurus dengan tangen arah $\frac{1}{C_{\mu m}}$ dan titik potong pada sumbu y dengan ordinat $\frac{1}{C_{\mu m} K_L}$. Dengan demikian dari tetapan $C_{\mu m}$ dan K_L dapat ditentukan (Oscik, 1982).

2.5.1.2 Isoterm Freundlich

Isoterm Freundlich digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi cairan dengan mempertimbangkan heterogenitas permukaan padatan. Pada sistem ini pengikatan molekul adsorbat tidak pada situs spesifik, sehingga tidak ada faktor pembatas stoikiometrik.

Persamaan isoterm Freundlich untuk cairan dapat dituliskan sebagai berikut:

$$C_{\mu} = k_F C_e^{1/n} \quad (2.14)$$

dimana, k_F = konstanta Freundlich

C_{μ} = konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben (mol L^{-1})

C_e = konsentrasi adsorbat di larutan pada saat setimbang (mol L^{-1})

$1/n$ adalah faktor heterogenitas yang menandai isoterm. Konstanta Freundlich dapat diperoleh secara linear oleh persamaan (2.14), yaitu:

$$\log C_{\mu} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.15)$$

Jika dibuatkan grafik hubungan antara $\log C_{\mu}$ dan $\log C_e$ akan diperoleh garis lurus dengan tangen arah $\frac{1}{n}$ dan titik potong pada sumbu y dengan ordinat $\log k_F$ sehingga nilai k_F dan n dapat ditentukan (Do, 1998)

2.5.2 Model Kinetika Adsorpsi

Model Kinetika Adsorpsi antara lain adalah model difusi dan model reaksi permukaan.

2.5.2.1 Model Difusi

a. Difusi eksternal, persamaan kinetik yang diusulkan oleh Mc Kay dan Allen seringkali digunakan untuk menyatakan difusi eksternal yaitu perpindahan molekul adsorbat dari fase luar ke permukaan padatan. Difusi eksternal ini didefinisikan sebagai :

$$\ln \left[\left(\frac{C_t}{C_o} \right) - \left(\frac{A'}{m_s K_L} \right) \right] = \ln A' - \left(\frac{k_f S_s}{A'} \right) \cdot t \quad (2.16)$$

dengan K_L adalah konstanta Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$). K_f merupakan koefisien transfer massa eksternal ($m \cdot min^{-1}$), S_s adalah luas permukaan partikel adsorben (cm^{-1}), m_s adalah konsentrasi adsorben pada fase cair dimana $m_s = m/V_s$ dan $A' = \left(\frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \right)$.

Jika dibuat kurva $\ln \left[\left(\frac{C_t}{C_o} \right) - \left(\frac{A'}{m_s K_L} \right) \right]$ terhadap waktu, maka dapat diperoleh nilai tangen arah $\frac{k_f \cdot S_s}{ps1}$ dan titik potong terhadap ordinat $\ln A'$, sehingga nilai tetapan K_f dapat diketahui.

b. Persamaan difusi intra partikel. Peran difusi intra partikel dalam proses adsorpsi dapat dinyatakan persamaan (Bellaid dkk., 2013).

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} \quad (2.17)$$

atau

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C_{st} \quad (2.18)$$

dengan q_t adalah jumlah adsorbat terjerap di permukaan padatan per berat adsorben (kapasitas adsorpsi pada waktu t) (mg/l) dan k_{id} adalah konstanta difusi intra partikel. Model yang memenuhi adalah model yang mempunyai nilai ralat

rerata terkecil terhadap data. Dengan demikian, laju adsorpsi keseluruhan akan dikontrol oleh langkah dimana model tersebut memenuhi.

2.5.2.2 Model Reaksi Permukaan

Beberapa persamaan dalam reaksi permukaan yang digunakan yaitu, *pseudo first order*, dan *pseudo second order*.

a) Persamaan *Pseudo first order* sering dinyatakan sebagai persamaan Lagergren :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) \cdot t \quad (2.18)$$

dengan q_e adalah kapasitas adsorpsi dalam keadaan setimbang (mg/L), q_t adalah kapasitas adsorpsi pada waktu t (mg/L), dan k_1 adalah konstanta pseudo first order (min^{-1}). Jika dibuat kurva $\log(q_e - q_t)$ versus t maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah $(-k_1/2.303)$ dan titik potong dengan ordinat $\log(q_e)$.

Persamaan kinetika *pseudo first order* ini menyatakan orde 1 semu terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol semu terhadap jumlah adsorbat di larutan.

b) Persamaan *pseudo second order* dinyatakan oleh Ho dan McKay sebagai :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (2.19)$$

dengan k_2 adalah konstanta *pseudo second order* ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) dan $k_2 q_e^2 = h$ merupakan laju awal adsorpsi ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Jika dibuat kurva t/q_t versus t akan diperoleh garis lurus dengan tangen arah $1/q_e$ dan titik potong dengan ordinat $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$. Berdasarkan nilai tangen arah dan titik potong dengan ordinat tersebut dapat diperoleh nilai tetapan k_2 dan q_e . Persamaan (2.19) ini menyatakan orde dua semu terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol semu terhadap konsentrasi solut dilarutan (Bellaid dkk., 2013).

Dalam hal ini, urutan kinetika *pseudo second order* untuk seluruh reaksi adsorpsi, itu dapat diterima urutan dua parsial terhadap konsentrasi situs bebas dan nol parsial terhadap zat terlarut dalam larutan. Untuk mendapatkan hasil yang lebih baik dalam hal koefisien regresi dan perbandingan antara nilai teoritis dan percobaan, penulis tertentu menunjukkan bahwa persamaan (2.19) dapat disusun kembali dengan susunan yang berbeda.

2.5.2.3 Mekanisme Adsorpsi

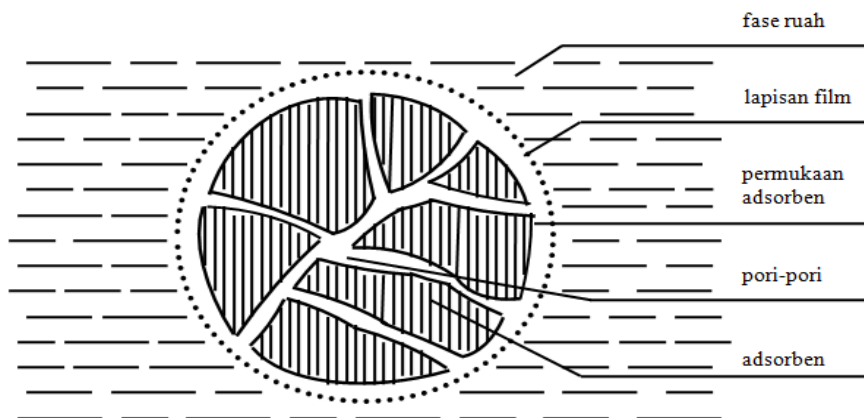
Mekanisme adsorpsi meliputi empat tahapan yaitu :

- a. Difusi molekul adsorbat dari cairan ke lapisan film.
- b. Kedua difusi eksternal dari lapisan film ke permukaan adsorbat.
- c. Difusi intra partikel dimana molekul adsorbat akan berdifusi melalui pori menuju situs adsorpsi.
- d. Penjerapan atau pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi pada permukaan adsorben. Untuk mempermudah dalam pembahasan model selanjutnya langkah ini kami sebut sebagai reaksi permukaan.

Beberapa asumsi yang dapat diambil berdasarkan mekanisme adsorpsi tersebut antara lain :

1. Mekanisme a pada mekanisme adsorpsi diatas diabaikan karena proses adsorpsi menggunakan alat *shaker* sehingga proses transfer dari cairan ke lapisan film terjadi sangat cepat sehingga mekanisme tersebut dapat diabaikan.
2. Mekanisme b yaitu difusi eksternal dari lapisan film ke permukaan adsorbat juga dapat diabaikan karena proses adsorpsi digunakan alat *shaker* sehingga dapat diasumsikan transfer massa terjadi sangat cepat dan tidak mempengaruhi proses adsorpsi.
3. Mekanisme c yaitu difusi intra partikel juga dapat diabaikan karena adsorben berbentuk serbuk sehingga proses difusi intra partikel adsorbat dari permukaan partikel adsorben ke pori - pori adsorben terjadi begitu cepat dan dapat diabaikan.

Mekanisme yang paling berpengaruh dan mengontrol laju adsorpsi secara keseluruhan pada proses adsorpsi logam Pb (II) menggunakan karbon aktif propagul *mangrove* ini adalah mekanisme d karena penjerapan atau pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi yang membutuhkan waktu lebih lama daripada mekanisme a, b, dan c. Pada penelitian ini model kinetika adsorpsi akan dipelajari adalah model reaksi permukaan yang meliputi *pseudo first order*, *pseudo second order* dan elovich. Ilustrasi sistem adsorpsi dapat dilihat pada gambar 2.2.



Gambar 2.2. Ilustrasi sistem adsorpsi