# **Adsorpsi** Menggunakan Material Berbasis Lignoselulosa

Widi Astuti



## MENGGUNAKAN MATERIAL BERBASIS LIGNOSELULOSA



## MENGGUNAKAN MATERIAL BERBASIS LIGNOSELULOSA

Widi Astuti

Penerbit UNNES PRESS JI. Kelud Raya No. 2 Semarang 50232 Telp./Faks. (024)8415032

iii

Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-undang Penerbitan Hak Penerbitan pada Unnes Press, Dicetak oleh Unnes Press JI. Kelud Raya No. 2 Semarang 50212 Telp/Faks. (024) 8415032

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh buku in dalam bentuk apapun tanpa izin dari penerbit.

### ADSORPSI MENGGUNAKAN MATERIAL BERBASIS LIGNOSELULOSA

Widi Astuti Desain cover: Erika Wijayanti

Cetakan Pertama 2018

ADSORPSI MENGGUNAKAN MATERIAL BERBASIS LIGNOSELULOSA/ Widi Astuti ; -Cet.1-, -illus,-Semarang: Unnes Press, 2018 xviii + 196 hal; 23,5 cm

Teknik Kimia
Widi Astuti;
II. Judul

ISBN 978-602-285-124-0

#### Sanksi Pelanggaran Pasal 72 Undang-undang Nomor 19 Tahun 2002 Tentang Hak Cipta

- Barang siapa dengan sengaja melanggar dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) atau pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dana/atau uang denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 5.000.000,000 (lima milyar rupiah).
- 2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran hak cipta atau hak terkait sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 500.000.000,000 (lima rauts juta rupiah).

## **KATA PENGANTAR**

Puji syukur kami panjatkan ke hadirat Allah SWT atas penyusunan buku Adsorpsi Menggunakan Material selesainva Berbasis Lignoselulosa. Buku ini merupakan rangkuman dari hasil penelitian yang telah dilakukan penulis dalam kurun waktu 2013-2018 di bidang modifikasi dan aplikasi limbah biomassa yang kandungan utamanya lignoselulosa, sebagai adsorben. Penyusunan buku ini dilatarbelakangi oleh melimpahnya limbah biomassa, namun pemanfaatannya masih sangat terbatas. Mengingat karakternya yang unik, maka diperlukan perlakuan khusus sehingga limbah biomassa tersebut dapat dimanfaatkan sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair industri. Sejauh ini, publikasi ilmiah dan literatur dalam bentuk buku belum banyak ditemui, sehingga ide pemanfaatan limbah biomassa sebagai adsorben belum tersosialisasikan. Atas dasar hal inilah, penulis berusaha menyajikan data-data hasil penelitian yang telah dilakukan dengan harapan dapat digunakan sebagai acuan dalam bidang pengolahan limbah cair industri maupun untuk pengembangan penelitian terkait di masa mendatang.

Sebagai salah satu bahan referensi, buku ini dapat mendukung berbagai mata kuliah, khususnya bidang kimia, teknik kimia, material dan teknik lingkungan. Beberapa mata kuliah seperti Pengelolaan Limbah Industri, Kimia Lingkungan, Teknologi Bersih, Pengelolaan Sumber Daya Air dan Karakterisasi Material dapat menggunakan buku ini sebagai pelengkap referensi. Buku ini juga dapat digunakan sebagai literatur dalam kegiatan perkuliahan, praktikum serta penelitian bidang material dan adsorpsi.

Pada kesempatan ini, tak lupa penulis ucapkan terimakasih kepada Dinda Tri Novira, Aulia Mutia, Purtiah Rantau Sari, Nurul Sugiyono, Agus Hermawan, Hariono Mukti, Mohamad Rohman, Muhammad Fahmi Sihab dan Dwi Maziyyah Fatin, yang telah banyak membantu penyusunan buku ini. Penulis menyadari bahwa semua yang tertulis pada buku ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran untuk perbaikan buku ini.

Semarang, Agustus 2018

Penulis Widi Astuti

## **DAFTAR ISI**

		hal
Kata Peng	gantar	v
Daftar Isi		vii
Daftar Ga	mbar	ix
Daftar Ta	bel	xvii
BAB 1	Lignoselulosa	1
	1. Struktur kimia lignoselulosa	5
	2. Degradasi lignin dan selulosa	11
BAB 2	Teori Adsorpsi	15
	1. Pengertian Adsorpsi dan Adsorben	15
	a. Adsorpsi	15
	b. Adsorben	17
	2. Kesetimbangan Adsorpsi	19
	a. Isoterm Langmuir	20
	b. Isoterm Freundlich	23
	c. Isoterm pada Adsorpsi Biner	26
	1. Isoterm extended Langmuir	27
	2. Isoterm competitive adsorption	31
	Langmuir-Langmuir	
	3. Kinetika Adsorpsi	34
BAB 3	Metode Karakterisasi Adsorben	41
	1. Luas Permukaan	41
	2. Distribusi Ukuran Pori	46
	3. Morfologi Permukaan	53
	4. Kristalinitas	59
	5. Gugus Fungsi	66
BAB 4	Aktivitas Serbuk Kayu Randu	71
	1. Modifikasi Termal	73
	2. Modifikasi Kimia	87
BAB 5	Aktivitas Karbon Aktif Berbasis Lignoselulosa	107
	1. Karbon Aktif Berbasis Propagul Mangrove	111
	a. Aktivasi Menggunakan H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	115
	b. Aktivasi Menggunakan KOH	126
	2. Karbon Aktif Berbasis Kayu Randu	136
	3. Karbon Aktif Berbasis Limbah Kulit Pisang	157
	a. Aktivasi Menggunakan ZnCl <sub>2</sub>	162

173
183
188
192

## DAFTAR GAMBAR

		hal
Gambar 1.1	Coniferous dan arundo	2
Gambar 1.2	Berbagai limbah kulit buah	2
Gambar 1.3	Serbuk kayu	3
Gambar 1.4	Tempurung kelapa dan kelapa sawit	3
Gambar 1.5	Enceng gondok	3
Gambar 1.6	Gelidium sp	4
Gambar 1.7	Skema representasi dari dinding sel	5
Gambar 1.8	Struktur glukosa dan selulosa	6
Gambar 1.9	Struktur selulosa Ια, Ιβ, ΙΙ dan ΙΙΙ	8
Gambar 1.10	Struktur manosa dan xilosa	9
Gambar 1.11	Struktur hemiselulosa	9
Gambar 1.12	Struktur lignin	10
Gambar 1.13	Mekanisme degradasi lignin oleh nukleofil OH	11
Gambar 1.14	Reaksi degradasi selulosa	13
Gambar 1.15	Reaksi oksidasi pada OH sekunder	13
Gambar 2.1	Perbedaan antara absorpsi dengan adsorpsi	16
Gambar 2.2	Penampang pori adsorben	18
Gambar 2.3	Fluktuasi energi permukaan	20
Gambar 2.4	Skema isoterm Langmuir	21
Gambar 2.5	Asumsi bentuk pori silinder untuk	21
	penggambaran model isoterm Langmuir	
Gambar 2.6	Plot isoterm Freundlich versus P/P <sup>o</sup>	25
Gambar 2.7	Skema isoterm Freundlich	25
Gambar 2.8	Skema isoterm extended Langmuir	28
Gambar 2.9	Skema isoterm CALL	32
Gambar 2.10	Ilustrasi mekanisme adsorpsi pada satu butir padatan adsorben	35
Gambar 3.1	Surface area and pore size analyzer	43
Gambar 3.2	Skema bagian dalam surface area and pore	43
	size analyzer Quantachrome Nova	.0
Gambar 3.3	Contoh kurva adsorpsi-desorpsi	44
Gambar 3.4	Contoh kurva adsorpsi-desorpsi untuk	44
	pengukuran ukuran pori	

Gambar 3.5	Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi menurut Brunair-Deming-Deming-Teller	
Gambar 3.6	Mekanisme kondensasi kapiler pada	49
Gambar 37	Mekanisme kondensasi kaniler	10
Cambar 3.8	Tipo hystorosis loops	43 50
Gambar 3.0	Hubungan bontuk pori dangan hystorosis	50
Gambal 5.9	loop	51
Gambar 3.10	Contoh pori bentuk slit pada kaolinit dan	53
	karbon aktif yang dianalisis menggunakan	
	scanning electron microscope (SEM)	
Gambar 3.11	Contoh pori bentuk silinder pada zeolit	53
Gambar 3.12	Alat scanning electron microscope	54
Gambar 3.13	Skema alat ŠEM	56
Gambar 3.14	Morfologi karbon tanpa aktivasi dan	58
	teraktivasi ZnCl <sub>2</sub> dengan pemanasan	
	gelombang mikro dan pemanasan	
	konvensional dengan prekursor kulit pisang	
Gambar 3.15	Ilustrasi difraksi sinar-x pada XRD	61
Gambar 3.16	Skema alat uji XRD	61
Gambar 3.17	Alat x-ray diffraction	62
Gambar 3.18	Contoh data standard quartz pada JCPDS	63
Gambar 3.19	XRD peaks	65
Gambar 3.20	FTIR spectrometer	66
Gambar 3.21	Spektra IR pada kulit pisang kepok dan	69
	karbon aktif yang disintesis menggunakan	
	prekursor kulit pisang kepok dengan aktivator	
	ZnCl <sub>2</sub>	
Gambar 4.1	Pohon dan buah randu	72
Gambar 4.2	Serbuk kayu randu	73
Gambar 4.3	Reaksi degradasi selulosa oleh pemanasan	74
Gambar 4.4	Serbuk kayu randu setelah pemanasan	74
Gambar 4.5	Pengaruh suhu terhadap massa kayu randu	76
	setelah pemanasan	
Gambar 4.6	Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah	77
	metil violet teradsorpsi kayu randu	
Gambar 4.7	Pengaruh pH terhadap jumlah metil violet	78
	teradsorpsi kayu randu	
Gambar 4.8	Pengaruh waktu terhadap jumlah metil violet	80
<b>a</b> 1 1 <b>a</b>	teradsorpsi kayu randu	
Gambar 4.9	Kurva spektra FTIR serbuk kayu randu	81
	sebelum dan setelah digunakan untuk	

	menjerap metil violet	
Gambar 4.10	Pengaruh perlakuan termal pada kayu randu terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi dan terdesorpsi	83
Gambar 4.11	Model <i>pseudo first order</i> pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal	85
Gambar 4.12	Model <i>pseudo second order</i> pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal	86
Gambar 4.13	Hasil reaksi serbuk kayu randu dengan NaOH	87
Gambar 4.14	Penampakan serbuk kayu randu setelah reaksi dengan NaOH	88
Gambar 4.15	Kurva spektra FTIR serbuk kayu randu sebelum dan setelah direaksikan dengan NaOH	89
Gambar 4.16	Morfologi permukaan kayu randu sebelum dan setelah direaksikan dengan NaOH 0.3 N	91
Gambar 4.17	Morfologi permukaan kayu randu setelah direaksikan dengan NaOH 0,1 N dan 0,3 N dengan perbesaran 5000x	92
Gambar 4.18	Morfologi permukaan kayu randu sebelum dan direaksikan dengan NaOH 0,1 N dan 0,3 N dengan perbesaran 3000x	93
Gambar 4.19	Percobaan adsorpsi zat warna metil violet oleh serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N	95
Gambar 4.20	Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kemampuan adsorpsi kayu randu	95
Gambar 4.21	Penampakan larutan zat warna metil violet sebelum dan setelah proses adsorpsi	96
Gambar 4.22	Pengaruh pH terhadap jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu	97
Gambar 4.23	Hubungan waktu kontak dengan jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu	99
Gambar 4.24	Hubungan konsentrasi awal larutan dengan jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu	100
Gambar 4.25	Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap jumlah metil violet terdesorpsi	101
Gambar 4.26	Model <i>pseudo first order</i> pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi	103

NaOH 0,3 N

Gambar 4.27	Model <i>pseudo second order</i> pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu	104
Combor 5 1	Alat pirolicie di inductri	100
Gambar 5.1	Furnaço	109
Gambar 5.2	Aplikator microwayo	109
Gambar 5.4	Rhizonora manale	112
Gambar 5.5	Propagul red manarove	11/
Gambar 5.6	l imbah propagul mangrove	115
Gambar 5.7	Karbon dari propagule mangrove	116
Gambar 5.8	Serbuk karbon aktif dari propagule mangrove	116
Gambar 5.9	Morfologi karbon sebelum dan setelah aktivasi	117
Gambar 5.10	FTIR dari arang propagul mangrove sebelum	117
Gambar 5 11	Distribusi ukuran nori karbon aktif	119
Gambar 5 12	Pengaruh nH terhadan kanasitas adsornsi	120
	karbon aktif berbasis propagul mangrove untuk Pb <sup>2+</sup>	120
Gambar 5.13	Distribusi ion Pb <sup>2+</sup> pada berbagai pH	121
Gambar 5.14	Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi karbon aktif propagul mangrove	121
Gambar 5.15	Model isoterm Langmuir	123
Gambar 5.16	Model isoterm Freundlich	123
Gambar 5.17	Perbandingan model isoterm Langmuir dan	125
	Freundlich dengan data percobaan	
Gambar 5.18	Perbandingan model kinetika adsorpsi Pb <sup>2+</sup>	125
	oleh karbon aktif propagul mengrove dengan	
	data percobaan	
Gambar 5.19	Serbuk propagul mangrove	127
Gambar 5.20	Arang propagul mangrove	127
Gambar 5.21	Alat microwave	128
Gambar 5.22	Spektra IR dari arang propagul mangrove	129
	sebelum dan sesudah akivasi dengan KOH	
Gambar 5.23	Morfologi arang propagul mangrove sebelum	130
	dan sesudah aktivasi menggunakan KOH	
	dan pemanasan <i>microwave</i>	
Gambar 5.24	Kemampuan adsorpsi Pb <sup>2+</sup> dan Zn <sup>2+</sup> oleh	131
	arang dan karbon aktif teraktivasi KOH	
	dengan pemanasan konvensional dan	
	<i>microwave</i> pada sistem biner	

Gambar	5.25	Pengaruh pH larutan terhadap jumlah Pb <sup>2+</sup> dan Zn <sup>2+</sup> teradsorpsi pada sistem biner oleh	133
Gambar	5.26	Pengaruh waktu terhadap jumlah Pb <sup>2+</sup> dan Zn <sup>2+</sup> teradsorpsi pada sistem biner oleh CAM	133
Gambar	5.27	Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah Pb <sup>2+</sup> dan Zn <sup>2+</sup> teradsorpsi pada sistem biner oleh CAM	134
Gambar	5.28	Perbandingan $C_{\mu}$ model terhadap $C_{\mu}$ data untuk adsorpsi Pb <sup>2+</sup> -Zn <sup>2+</sup> dalam sistem biner oleh CAM	135
Gambar	5.29	Limbah kavu randu	137
Gambar	5.30	Morfologi arang kayu randu sebelum dan setelah aktivasi	138
Gambar	5.31	Spektra FTIR arang dan karbon aktif kayu randu	139
Gambar	5.32	Distribusi ukuran pori arang dan karbon aktif kayu randu	141
Gambar	5.33	Hubungan pH terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu	142
Gambar	5.34	Hubungan waktu kontak terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu	142
Gambar	5.35	Hubungan konsentrasi awal larutan metil violet terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu	143
Gambar	5.36	Jumlah metil violet terdesorpsi oleh akuades	145
Gambar	5.37	lsoterm Langmuir pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	146
Gambar	5.38	Isoterm Freundlich pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	147
Gambar	5.39	Perbandingan model isoterm adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu terhadap data penelitian	148
Gambar	5.40	Model <i>pseudo first order</i> pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kavu randu	149
Gambar	5.41	Model <i>pseudo second order</i> pada adsorpsi <i>metil violet</i> oleh karbon aktif kayu randu	150
Gambar	5.42	Model <i>elovich</i> adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	151
Gambar	5.43	Perbandingan model kinetika reaksi permukaan adsorpsi metil violet oleh karbon	153

	aktif kayu randu terhadap data	
Gambar 5.44	Model difusi eksternal adsorpsi metil violet	154
	oleh karbon aktif kayu randu	
Gambar 5.45	Model difusi intrapartikel adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	155
Gambar 5.46	Perbandingan model kinetika adsorpsi <i>metil violet</i> oleh karbon aktif kayu randu terhadap data penelitian	157
Gambar 5.47	Berbagai jenis pisang di Indonesia	159
Gambar 5.48	Limbah berbagai jenis kulit pisang	160
Gambar 5.49	FTIR selulosa dari kulit pisang kepok dan selulosa standar	161
Gambar 5.50	Morfologi serbuk kulit pisang kepok	161
Gambar 5.51	Mekanisme konversi selulosa menjadi karbon	163
Gambar 5.52	Kulit pisang kering dan serbuk kulit pisang	166
Gambar 5.53	Morfologi karbon kulit pisang tanpa aktivasi, teraktivasi ZnCl <sub>2</sub> dengan pemanasan <i>microwave</i> dan teraktivasi ZnCl <sub>2</sub> dengan	166
	pemanasan <i>furnace</i>	
Gambar 5.54	Spektrum FTIR kulit pisang dan karbon teraktivasi ZnCl <sub>2</sub> dengan pemanasan microwave serta karbon teraktivasi ZnCl <sub>2</sub> dengan pemanasan microwave sebelum dan setelah adsorpsi emisi gas buang kendaraan bermotor	167
Gambar 5.55	Desain muffler yang digunakan untuk uji adsorpsi emisi gas buang pada sepeda motor	170
Gambar 5.56	Efisiensi penurunan konsentrasi CO dan HC setelah penambahan karbon aktif	172
Gambar 5.57	Karbon berbasis kulit pisang kepok teraktivasi NaOH	175
Gambar 5.58	Morfologi karbon kulit pisang kepok tanpa aktivasi	176
Gambar 5.59	Morfologi permukaan karbon kulit pisang kepok teraktivasi NaOH dengan pemanasan furnace dan microwave	176
Gambar 5.60	Spektra FTIR kulit pisang kepok, karbon tanpa aktivasi dan karbon teraktivasi NaOH	178
Gambar 5.61	Pengaruh pH terhadap jumlah <i>malachite green</i> teradsorpsi	179
Gambar 5.62	Perubahan muatan pada situs aktif karbon aktif akibat perubahan pH larutan	180

Gambar 5.63	Struktur kimia <i>malachite green</i>	181
Gambar 5.64	Pengaruh waktu kontak terhadap jumlah	182
	malachite green teradsorpsi	

## **DAFTAR TABEL**

		hal
Tabel 1.1	Kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin pada berbagai limbah biomassa	1
Tabel 2.1	Luas permukaan spesifik berbagai material	18
Tabel 4.1	Nilai correlation coefficient (R <sup>2</sup> ) model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C	83
Tabel 4.2	Nilai konstanta pada model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C	84
Tabel 4.3	Nilai konstanta pada model kinetika adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C	86
Tabel 4.4	Nilai <i>correlation coefficient</i> (R <sup>2</sup> ) model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N	102
Tabel 4.5	Nilai konstanta pada model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N	102
Tabel 4.6	Nilai konstanta pada model kinetika adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N	105
Tabel 5.1	Taksonomi Rhizopora mangle	113
Tabel 5.2	Komposisi <i>Rhizopora sp.</i>	113
Tabel 5.3	Kemampuan adsorpsi karbon aktif pada variasi suhu karbonisasi dan konsentrasi aktivator	119
Tabel 5.4	Perbandingan model isoterm Langmuir dan Freundlich pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	124
Tabel 5.5	Parameter kinetika adsorpsi Pb <sup>2+</sup> oleh karbon aktif propagul mangrove	126
Tabel 5.6	Perbandingan $C_{\mu}$ model terhadap $C_{\mu}$ data untuk adsorpsi Pb <sup>2+</sup> -Zn <sup>2+</sup> dalam sistem biner	135

	oleh CAM	
Tabel 5.7	Nilai tetapan model kesetimbangan CALL	136
Tabel 5.8	Parameter model isoterm pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	148
Tabel 5.9	Analisis kesalahan model isoterm	148
Tabel 5.10	Parameter kinetika adsorpsi model reaksi permukaan pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	152
Tabel 5.11	Analisis kesalahan model kinetika reaksi pemukaan pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	152
Tabel 5.12	Parameter kinetika adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	155
Tabel 5.13	Analisis kesalahan model kinetika pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu	156
Tabel 5.14	Hasil pengukuran emisi sepeda motor dengan penambahan karbon aktif pada muffler	171

## BAB 1

## LIGNOSELULOSA

Lignoselulosa merupakan senyawa polisakarida yang terdiri atas selulosa, hemiselulosa serta lignin, dan pada umumnya banyak terdapat dalam tanaman. Selain lignoselulosa, tanaman juga mengandung beberapa komponen seperti protein, klorofil, abu, lilin, tanin (pada kayu) dan pektin (pada sebagian besar serat). Limbah tanaman yang banyak mengandung lignoselulosa ini banyak terbuang dan belum dimanfaatkan secara maksimal. Tabel 1.1 merangkum kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin pada berbagai limbah tanaman, sementara pada Gambar 1.1-1.6 tersaji beberapa contoh limbah tanaman yang mengandung lignoselulosa.

jenis biomassa	selulose	hemiselulosa	lignin
kulit almond	21,7	27,7	36,1
bagase	40,0	30,0	-
sabut kelapa	64,0	-	22,0
tempurung kelapa	19,8	68,7	30,1
serat kapok	98,0	-	-
kulit kelapa sawit	29,7	-	53,4
kayu coniferous	90,0	-	3,0
kulit rambutan	24,3	11,6	35,3
bambu	43,0	15,0	21,0
kulit kacang tanah	63,5	-	13,2
arundo	40,2	18,4	31,3

Tabel 1.1. kandungan selulosa, hemiselulosa dan lignin padaberbagai limbah biomassa



Gambar 1.1. (a) coniferous dan (b) arundo



Gambar 1.2. Berbagai limbah kulit buah



Gambar 1.3. Serbuk kayu



Gambar 1.4. Tempurung (a) kelapa dan (b) kelapa sawit



Gambar 1.5. Enceng gondok



Gambar 1.6. Gelidium sp

Dinding sel tanaman secara morfologis dibagi menjadi tiga zona yang berbeda yaitu lamella tengah, dinding sel primer dan dinding sekunder. Lamella tengah hampir seluruhnya tersusun atas pektin. Dinding sel primer terdiri dari mikrofibril selulosa dan matriks hemiselulosa, pektin, dan protein. Selulosa membentuk kerangka dinding sel, hemiselulosa merupakan polimer noncellulosic dan cellulosic cross-link, sementara pektin memberikan dukungan struktural pada dinding sel. Dinding sel sekunder berasal dari dinding primer dengan menebalkan dan memasukkan lignin ke dalam matriks dinding sel dan terjadi di dalam dinding primer. Transisi dari sintesis dinding sel primer ke sekunder ditandai dengan penghentian deposisi pektin serta peningkatan sintesis dan pengendapan selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selulosa dan polisakarida non selulosa dari dinding sel sekunder secara kualitatif berbeda dari yang ditemukan di dinding sel primer. Berdasarkan hal tersebut, skema sederhana struktur dinding sel tanaman disajikan pada Gambar 1.7, di mana hubungan morfologi antara komponen utama dalam biomassa, dalam hal ini selulosa, hemiselulosa dan lignin secara jelas ditentukan.



Gambar 1.7. Skema representasi dari dinding sel

### **1. STRUKTUR KIMIA LIGNOSELULOSA**

Lignoselulosa merupakan senyawa polisakarida yang terdiri atas selulosa, hemiselulosa dan lignin. Selulosa merupakan senyawa linear *syndiotactic homopolymer* dengan rumus molekul  $(C_6H_{10}O_5)_n$  dan tersusun atas unit-unit *D-anhydroglucopyranose* (AGU) yang sering disebut sebagai glukosa (Gambar 1.8).

Berbeda dengan pati, ikatan polimer selulosa terjadi pada rantai C-beta, sementara pati memiliki ikatan polimer pada rantai Calfa. Unit-unit glukosa akan berikatan dengan *B-(1-4)-glycosidic* membentuk dimer selobiosa yang merupakan unit dasar dari selulosa sehingga selulosa dapat dipertimbangkan sebagai sebuah *isotactic polymer* dari selobiosa. Stabilisasi rantai selulosa panjang dalam rangka sistem berasal dari adanya gugus fungsi yang mampu berinteraksi satu sama lain yaitu gugus hidroksil, dimana tiga di antaranya dihubungkan ke setiap unit glukopiranosa. Gugus OH ini tidak hanya bertanggung jawab atas struktur supramolekuler tetapi juga terhadap sifat kimia dan fisika selulosa melalui ikatan hidrogen. Kelompok OH dari molekul selulosa mampu membentuk dua jenis ikatan hidrogen tergantung pada kedudukan mereka pada unit glukosa. Ikatan hidrogen antara gugus OH dari unit glukosa yang berdekatan dalam rantai selulosa yang sama disebut hubungan intramolekuler, yang memberikan kekakuan tertentu pada rantai tunggal. Ikatan hidrogen antara gugus-gugus OH dari rantai selulosa yang berdekatan disebut hubungan antarmolekul, yang bertanggung jawab untuk pembentukan struktur supramolekuler.



Gambar 1.8. Struktur (a) glukosa dan (b) selulosa

Struktur utama, yang terdiri dari sejumlah rantai selulosa dengan ikatan hidrogen dalam sebuah model superhelicoidal, merupakan mikrofibril selulosa, yang membangun kerangka keseluruhan dinding sel. Perlu diketahui bahwa gugus hidroksil dari rantai selulosa pada kedua ujungnya menunjukkan perilaku yang berbeda, seperti ujung selulosa C-1 menunjukkan sifat reduksi, sementara gugus hidroksil C-4 dari rantai yang sama bersifat non reduksi. Selulosa pada umumnya memiliki empat polimorf utama yaitu selulosa I, II, III dan IV. Selulosa I adalah polimorf alami dan merupakan jenis kristal paling banyak yang ada dalam dua bentuk la dan Iβ, yang serupa satu sama lain namun mempunyai pola pengepakan pada kisi berbeda, karena ikatan hidrogen yang berbeda pada rantai. Selulosa II memiliki susunan antiparalel rantai dan diperoleh melalui rekristalisasi selulosa asli. Selulosa II dapat dibentuk melalui dua rute yang berbeda, yaitu mercerisasi (perlakuan alkali) atau regenerasi (pelarutan yang kemudian dilanjutkan dengan rekristalisasi) selulosa I. Selulosa III dapat dibuat dari selulosa I atau selulosa II yang direaksikan dengan larutan amonia, menghasilkan selulosa III1 atau selulosa III2. Sementara selulosa IV1 dan selulosa IV2 dapat dibuat dari selulosa III1 dan III2 dengan pemanasan dalam gliserol. Beberapa contoh polimorf selulosa tersaji pada Gambar 1.9.

Selulosa tidak mudah larut dalam banyak pelarut karena adanya ikatan hidrogen dan tingginya kristalinitas. Lebih jauh lagi, kristalinitas selulosa membuatnya menjadi bahan yang tahan terhadap hidrolisis baik dengan katalis asam maupun basa, sehingga membuat pemrosesan kimia terhadap selulosa sulit dilakukan. Isolasi selulosa dapat dilakukan dengan berbagai metode yang umumnya didasarkan pada ketidakmampuannya larut dalam pelarut organik, air

7

dan larutan alkali serta ketahanannya terhadap zat pengoksidasi, namun rentan terhadap hidrolisis oleh asam. Namun demikian, isolasi selulosa menggunakan metode lain yang ramah lingkungan juga telah banyak dilakukan dan dijelaskan dalam berbagai literatur.



**Gambar 1.9.** Struktur (a) selulosa Iα (b) selulosa Iβ (c) selulosa II dan (d) selulosa III

Hemiselulosa atau yang dikenal juga sebagai *polyose* merupakan senyawa *heteropolymer* dari polisakarida, dimana monomernya dapat berupa glukosa, manosa, galaktosa, xilosa dan arabinosa. Pada umumnya kayu lunak banyak mengandung manosa (Gambar 1.10a) dan glukosa sementara xilosa (Gambar 1.10b) banyak ditemukan pada kayu keras.



Gambar 1.10. Struktur (a) manosa dan (b) xilosa

Jika selulosa merupakan senyawa kristalin yang kuat dan tahan terhadap proses hidrolisis, hemiselulosa lebih amorf, strukturnya lebih acak dan lebih mudah dihidrolisis dengan asam, basa atau enzim. Struktur hemiselulosa tersaji pada Gambar 1.11.



Gambar 1.11. Struktur hemiselulosa

Sementara, lignin merupakan senyawa pengikat selulosa dan hemiselulosa dalam tanaman. Lignin terutama terakumulasi pada batang tumbuhan berbentuk pohon dan semak. Komposisi lignin berbeda-beda bergantung jenisnya. Berbeda dengan selulosa yang terbentuk dari gugus karbohidrat, struktur kimia lignin (Gambar 1.12) sangat kompleks dan tidak berpola sama. Gugus aromatik ditemukan pada lignin, yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, terdiri dari dua hingga tiga karbon, sehingga tahan terhadap hidrolisis. Struktur kimia lignin sangat kompleks dan tidak berpola sama.



Gambar 1.12. Struktur lignin

### 2. DEGRADASI LIGNIN DAN SELULOSA

Isolasi selulosa dari biomassa dapat dilakukan menggunakan buffer Na<sub>2</sub>S dalam NaOH panas, untuk memisahkan selulosa dari lignin dan senyawa lain. Pada proses ini, lignin dirusak oleh Na<sub>2</sub>S dalam NaOH panas, sehingga lignin mudah larut. Reaksi dengan larutan NaOH pada suhu tersebut menyebabkan molekul lignin terdegradasi akibat adanya pemutusan ikatan aril-eter, karbonkarbon, aril-aril dan alkil-alkil. Mekanisme sederhana dari degradasi lignin oleh nukleofil basa kuat (OH) dapat dilihat pada Gambar 1.13.



#### Gambar 1.13. Mekanisme degradasi lignin oleh nukleofil OH

Degradasi lignin ini diawali oleh penyerangan atom H yang terikat pada gugus OH fenolik oleh ion hidroksi (OH) dari NaOH. Atom H ini bersifat asam karena terikat pada atom O yang memiliki keelektronegatifan besar. Atom O vang lebih elektronegatif akan menarik elektron pada atom H, sehingga atom H akan bermuatan parsial positif ( $\partial$ +) dan mudah lepas menjadi ion H<sup>+</sup>. Keasaman juga dipengaruhi oleh efek resonansi dari gugus alkil pada posisi para, sehingga atom H pada gugus fenolik bersifat lebih asam. Reaksi selanjutnya adalah pemutusan ikatan aril-eter dan karbon-karbon menghasilkan fragmen yang larut dalam NaOH. Indikasi jumlah lignin yang larut dapat dilihat dari rendemen yang berkurang dan warna sampel menjadi lebih cerah. Namun demikian, alkali kuat juga dapat mengubah monosakarida maupun gugus-gugus ujung polisakarida menjadi berbagai asam karboksilat. Polisakarida dengan ikatan 1,4 glikosida dan hemiselulosa dapat terdegradasi dengan mekanisme pemutusan ikatan dari ujung ke ujung. Bagian rantai selulosa yang tersisa dari proses ini adalah senyawa α selulosa. Mekanisme reaksi yang terjadi pada polimer selulosa tersaji pada Gambar 1.14 dan Gambar 1.15 jika oksidasi terjadi pada OH sekunder.

Degradasi selulosa dapat juga terjadi akibat pemanasan (degradasi termal). Degradasi termal selulosa tidak terbatas pada pemutusan rantai molekul saja, tetapi terjadi juga reaksi dehidrasi dan oksidasi. Pemanasan dalam udara menyebabkan oksidasi gugus hidroksil yang menghasilkan gugus karbonil dan kemudian menjadi gugus karboksil. Pada suhu di atas 200°C, degradasi selulosa akan membentuk senyawa yang mudah menguap dengan cepat.



Gambar 1.14. Reaksi degradasi selulosa



Gambar 1.15. Reaksi oksidasi pada OH sekunder

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, selulosa sebenarnya sudah mempunyai kemampuan penyerapan yang tinggi. Namun, kemampuan ini masih dapat ditingkatkan dengan melakukan modifikasi kimia atau termal. Pada kasus ini, degradasi terhadap selulosa dilakukan secara terkendali sehingga meningkatkan luas permukaan spesifik dan gugus fungsinya.

## **BAB 2**

## **TEORI ADSORPSI**

### 1. PENGERTIAN ADSORPSI DAN ADSORBEN A. ADSORPSI

Adsorpsi merupakan proses pemisahan berdasarkan perbedaan afinitas atau difusivitas suatu senyawa terhadap suatu padatan, yang pada umumnya merupakan padatan berpori. Adsorpsi sesungguhnya adalah suatu surface phenomena. Suatu padatan terbentuk karena adanya gaya tarik menarik dari komponen atom penyusunnya. Di dalam interior padatan, gaya tarik diantara atom penyusun lattice seimbang, namun di permukaan padatan tidak seimbang. Akibatnya, jika ada partikel yang mendekati permukaan padatan tersebut, akan tertarik sebagai kompensasi adanya ketidakseimbangan gaya pada permukaan padatan. Fenomena ini disebut adsorpsi. Proses ini berbeda dengan penyerapan gas yang masuk ke bagian dalam cairan atau disebut sebagai absorpsi. Dengan demikian, absorpsi dapat didefinisikan sebagai suatu fenomena fisik atau kimiawi atau suatu proses dimana atom, molekul, atau ion memasuki suatu fase ruah lain yang dapat berupa gas, cairan, ataupun padatan. Perbedaan antara adsorpsi dengan absorpsi dapat dimodelkan seperti pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Perbedaan antara (a) absorpsi dengan (b) adsorpsi

Berdasarkan mekanismenya, adsorpsi dapat dibedakan menjadi adsorpsi kimia (kemisorpsi) dan adsorpsi fisika (fisisorpsi). Kedua adsorpsi tersebut dibedakan oleh panas adsorpsi, reversibility, dan ketebalan lapis adsorben. Panas adsorpsi pada fisisorpsi relatif rendah, 5-40 kJ.mol<sup>-1</sup> sementara pada kemisorpsi relatif besar, 40-800 kJ.mol<sup>-1</sup>. Adsorpsi fisika melibatkan interaksi yang lebih lemah. Interaksi ini dapat terjadi antara permukaan padatan dengan molekul terjerap melalui ikatan van der Waals, dimana gaya yang terlibat disebabkan oleh berfluktuasinya dipol dari adsorbat dengan padatan yang dapat dipolarisasikan. Akibatnya, zat yang diadsorpsi mudah dilepaskan, sangat reversibel serta memungkinkan terjadinya

desorpsi pada suhu yang sama. Ketebalan lapisan yang diadsorpsi lebih besar dari diameter adsorbatnya. Sebaliknya, adsorpsi kimia melibatkan suatu ikatan kimia antara permukaan padatan dengan molekul terjerap. Karakter ikatan ini dapat terletak antara ionik hingga kovalen sehingga panas adsorpsi yang dihasilkan tinggi, mendekati nilai ikatan kimia.

### **B. ADSORBEN**

Adsorben merupakan material padat yang pada umumnya berpori, yang digunakan untuk menjerap molekul adsorbat dalam suatu proses adsorpsi. Adsorben yang baik harus memenuhi tiga syarat, yaitu mempunyai pori, rongga dan situs aktif. Menurut IUPAC, pori digolongkan menjadi tiga yaitu mikropori (diameter kurang dari 2 nm), mesopori (diameter 2-50 nm) dan makropori (diameter lebih dari 50 nm). Dari ketiga jenis pori tersebut, pori yang aktif digunakan pada proses adsorpsi adalah mikropori dan kadang-kadang mesopori, sementara makropori berfungsi sebagai jalan utama menuju interior padatan yang didalamnya terdapat mesopori dan mikropori. Keberadaan mikropori ini berdampak langsung terhadap luas permukaan internal, yang secara umum disebut sebagai luas permukaan spesifik (specific surface area), dimana semakin banyak jumlah mikroporinya maka luas permukaan spesifik semakin tinggi sehingga pada fisisorpsi, kemampuan adsorben dalam menjerap molekul adsorbat juga semakin tinggi. Beberapa data luas permukaan spesifik untuk beberapa material berpori tersaji pada Tabel 2.1., sementara penampang pori tersaji pada Gambar 2.2.
Tabel 2.1. Luas permukaan spesifik berbagai material berpori

Jenis material berpori	luas permukaan spesifik, m²/g
alumina	21,7
silika gel	40,0
zeolit	64,0
karbon aktif	19,8



Gambar 2.2. Penampang pori adsorben

Sementara itu, pada adsorpsi yang bersifat kimia atau kemisorpsi, keberadaan situs aktif pada permukaan adsorben lebih penting dibandingkan dengan tingginya luas permukaan spesifik.

Dalam hal ini, pH sangat berpengaruh karena dapat mengubah muatan situs aktif di permukaan adsorben dan adsorbat di fase ruah. Oleh karena itu, karakterisasi terhadap suatu adsorben perlu dilakukan terhadap keberadaan gugus fungsi selain luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori dan porositas serta morfologi.

# 2. KESETIMBANGAN ADSORPSI

Kesetimbangan adsorpsi, yang pada umumnya dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, merupakan landasan penting untuk memahami suatu proses adsorpsi, khususnya untuk mengetahui seberapa banyak molekul-molekul adsorbat dapat dijerap oleh suatu material berpori. Model kesetimbangan adsorpsi untuk komponen murni didasarkan pada teori Langmuir (1981) tentang adsorpsi monolayer pada permukaan ideal. Dalam hal ini, ideal berarti bahwa fluktuasi energi pada permukaan adalah periodik dan lebih besar dari energi termal molekul (kT), dimana palung dari fluktuasi energi bertindak sebagai situs adsorpsi (Gambar 2.3). Jika jarak antara dua palung yang berdekatan lebih besar dari diameter molekul adsorbat maka proses adsorpsi merupakan localized adsorption dan tiap-tiap molekul adsorbat akan mengisi satu situs adsorpsi. Selain itu, kedalaman semua palung pada permukaan yang ideal adalah sama, yang berarti bahwa panas adsorpsi yang dilepaskan pada proses adsorpsi di setiap situs adalah sama tidak peduli bagaimana interaksi yang terjadi.



Gambar 2.3. Fluktuasi energi permukaan (Sumber: Do, 1998)

# A. ISOTERM LANGMUIR

Langmuir (1918) merupakan ilmuwan yang pertama kali mengusulkan teori koheren tentang adsorpsi pada permukaan datar berdasarkan sudut pandang kinetik, yaitu adanya proses pengisian molekul ke permukaan padatan dan pelepasan kembali molekul dari permukaan padatan secara terus menerus untuk mempertahankan tingkat akumulasi nol di permukaan pada saat kesetimbangan. melandasi model Beberapa asumsi yang isoterm Langmuir diantaranya adalah bahwa permukaan padatan bersifat homogen. Hal ini berarti energi adsorpsi konstan di semua situs. Selain itu, adsorpsi di permukaan bersifat localised adsorption, dimana atom atau molekul akan teradsorpsi pada situs tertentu dan terlokalisasi hanya pada situs tersebut. Asumsi terakhir, tiap-tiap situs adsorpsi hanya dapat mengakomodasi satu molekul adsorbat saja. Skema model isoterm Langmuir tersaji pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Skema isoterm Langmuir



# Gambar 2.5. Asumsi bentuk pori silinder untuk penggambaran model isoterm Langmuir

Secara umum, teori Langmuir didasarkan pada prinsip kinetika dimana laju adsorpsi sama dengan laju desorpsinya jika kesetimbangan telah tercapai. Selanjutnya, pada bab ini model isoterm Langmuir akan dipelajari untuk zat cair dengan menganggap bahwa pori suatu adsorben berbentuk silinder (Gambar 2.5).

Jika  $\theta_i$  merupakan fraksi luasan permukaan yang ditempati oleh adsorbat i dan  $1-\theta_i$  adalah fraksi luasan permukaan yang belum ditempati oleh adsorbat i, maka :

rate of adsorption : 
$$k_a C_e (1 - \theta_i)$$
 (2.1)

rate of desorption : 
$$k_d \theta_i$$
 (2.2)

dengan  $C_e$  merupakan konsentrasi solut di fase cair (mol.L<sup>-1</sup>),  $k_a$  adalah konstanta laju adsorpsi dan  $k_d$  merupakan konstanta laju desorpsi. Pada keadaan setimbang berlaku :

#### rate of adsorption = rate of desorption, sehingga :

$$k_a C_e (1-\theta_i) = k_d \theta_i$$
atau :
$$(2.3)$$

$$\theta_i = \frac{k_a \, c_e}{k_d + k_a \, c_e} \tag{2.4}$$

pembagian dengan  $k_d$  pada tiap suku menghasilkan :

$$\theta_i = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right) c_e}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right) c_e} \tag{2.5}$$

Jika  $b = \frac{k_a}{k_d}$  maka persamaan (2.5) menjadi :

$$\theta_i = \frac{b \ C_e}{1 + b \ C_e} \tag{2.6}$$

dimana *b* merupakan konstanta kesetimbangan. Jika  $\theta_i$  dinyatakan sebagai :

$$\theta_i = \frac{c_\mu}{c_{\mu \, maks}} \tag{2.7}$$

dengan  $C_{\mu}$  adalah konsentrasi solut di permukaan padatan (mol.g<sup>-1</sup>) dan  $C_{\mu maks}$  merupakan konsentrasi solut maksimum pada permukaan padatan (mol.g<sup>-1</sup>), maka persamaan (2.7) menjadi :

$$C_{\mu} = \frac{C_{\mu \, maks \, b \, C_e}}{1 + b \, C_e} \tag{2.8}$$

Linieritas dari persamaan (2.8) dinyatakan sebagai persamaan (2.9).

$$\frac{C_e}{C_\mu} = \frac{1}{C_{\mu \, maks}} C_e + \frac{1}{C_{\mu \, maks} \, b} \tag{2.9}$$

Jika dibuat hubungan  $C_e/C_\mu$  versus  $C_e$  maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $1/C_{\mu maks}$  dan titik potong dengan ordinat pada  $1/C_{\mu maks.b}$ . Berdasarkan nilai  $1/C_{\mu maks}$  dan  $1/C_{\mu maks.b}$  tersebut maka dapat dihitung tetapan  $C_{\mu maks}$  dan *b*.

## **B. ISOTERM FREUNDLICH**

Isoterm Freundlich merupakan salah satu persamaan empiris tertua yang digunakan untuk menggambarkan data kesetimbangan adsorpsi. Penamaan isoterm Freundlich didasarkan pada kenyataan bahwa Freundlich (1932) yang telah mempopulerkan persamaan tersebut secara ekstensif, meskipun persamaan tersebut diusulkan pertama kali oleh Roedecker (1895). Model persamaan Freundlich adalah sebagai berikut.

$$C_{\mu} = k_F P^{1/n} \tag{2.10}$$

dengan  $C_{\mu}$  merupakan konsentrasi spesies teradsorpsi dan k<sub>F</sub>, n merupakan konstanta yang pada umumnya dipengaruhi oleh suhu. Nilai parameter n pada umumnya lebih besar dari 1. Semakin tinggi nilai n, maka isoterm adsorpsi semakin non linier, sebagaimana tersaji pada Gambar 2.6. Jika nilai n lebih besar dari 10 maka isoterm adsorpsi disebut sebagai rectangular isoterm atau irreversible isotherm, yang berarti bahwa tekanan atau konsentrasi harus diturunkan ke nilai yang sangat rendah sebelum molekul adsorbat didesorpsi kembali dari permukaan adsorben. Persamaan Freundlich sangat populer digunakan untuk menggambarkan adsorpsi cair senyawa organik oleh karbon aktif dan adsorpsi gas pada permukaan heterogen asalkan kisaran tekanan tidak terlalu lebar karena persamaan isotermik ini tidak memiliki perilaku hukum henry yang tepat pada tekanan rendah, serta tidak memiliki ambang batas ketika tekanan cukup tinggi. Oleh karena itu, persamaan ini umumnya berlaku untuk kisaran sempit dari data adsorpsi.



**Gambar 2.6.** Plot isoterm Freundlich versus P/P° (Sumber: Do, 1998)



Gambar 2.7. Skema isoterm Freundlich

Namun demikian, meskipun persamaan Freundlich pada awalnya diusulkan sebagai persamaan empiris, namun kemudian dapat digunakan untuk menyatakan heterogenitas permukaan. Asumsi yang digunakan adalah bahwa topografi permukaan adsorben terbagi dalam daerah-daerah dimana situs vang mempunyai energi adsorpsi sama dimasukkan ke dalam daerah (patch) yang sama. Dalam hal ini, yang dimaksud dengan energi adsorpsi adalah energi interaksi antara adsorbat dengan adsorben. Tiap-tiap patch independen dan tak ada interaksi antara patch. Asumsi lain, pada tiap-tiap patch, molekul adsorbat hanya dapat diadsorpsi oleh satu situs adsorpsi. Dengan demikian, persamaan Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada tiap-tiap patch. Skema model isoterm Freundlich tersaji pada Gambar 2.7. Secara matematis, persamaan Freundlich untuk sistem cairan dinyatakan dalam bentuk :

$$C_{\mu} = k_F \, C_e^{1/n} \tag{2.11}$$

Persamaan (2.11) dapat ditulis dalam bentuk liniernya :

$$\log C_{\mu} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{2.12}$$

Jika dibuat hubungan log  $C_{\mu}$  dengan log  $C_{e}$  diperoleh garis lurus dengan tangen arah 1/n dan titik potong dengan ordinat log  $k_{F}$ .

# C. ISOTERM PADA ADSORPSI BINER

Limbah cair pada umumnya tidak hanya mengandung satu jenis logam pencemar, namun banyak komponen (multikomponen). Model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich memiliki kelemahan dalam menggambarkan pola adsorpsi multikomponen. Beberapa kelemahannya antara lain (1) model kesetimbangan Langmuir dan Freundlich diturunkan dari adsorpsi sistem gas-padat, sehingga tetapan yang diperoleh belum tentu sesuai dengan sistem cair-padat, (2) model kesetimbangan Langmuir dan Freundlich dikembangkan hanya untuk satu jenis komponen, sehingga jika kedua model tersebut digunakan untuk sistem biner, misalnya pada sistem biner logam, interaksi antar ion pada sistem biner tidak dapat tergambarkan dengan baik, bahkan jika model Langmuir dipaksakan untuk adsorpsi biner, hal tersebut masih berdasarkan pada hipotesis adsorpsi monolayer (Xue dkk., 2009).

Pada studi yang dilakukan oleh Geng dan Shi (1988) serta Zhou dkk. (1996), terdapat beberapa hipotesis mengenai proses adsorpsi biner logam berat oleh tanah termodifikasi, yaitu (1) hanya situs aktif dari permukaan tanah termodifikasi yang dapat mengadsorpsi ion logam dan (2) satu permukaan situs aktif dapat mengadsorpsi sebanyak n atau 1/n ion logam. Kapasitas adsorpsi pada permukaan tanah adalah sama untuk semua situs aktif, tanpa memperhatikan perbedaan sifat dan mekanisme adsorpsi (adsorpsi monolayer atau adsorpsi multilayer), dimana asumsi tersebut menentang hipotesis dari model Langmuir.

#### 1. Isoterm extended Langmuir

Penggunaan model isotermal *extended* Langmuir (EL) pada sistem biner didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Markham dan Benton dalam Do (1998) untuk sistem gas. Asumsi yang diusulkan oleh Langmuir untuk sistem komponen murni juga dapat diaplikasikan pada sistem multi komponen yaitu adsorpsi yang terjadi merupakan *localized adsorption*, atom atau molekul akan teradsorpsi pada situs aktif yang diasumsikan mempunyai tingkat energi yang sama atau homogen dan masing-masing situs hanya dapat mengikat satu atom atau molekul. Selain itu, interaksi di antara molekul adsorbat diabaikan dan tetapan laju untuk adsorpsi dan desorpsi untuk semua spesies adalah sama. Skema model adsorpsi extended Langmuir tersaji pada Gambar 2.8.





Laju adsorpsi komponen i adalah :

$$r_{a,i} = k_{a,i} C_{e,i} \left( 1 - \sum_{j=1}^{N} \theta_j \right)$$
(2.13)

Laju desorpsi komponen i adalah :

$$r_{d,i} = k_{d,i}\theta_i \tag{2.14}$$

#### dengan

 $r_{a,i}$  = laju adsorpsi (mg/s)  $r_{d,i}$  = laju desorpsi (mg/s)  $k_{a,i}$  = konstanta adsorpsi  $k_{d,i}$  = konstanta desorpsi  $\theta_i$  = fraksi mol

Persamaan (2.14) menunjukkan bahwa kecepatan desorpsi komponen i tidak dipengaruhi oleh komponen lain. Pada kesetimbangan berlaku :

laju adsorpsi = laju desorpsi

sehingga :

$$k_{a,i}C_{e,i}\left(1-\sum_{j=1}^{N}\theta_{j}\right)=k_{d,i}\theta_{i}$$

$$(2.15)$$

Jika  $\sum_{j=1}^{N} \theta_j = \theta_T$  maka :

$$\frac{k_{a,i}}{k_{d,i}}C_{e,i}(1-\theta_T) = \theta_i$$
(2.16)

Jika  $\frac{k_{a,i}}{k_{d,i}} = b_i$  maka persamaan (2.16) menjadi :

$$\theta_{i=} b_i C_{e,i} (1 - \theta_T) \tag{2.17}$$

jika memperhatikan semua komponen yang teradsorpsi, maka persamaan (2.17) menjadi :

$$\sum_{j=1}^{N} b_j C_{e,j} \left( 1 - \theta_T \right) = \sum_{j=1}^{N} \theta_j$$
(2.18)

penataan ulang persamaan (2.18) menghasilkan :

$$\theta_T = \frac{b_i C_{e,j}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}}$$
(2.19)

Sementara,  $1 - \theta_T$  dinyatakan sebagai persamaan (2.20).

$$1 - \theta_T = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}}$$
(2.20)

Substitusi persamaan (2.20) ke persamaan (2.17) menghasilkan :

$$\theta_i = \frac{b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}}$$
(2.21)

jika 
$$\theta_i = \frac{C_{\mu,i}}{C_{\mu s,i}}$$
 maka :

$$C_{\mu,i} = C_{\mu s,i} \frac{b_i C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_{e,j}}$$
(2.22)

dengan  $C_{\mu s,i}$  adalah konsentrasi adsorbat maksimum di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (mg.g<sup>-1</sup>). Untuk adsorpsi biner persamaan 2.22 dikembangkan menjadi :

$$C_{\mu} = C_{\mu s,i} \frac{b_i C_{e,i}}{1 + b_i C_{e,i} + b_j C_{e,j}} + C_{\mu s,j} \frac{b_j C_{e,j}}{1 + b_j C_{e,j} + b_i C_{e,i}}$$
(2.23)

dengan i = Zn dan j = Pb. Pada proses batch berlaku :

$$C_{\mu} = \frac{[(C_i - C_e) V]}{1000 m}$$
(2.24)

dimana  $C_{\mu}$  adalah konsentrasi adsorbat yang dijerap oleh adsorben (mg/g adsorben),  $C_i$  adalah konsentrasi adsorbat mula-mula (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_e$  adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan pada saat kesetimbangan (mg.L<sup>-1</sup>), *V* adalah volume cairan (mL) dan *m* adalah massa adsorben (g). Tetapan  $C_{\mu s,i}$ ,  $b_i$ ,  $C_{\mu s,j}$  dan  $b_j$  pada persamaan (2.23) dapat dicari dengan metode *trial* dan *error* yang memberikan nilai SSE (*Sum of Square of Error*) minimum yang didefinisikan :

$$SSE = \sum_{i=1}^{N} \left( C_{\mu,i} \, model - C_{\mu,i} data \right)^2 \tag{2.25}$$

#### 2. Isoterm competitive adsorption Langmuir-Langmuir

Pada model ini diasumsikan ada dua jenis situs adsorpsi, dapat berupa dua situs aktif yang berbeda atau dua mekanisme adsorpsi yang berbeda, misalnya satu situs aktif yang mengikat adsorbat melalui interaksi kimia atau kemisorpsi dan interaksi fisika atau fisisorpsi pada pori adsorben. Kedua situs adsorpsi tersebut dianggap berada pada *patch* atau bidang kecil terpisah dimana keduanya mempunyai tingkat energi berbeda (Gambar 2.7). Masingmasing *patch* independen dan tidak ada interaksi di antara *patch*. Sementara, pada *patch* yang sama, situs diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen, dimana energi adsorpsi konstan di semua situs, molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi di antara molekul-molekul adsorbat, sehingga persamaan Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada tiap-tiap *patch* yang dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta(E) = \frac{b(E)C_e}{1+b(E)C_e}$$
(2.26)

dengan :

$$b(E) = b_{\infty} \exp \frac{E}{R_g T}$$
(2.27)



Gambar 2.9. Skema isoterm *competitive adsorption* Langmuir-Langmuir (CALL)

Distribusi energi dari semua *patch* di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* (Do, 1998) :

$$F(E) = \sum_{j=1}^{N} \alpha_j \delta\left(E - E_j\right)$$
(2.28)

dengan  $\alpha_j$  merupakan fraksi situs yang mempunyai energi  $E_j$ .

Jika persamaan isotermal adsorpsi dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta_{obs} = \int_{all \ patches} d(E) f(E) dE \tag{2.29}$$

dengan E merupakan energi interaksi antara adsorben dengan molekul adsorbat, dan T adalah suhu maka substitusi persamaan (2.26), (2.27), dan (2.28) ke (2.29) yang diikuti dengan integrasi persamaan (2.29) menghasilkan :

$$\theta_{obs} = \sum_{j=1}^{N} \alpha_j \frac{b_j c_e}{1 + b_j c_e}$$
(2.30)

dengan :

$$b_j = b_\infty \exp \frac{E_j}{R_g T} \tag{2.31}$$

fraksi *patch* j,  $\alpha_i$  dinyatakan sebagai :

$$\alpha_j = \frac{c_{\mu s,j}}{\sum_{k=1}^N c_{\mu s,k}}$$
(2.32)

jika ada 2 situs maka persamaan (2.32) menjadi :

$$\alpha_1 = \frac{c_{\mu s1}}{c_{\mu s}} \, \mathrm{dan} \, \, \alpha_2 = \frac{c_{\mu s2}}{c_{\mu s}}$$
(2.33)

dan jika :

$$\theta_{obs} = \frac{c_{\mu}}{c_{\mu s}} \tag{2.34}$$

maka substitusi persamaan (2.33) dan (2.34) ke persamaan (2.30) menghasilkan :

$$C_{\mu} = C_{\mu s_1} \frac{b_1 c_e}{1 + b_1 c_e} + C_{\mu s_2} \frac{b_2 c_e}{1 + b_2 c_e}$$
(2.35)

dengan '1' merupakan situs 1 dan '2' merupakan situs 2. Untuk adsorpsi biner yang memiliki dua situs adsorpsi (*dual site*) persamaan 2.35 dikembangkan menjadi :

$$C_{\mu} = C_{\mu s_{1}i} \frac{b_{1i}C_{ei}}{1 + b_{1i}C_{ei} + b_{1j}C_{ej}} + C_{\mu s_{2}i} \frac{b_{2i}C_{ei}}{1 + b_{2i}C_{ei} + b_{2j}C_{ej}} + C_{\mu s_{1}j} \frac{b_{1j}C_{ej}}{1 + b_{1j}C_{ej} + b_{1i}C_{ei}} + C_{\mu s_{2}j} \frac{b_{2j}C_{ej}}{1 + b_{2j}C_{ej} + b_{2i}C_{ei}}$$
(2.36)

tetapan  $C_{\mu s_1 i}$ ,  $b_{1i}$ ,  $C_{\mu s_2 i}$ ,  $b_{2i}$ ,  $C_{\mu s_1 j}$ ,  $b_{1j}$ ,  $C_{\mu s_2 j}$  dan  $b_{2j}$  dapat dicari menggunakan metode *trial* dan *error* yang memberikan nilai SSE minimum.

# 3. KINETIKA ADSORPSI

Mekanisme adsorpsi meliputi empat tahapan sebagaimana terlihat pada Gambar 2.10., yaitu difusi eksternal adsorbat dari fase cairan ke bagian luar film, difusi eksternal adsorbat dari bagian luar film ke permukaan adsorben, difusi intrapartikel adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi serta pengikatan adsorbat oleh situs adsorpsi, dimana langkah yang paling lambat merupakan langkah yang menentukan laju adsorpsi secara keseluruhan.



Gambar 2.10. Ilustrasi mekanisme adsorpsi pada satu butir padatan adsorben

1. Difusi eksternal adsorbat dari fase cairan ke bagian luar film

Pada awal proses adsorpsi, molekul adsorbat akan berdifusi dari fase cairan menuju ke bagian luar lapisan film atau dikenal sebagai difusi eksternal. Dengan adanya pengadukan, maka tahap ini pada umumnya berjalan sangat cepat sehingga dapat diabaikan.

2. Difusi eksternal adsorbat dari lapisan film ke permukaan Adsorben

Difusi eksternal pada lapisan film dapat berjalan cepat atau lambat, tergantung pada sifat adsorben dan adsorbat. Jika terdapat ketidaksesuaian kepolaran diantara keduanya maka proses adsorpsi dapat berjalan lebih lambat. Hal ini karena adsorbat yang bersifat polar sulit melalui permukaan adsorben yang bersifat nonpolar. Difusi eksternal pada umumnya dinyatakan dalam persamaan Mc Kay dan Allen sebagai berikut.

$$ln\left[\left(\frac{C_t}{C_o}\right) - \left(\frac{A'}{m_s K_L}\right)\right] = ln A' - \left(\frac{k_f S_s}{A'}\right) t$$
(2.37)

dengan :

 $C_{t} = \text{konsentrasi adsorbat di larutan pada saat setimbang (mol.L<sup>-1</sup>)}$   $C_{o} = \text{konsentrasi adsorbat mula-mula (mol.L<sup>-1</sup>)}$   $K_{L} = \text{konstanta Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>)}$   $k_{f} = \text{koefisien transfer massa eksternal (mg.min<sup>-1</sup>)}$   $S_{s} = \text{luas permukaan partikel (cm<sup>-1</sup>)}$   $m_{s} = \frac{m}{v_{s}} = \text{konsentrasi adsorben pada fase cair (mg.L<sup>-1</sup>)}$   $A' = \frac{m_{s}K_{L}}{1 + m_{s}K_{L}}$ 

Nilai tetapan  $k_f$  dapat diketahui melalui plot  $ln[(C_t/C_o) - (A'/m_sK_L)]$ versus waktu (t) sehingga diperoleh nilai tangen arah sebesar  $-(k_f S_s/A')$  dan titik potong pada sumbu y = ln A'.

#### 3. Difusi intrapartikel adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi

Berbeda dengan difusi eksternal yang dipengaruhi oleh pengadukan, difusi intrapartikel lebih dipengaruhi oleh ukuran butir adsorben dimana semakin kecil ukuran butir maka proses difusi akan berjalan semakin cepat. Namun, adanya molekul-molekul adsorbat yang terlebih dahulu menempel pada permukaan pori adsorben memungkinkan terhambatnya pergerakan molekul adsorbat di dalam pori-pori sehingga proses difusi ini dapat berjalan sangat lambat. Difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi dapat dinyatakan melalui persamaan berikut.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} (2.38)$$

36

dimana  $q_t$  = kapasitas adsorpsi (mg.g<sup>-1</sup>)  $k_{id}$  = konstanta difusi intrapartikel

Bentuk linier persamaan (2.38) dinyatakan dalam persamaan (2.39).

$$\log q_t = \log k_{id} + \frac{1}{2} \log t$$
 (2.39)

Nilai tetapan  $k_{id}$  dapat diketahui melalui plot  $\log q_t$  dengan  $\log t$  sehingga diperoleh tangen arah = 1/2 dan titik potong pada sumbu y sebesar  $\log k_{id}$ .

#### 4. Pengikatan adsorbat oleh situs adsorpsi di permukaan adsorben

Proses penjerapan pada umumnya dapat berlangsung dengan cepat sehingga langkah ini tidak mengontrol laju adsorpsi secara keseluruhan. Namun demikian, seringkali terdapat ketidaksesuaian kepolaran antara molekul adsorbat yang akan dijerap dengan permukaan adsorben. Hal ini menyebabkan pengikatan molekul adsorbat oleh permukaan adsorben menjadi lebih lama. Persamaan yang sering digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi cair diantaranya adalah *pseudo-first-order*, *pseudo-second-order* dan persamaan Elovich.

#### a. Persamaan pseudo-first-order

Persamaan ini sering dinyatakan sebagai persamaan Lagergren, sebagaimana tertulis sebagai persamaan (2.40).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t$$
(2.40)

dimana :

 $q_e$  = kapasitas adsorpsi dalam keadaan setimbang (mg g<sup>-1</sup>)  $q_t$  = kapasitas adsorpsi pada waktu t (mg g<sup>-1</sup>)  $k_1$  = konstanta *pseudo-first-order* (min<sup>-1</sup>)

Jika digambarkan dalam grafik  $\log (q_e - q_t)$  versus waktu (t) diperoleh garis lurus dengan tangen arah sebesar  $-(k_1/2,303)$  dan titik potong pada sumbu y sebesar  $\log q_e$  sehingga nilai  $k_1$  dapat ditentukan. Persamaan kinetika *pseudo-first-order* ini menyatakan orde satu semu terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol semu terhadap jumlah adsorbat di larutan.

#### b. Persamaan pseudo-second-order

Persamaan ini dinyatakan oleh Ho dan Mc Kay, sebagaimana tersaji dalam persamaan (2.41) sebagai berikut.

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \tag{2.41}$$

dimana  $k_2 q_e^2 = h$  = laju awal adsorpsi (mg.g<sup>-1</sup>.min-<sup>1</sup>)  $k_2$  = konstanta *pseudo-second-order* (g.mg<sup>-1</sup>.min-<sup>1</sup>)

Jika digambarkan dalam grafik  $t/q_t$  versus t diperoleh garis lurus dengan tangen arah sebesar  $1/q_e$  dan titik potong pada sumbu y sebesar  $1/k_2q_e^2$ . Dengan demikian, nilai tetapan  $k_2$  dan  $q_e$  dapat diketahui. Persamaan kinetika *pseudo-second-order* ini menyatakan orde dua semu terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol semu terhadap konsentrasi adsorbat di larutan.

#### c. Persamaan Elovich

Model ini pada umumnya digunakan untuk menggambarkan kinetika kemisorpsi pada sistem padat cair dan dinyatakan sebagai persamaan (2.42).

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln \left(\alpha\beta\right) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$$
(2.42)

dengan :

 $\alpha$  = laju kemisorpsi (mg g<sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>)

 $\beta$  = koefisien yang berhubungan dengan luas permukaan yang tertutup molekul dan energi aktivasi kemisorpsi (g mg<sup>-1</sup>).

Jika dibuatkan grafik hubungan antara  $q_t$  dan In t diperoleh tangen arah sebesar  $1/\beta$  dan titik potong terhadap sumbu y sebesar  $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$ . Dengan demikian, tetapan  $\alpha$  dan  $\beta$  dapat ditentukan.

# BAB 3

# **METODE KARAKTERISASI ADSORBEN**

Sebagai material berpori, adsorben harus mempunyai makropori sebagai sarana transportasi molekul adsorbat dari larutan ke dalam interior adsorben dan mikropori sebagai tempat menempelnya adsorbat pada permukaan adsorben. Pada adsorpsi fisik, semakin banyak jumlah mikroporinya maka adsorben itu semakin bagus karena luas permukaan spesifiknya semakin besar. Sementara pada adsorpsi kimia, keberadaan situs aktif di permukaan adsorben mempunyai peran yang sama penting dengan luas permukaan spesifik. Sehubungan dengan hal tersebut, untuk mengetahui karakteristik suatu material berpori maka perlu dilakukan karakterisasi atau analisis dengan berbagai metode, diantaranya analisis luas permukaan dan ukuran pori menggunakan surface area and pore size analyzer, analisis struktur kristal menggunakan x-ray diffraction, mikrostruktur menggunakan scanning electron microscope (SEM), gugus fungsi menggunakan fourier transform infrared spectroscopy dan untuk menganalisa perubahan fisis melalui proses termal digunakan differential thermal analysis.

## **1. LUAS PERMUKAAN**

Luas permukaan merupakan total area permukaan adsorben yang meliputi permukaan eksternal dan internal yaitu dinding pori,

yang pada umumnya diukur menggunakan *surface area and pore size analyzer,* didasarkan pada metode adsorpsi gas (pada umumnya digunakan nitrogen) dengan luas proyeksi satu molekulnya sebesar 16,2 Å. Gambar alat *surface area and pore size analyzer* Quantachrome Nova dapat dilihat pada Gambar 3.1 sementara skema bagian dalam alat tersebut tersaji pada Gambar 3.2.

Sebelum pengukuran luas permukaan dilakukan, sampel padatan di dalam sample cell dibersihkan dari kontaminan dengan pemanasan dan pemvakuman. Selanjutnya, padatan cara didinginkan dalam keadaan vakum hingga suhu beku. Proses dimulai dengan mengalirkan gas nitrogen secara adsorpsi inkremental ke dalam sample cell dimana pada setiap inkremen pengaliran, sistem dibiarkan setimbang dan jumlah gas yang terjerap dihitung. Jumlah gas yang terjerap pada tiap tekanan adsorpsi tersebut akan membentuk kurva kesetimbangan adsorpsi. Data kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh pada umumnya dalam bentuk P/P° versus volume dimana analisis luas permukaan dilakukan pada daerah monolayer yaitu pada P/P° 0,05-0,35. Analisis luas permukaan dapat dilakukan secara simultan dengan analisis distribusi ukuran pori, dengan meningkatkan P/P° hingga 0,99 dan kemudian menurunkan kembali P/P° secara bertahap sehingga terjadi desorpsi. Contoh kurva adsorpsi-desorpsi dapat dilihat pada Gambar 3.3 sementara contoh kurva adsorpsi-desorpsi untuk pengukuran ukuran pori tersaji pada Gambar 3.4.



Gambar 3.1. Surface area and pore size analyzer Quantachrome



Gambar 3.2. Skema bagian dalam surface area and pore size analyzer Quantachrome Nova



Gambar 3.3. Contoh kurva adsorpsi-desorpsi



Gambar 3.4. Contoh kurva adsorpsi-desorpsi untuk pengukuran ukuran pori

Perhitungan luas permukaan spesifik pada umumnya menggunakan metode Brunauer Emmet Teller (BET) dengan asumsi pori berbentuk silinder. Permukaan dalam silinder tersebut kemudian ditempel dengan molekul nitrogen secara merata, hingga memenuhi bidang tanpa ada molekul yang menumpuk (monolayer). Jika jumlah molekul nitrogen yang memenuhi bidang tersebut n dan luas proyeksi molekul nitrogen A, maka luas bidang adalah n.A, dengan asumsi celah antar molekul diabaikan. Proses adsorpsi dimulai dengan mengalirkan nitrogen secara inkremental ke dalam sample cell. Pada setiap inkremen pengaliran, sistem dibiarkan hingga setimbang dan jumlah gas yang terjerap dihitung. Jika tekanan nitrogen mula-mula  $P_1$  dan suhunya T serta volume reservoir  $V_1$  maka mol nitrogen  $n_1 =$ P<sub>1</sub>.V<sub>1</sub> / R.T. Jika setelah proses adsorpsi tekanan nitrogen turun menjadi  $P_2$  maka mol nitrogen tersisa  $n_2 = P_2 V_2 / R.T$  sehingga jumlah nitrogen terjerap =  $n_1 - n_2$ . Jumlah nitrogen terjerap pada tiap tekanan adsorpsi ini akan membentuk kurva kesetimbangan yang pada umumnya dalam bentuk P/P° versus V. Untuk menghitung luas permukaan, data dianalisis pada daerah monolayer yaitu pada P/P° 0,05-0,35. Jika dibuat hubungan P/V(P°-P) dengan P/P° sesuai persamaan (2.1), maka diperoleh tangen arah  $(C-1)/C V_m$  dan titik potong dengan ordinat  $1/C.V_m$ 

$$\frac{P}{V(P^{o}-P)} = \frac{1}{C V_{m}} + \left(\frac{C-1}{C V_{m}}\right) \left(\frac{P}{P^{o}}\right)$$
(3.1)

dengan *V* adalah nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan adsorben pada kesetimbangan,  $V_m$  adalah volume nitrogen satu layer pada permukaan adsorben, *P* merupakan tekanan nitrogen pada kesetimbangan,  $P^{\circ}$  adalah tekanan uap adsorbat dan *C* merupakan

konstanta BET. Berdasarkan nilai tangen arah dan titik potong dengan ordinat tersebut, dapat dihitung nilai  $V_m$ . Jumlah molekul nitrogen yang diperlukan untuk membentuk suatu lapisan monolayer pada permukaan padatan (*n*) dihitung menggunakan rumus  $n = P.V_m$  / *R.T* dengan *P* adalah tekanan (atm), *R* adalah nilai tetapan gas yaitu 82,057 atm.cc/mol.K dan *T* adalah suhu (K). Jika jumlah molekul adsorbat diketahui, maka luas permukaan padatan, *Sp.A* (m<sup>2</sup>/g), yaitu luas proyeksi satu molekul N<sub>2</sub> dikalikan jumlah molekul dalam satu lapisan monolayer tersebut juga dapat diketahui.

$$Sp.A = \frac{n.N.A}{m} \tag{3.2}$$

dengan *N* adalah bilangan avogadro yaitu  $6.10^{23}$  molekul/mol, *A* adalah luas proyeksi satu molekul N<sub>2</sub> yaitu 16 Å/molekul dan *m* adalah massa adsorben (g).

### 2. DISTRIBUSI UKURAN PORI

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, adsorben yang baik harus mempunyai pori, rongga dan/atau situs aktif. Menurut definisi IUPAC, porositas material diklasifikasikan sebagai mikropori jika memiliki diameter pori di bawah 20-25 Å, mesopori jika memiliki diameter pori antara 20-25 dan 500 Å serta makropori jika diameter pori lebih dari 500 Å. Dalam kapasitasnya sebagai material berpori, adsorben harus mempunyai makropori sebagai sarana transportasi molekul adsorbat dari larutan ke dalam interior adsorben dan mikropori sebagai tempat menempelnya adsorbat pada adsorben. Suatu adsorben pada umumnya mempunyai distribusi ukuran pori tertentu yang berpengaruh terhadap selektivitas adsorben dalam menjerap suatu molekul (Lowell dan Shields, 1984).

Brunair-Deming-Deming-Teller membagi isoterm adsorpsi gas menjadi enam kategori, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 3.5.





Isoterm tipe I berasosiasi dengan dominannya mikropori dalam material atau material dengan kandungan mesopori yang ukurannya mendekati mikropori. Adsorpsi yang terjadi melalui pembentukan multilayer oleh beberapa padatan makropori ditunjukkan melalui adanya peningkatan jumlah gas teradsorpsi secara gradual dengan peningkatan tekanan relatif. Dengan mekanisme ini, material dapat mengikuti pola adsorpsi tipe II atau III tergantung pada sifat adsorbennya. Jika pola adsorpsi memperlihatkan terbentuknya monolayer sebelum kemudian dapat mengadsorpsi kembali maka pola adsorpsi mengikuti tipe II. Sementara jika pada keseluruhan tekanan relatif terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi maka pola adsorpsi tergolong tipe III. Hal ini terjadi jika antara permukaan adsorben dan adsorbat terjadi interaksi lateral antar molekular teradsorpsi yang lebih kuat daripada interaksi antara permukaan adsorben dengan adsorbat.

Adsorpsi pada permukaan mesopori memberikan kecenderungan terjadi melalui pembentukan multilayer yang diikuti dengan kondensasi kapiler. Adsorpsi ini mengikuti tipe IV dan V. Pada tekanan relatif rendah, pola adsorpsi menyerupai yang terjadi pada makropori, namun pada tekanan relatif tinggi jumlah gas teradsorpsi meningkat tajam oleh adanya kondensasi kapiler dalam mesopori (Gambar 3.6). Kondensasi dan evaporasi kapiler terjadi pada tekanan relatif yang berbeda sehingga akan menunjukkan adanya hysteresis loops, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.3. Awal hysteresis loop mengindikasikan dimulainya mekanisme kondensasi kapiler (Gambar 3.7). Kurva desorpsi selalu berada di atas kurva adsorpsi sebagaimana terlihat pada Gambar 3.3. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorbat didesorpsi dari material berpori pada tekanan yang lebih rendah daripada tekanan yang dibutuhkan untuk adsorpsinya.



Gambar 3.6. Mekanisme kondensasi kapiler pada mesopori



Gambar 3.7. Mekanisme kondensasi kapiler

Hysteresis loop dalam pola adsorpsi menunjukkan adanya kondensasi kapiler dalam mesopori dan menurut IUPAC, diklasifikasikan ke dalam empat tipe (Gambar 3.8), berkaitan dengan struktur porositas dalam mesopori.



Gambar 3.8. Tipe hysteresis loops

Loop dari hysteresis pada tipe H1 mendekati vertikal dengan cabang loop paralel. Hal ini mengindikasikan adanya distribusi ukuran pori yang sangat sempit atau dengan kata lain ukuran pori hampir seragam. Loop pada hysteresis H2 menunjukkan adanya interkoneksi antara pori. Tipe H2 sering ditemui pada adsorben dengan pori bentuk leher sempit dengan ruang yang cukup luas di dalamnya. Sementara tipe H3 mengindikasikan adanya pori bentuk slit. Tipe H4 umumnya terjadi karena adanya mikropori yang dominan. Secara lebih jelas, hubungan bentuk pori dengan *hysteresis lopp* yang dihasilkan tersaji pada Gambar 3.9.



Gambar 3.9. Hubungan bentuk pori dengan hysteresis loop

Pengukuran distribusi pori menggunakan adsorpsi nitrogen pada titik didih normal 77 K paling banyak digunakan karena lebih murah dan dapat dilakukan secara simultan dengan pengukuran luas permukaan BET (Brunauer Emmet Teller). Pada material mesopori, distribusi pori pada umumnya dihitung berdasarkan persamaan Kelvin yang menggunakan asumsi adsorpsi nitrogen 77 K pada pori berbentuk silinder. Metode lain untuk menghitung distribusi mesopori kebanyakan didasarkan pada persamaan Kelvin yang menggunakan prinsip kondensasi kapiler dengan beberapa modifikasi seperti metode Barret Joiner Halenda (BJH). Sementara untuk menentukan ukuran pori pada material mikropori dapat digunakan metode Dollimore Radushkevich (DR) dan motode Horvarth Kawazoe (HK) untuk pori berbentuk slit, metode Saito Foley (SF) untuk pori yang berbentuk silinder serta metode Cheng Yang (CY) untuk pori berbentuk bulat. Perbedaan menghitung pore size distribution untuk mikropori dan mesopori disebabkan oleh adanya mekanisme adsorpsi yang berbeda, dimana pada mesopori terjadi surface layering adsorption sedangkan pada mikropori terjadi filling micropore adsorption. Pada analisis distribusi ukuran pori menggunakan surface area and pore size analyzer, semua perhitungan telah dilakukan secara otomatis, hanya perlu memilih metode perhitungannya saja tergantung ukuran dan bentuk pori dominan dalam material tersebut. Beberapa contoh bentuk pori dapat dilihat pada Gambar 3.10 dan Gambar 3.11.



Gambar 3.10. Contoh pori bentuk slit pada (a) kaolinit dan(b) karbon aktif yang dianalisis menggunakanscanning electron microscope (SEM)



Gambar 3.11. Contoh pori bentuk silinder pada zeolit

# 3. MORFOLOGI PERMUKAAN

Analisis morfologi permukaan suatu padatan, termasuk adsorben, pada umumnya dilakukan menggunakan Scanning
*Electron Microscope* (SEM), sebagaimana terlihat pada Gambar 3.12. SEM adalah sebuah mikroskop elektron yang digunakan untuk menganalisis struktur mikro, topografi dan morfologi secara detail dari berbagai material.



Gambar 3.12. Alat scanning electron microscope

Mikroskop elektron memiliki resolusi yang sangat tinggi dan kedalaman fokus dibandingkan mikroskop optik sehingga tekstur, morfologi dan topografi serta tampilan permukaan ampel dalam ukuran mikron dapat dilihat. Dengan memiliki resolusi tinggi, SEM juga mampu memberikan informasi dalam skala atomik. SEM memiliki perbesaran 10 - 3.000.000x, depth of field 4 - 0.4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Sementara, untuk mengenali jenis atom dipermukaan yang mengandung multi atom, para peneliti lebih banyak mengunakan teknik EDX (Energy Dispersive X-Ray). Sebagian besar alat SEM dilengkapi dengan kemampuan ini, namun tidak semua SEM mempunyai fitur ini. EDX dihasilkan dari sinar X karakteristik, dengan menembakkan sinar X pada posisi yang ingin kita ketahui komposisinya sehingga akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Melalui EDX kita juga dapat membuat pemetaan elemen dengan memberikan warna berbeda pada tiap elemen di permukaan bahan. Selain itu, EDX juga dapat digunakan untuk menganalisis secara kuantitatif tiaptiap elemen.

#### Mekanisme Analisis SEM

SEM terdiri dari penembak elektron atau *electron gun*, tiga lensa elektrostatik dan kumparan scan elektromagnetik yang terletak antara lensa kedua dan ketiga serta tabung foto multiflier untuk mendeteksi cahaya pada layar (Gambar 3.13).



Gambar 3.13. Skema alat SEM

SEM menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk menghasilkan bayangan. Berkas elektron yang dihasilkan filamen melalui tegangan tinggi kemudian dikumpulkan oleh lensa kondenser elektromagnetik dan difokuskan olen lensa objektif. Berkas elektron menumbuk sampel dan menghasilkan elektron sekunder yang dipantulkan dari sampel kemudian dideteksi dan dikuatkan oleh tabung multiflier. Mikroskop elektron juga menggunakan hamburan balik elektron-elektron sekunder yang dipantulkan dari sampel. Elektron sekunder tersebut mempunyai energi rendah sehingga elektron dapat dibelokkan membentuk sudut dan menimbulkan bayangan topografi. Elektron yang dihamburkan balik sangat peka terhadap jumlah atom sehingga dapat menunjukkan perbedaan pada perubahan komposisi kimia dalam sampel. Intensitas dari elektron yang dihamburkan balik juga peka terhadap orientasi berkas sinar datang relatif terhadap kristal. Efek ini mengakibatkan perbedaan orientasi antara butir satu dengan butir yang lain dalam suatu sampel kristal, yang dapat memberikan informasi kristalografi. Sementara, *electron gun* sendiri merupakan sumber elektron dengan energi tinggi yang dipancarkan dari sebuah filamen seperti tungsten yang berfungsi sebagai katoda. Hal ini akan mengakibatkan elektron dipercepat menuju anoda. Ketika arus mengalir melalui filamen maka terjadi perbedaan potensial pada katoda dan anoda yang akhirnya sebagian elektron yang dipercepat menerobos lubang anoda sebagai pancaran elektron. Elektron yang dihasilkan selanjutnya akan melewati celah pelindung menuju anoda setelah melewati lensa konvergen. Celah pelindung berfungsi menangkap elektron yang terpisah dari berkas elektron dan juga mencegah penyimpangan elektron setelah dipantulkan kembali oleh pemukaan sampel. Sebagai sumber elektron atau filamen yang paling banyak digunakan pada SEM adalah tungsten dan lathanum hexaboride.

SEM memiliki dua detektor gambar, satu untuk secondary electron dan satu untuk energi tinggi backscattered electrons (BSE).

57

Secondary electron (SE) merupakan elektron yang dipancarkan dari sampel akibat interaksi antara berkas elektron primer dengan elektron sampel. Mengingat elektron sekunder ini mempunyai energi rendah maka elektron tersebut dapat dibelokkan membentuk sudut dan menimbulkan bayangan topografi atau struktur permukaan. Sementara pada tampilan micrograph SEM, bayangan BSE memberikan perbedaan warna daerah berdasar nomor atom, karena setiap daerah menunjukkan perbedaan tingkat kontras, daerah yang lebih terang menunjukkan nomor atom tinggi sementara daerah yang gelap menunjukkan nomor atom rendah. Beberapa contoh hasil analisis menggunakan SEM tersaji pada Gambar 3.14.



Gambar 3.14. Morfologi (a) karbon tanpa aktivasi, (b) Karbon
teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *gelombang mikro*, dan (c)
karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan konvensional,
dengan prekursor kulit pisang, perbesaran 5000x

### **4. KRISTALINITAS**

Analisis x-ray diffraction atau XRD merupakan salah satu metode karakterisasi yang paling tua dan sering digunakan untuk identifikasi fasa kristalin dalam mterial dengan cara menentukan parameter struktur kisi. Sinar-x merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki energi 200 eV hingga 1 MeV. Sinar x terjadi ketika suatu bahan ditembakkan dengan elektron dengan kecepatan dan tegangan tinggi dalam tabung vakum. Elektron-elektron yang berasal dari filamen atau anoda dipercepat menumbuk target atau katoda sebagai sumber radiasi yang berada dalam tabung sinar x sehingga elektron-elektron mengalami pengurangan kecepatan dengan cepat dan energinya diubah menjadi foton. Target yang digunakan pada umumnya Cu, Cr, Mo dan Fe. Sebagian energi kinetik elektron pada filamen diserahkan pada elektron-elektron target sehingga mengakibatkan ketidakstabilan elektron. Keadaan tidak stabil ini akan kembali pada kondisi normal dalam waktu 10<sup>-8</sup> detik sambil melepaskan energi kinetik elektron sebagai radiasi gelombang elektromagnetik dalam bentuk sinar yang disebut sebagai sinar x primer dengan panjang gelombang 0.05-0.25 nm yang mendekati jarak antar atom kristal. Menurut teori atom Bohr, inti atom terdiri dari proton dan neutron yang bermuatan positif serta elektron bermuatan negatif yang bergerak mengelilingi inti atom pada masing-masing orbitalnya, seperti K, L, M, N dan terikat pada inti melalui gaya coulomb. Jika suatu atom tereksitasi melalui penyinaran dengan energi yang cukup menendang elektron keluar dari kulit yang terdekat dengan inti, misalnya pada kulit K, maka hal ini akan menyebabkan kekosongan elektron pada kulit K. Kekosongan ini

akan langsung diisi oleh elektron kulit setelahnya, demikian seterusnya hingga atom tersebut kembali ke keadaan dasarnya dengan melepaskan energi sebagaimana dijelaskan sebelumnya.

Prinsip dasar XRD adalah mendifraksi cahaya melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom yaitu sekitar 1 Å. Ketika berkas sinar-x berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorbsi, ditransmisikan dan sebagian lagi dihamburkan terdifraksi. Hamburan terdifraksi inilah yang dideteksi oleh XRD. Berkas sinar-x yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar-x yang saling menguatkan ini yang disebut sebagai berkas difraksi. Hukum Bragg merumuskan persyaratan yang harus dipenuhi agar berkas sinar-x yang dihamburkan tersebut merupakan berkas difraksi. Ilustrasi difraksi sinar-x pada XRD tersaji pada Gambar 3.15. Sinar datang yang menumbuk pada titik pada bidang pertama akan dihamburkan oleh atom P. Sementara sinar kedua yang datang akan menumbuk bidang berikutnya dan dihamburkan oleh atom Q. Sinar ini akan menempuh jarak SQ + QT jika kedua sinar tersebut paralel dan satu fasa atau saling menguatkan. Jarak tempuh ini merupakan kelipatan (n) panjang gelombang, yang dinyatakan sebagai Hukum Bragg (Persamaan 3.77), dimana berdasarkan Hukum Bragg ini dapat diketahui panjang gelombang sinar-x ( $\lambda$ ) dan sudut datang pada bidang kisi ( $\theta$ ). Dengan demikian, jarak antara dua bidang planar kristal (d001) dapat diestimasi. Skema alat uji XRD dapat dilihat pada Gambar 3.16 sementara alat XRD tersaji pada Gambar 3.17.

60

 $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ 

(3.77)



Gambar 3.15. Ilustrasi difraksi sinar-x pada XRD



Gambar 3.16. Skema alat uji XRD



Gambar 3.17. Alat x-ray diffraction (XRD)

Identifikasi struktur fasa yang ada dalam sampel secara umum dilakukan menggunakan standar data base *Joint Commite of Powder Difraction Standar (JCPDS)* dimana analisis secara kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan intensitas puncak-puncak yang terbentuk pada pola difraksi dengan data JCPDS. Contoh data standard pada JCPDS tersaji pada Gambar 3.18.



Gambar 3.18. Contoh data standard quartz pada JCPDS

Secara umum, pola difraksi mengandung informasi tentang simetri susunan atom, struktur bahan kristal atau amorf, orientasi kristal serta pengukuran berbagai sifat bahan yaitu tegangan, vibrasi termal dan cacat kristal dengan cara mendeteksi perbedaan intensitas difraksi di daerah kristal dekat dislokasi dan daerah kristal yang mendekati kesempurnaa. Difraksi sinar-x juga dapat digunakan untuk mengetahui parameter kisi dan tipe struktur kristal.

#### Estimasi crystallite size dan strain menggunakan XRD

Elektron dan neutron memiliki panjang gelombang yang ebanding dengan dimensi atomik sehingga radiasi sinar-x dapat digunakan untuk menginvestigasi material kristalin. Teknik difraksi memanfaatkan radiasi yang terpantul dari berbagai sumber seperti atom dan kelompok atom dalam kristal. Metode yang sering digunakan untuk menganalisis struktur kristal adalah metode Scherrer. Ukuran kristallin ditentukan berdasarkan pelebaran puncak difraksi sinar-x yang muncul. Metode ini sebenarnya memprediksi ukuran kristallin dalam material, bukan ukuran partikel. Jika satu partikel mengandung sejumlah kristallites yang kecil-kecil maka informasi yang diberikan metode Scherrer adalah ukuran kristallin tersebut, bukan ukuran partikel. Untuk partikel berukuran nanometer, pada umumnya satu partikel hanya mengandung satu kristallites. Dengan demikian, ukuran kristallinitas yang diprediksi dengan metode Scherrer juga merupakan ukurn partikel. Berdasarkan metode ini, semakin kecil ukuran kristallites maka semakin lebar puncak difraksi yang dihasilkan, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.19. Kristal vang berukuran besar dengan satu orientasi menghasilkan puncak difraksi yang mendekati sebuah garis vertikal. Sementara kristallites yang sangat kecil menghasilkan puncak difraksi yang sangat lebar. Lebar puncak difraksi tersebut memberikan informasi tentang ukuran kristallites. Hubingan antara

ukuran kristallites dengan lebar puncak difraksi sinar-x dapat diproksimasi dengan persamaan Scherrer, sebagaimana ditunjukkan oleh persamaan (3.78).

$$D = \frac{\lambda}{B\cos\theta} \tag{3.78}$$

dengan D merupakan *crystalliite size* (nm), B adalah FWHM (*line broadening at half the maximum intensity*), dimana nilai yang dipakai adalah nilai FWHM setelah dikurangi *the instrumental line broadening* (radian),  $\theta$  adalah *Bragg's angle* dan  $\lambda$  adalah panjang gelombang.



Gambar 3.19. XRD peaks

### **5. GUGUS FUNGSI**

Analisis gugus fungsi dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer* (Gambar 3.20), yang merupakan suatu metode analisis yang didasarkan pada absorpsi energi pada suatu molekul cuplikan yang dilewatkan radiasi inframerah. Pengabsorpsian energi pada berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrometer inframerah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi (panjang gelombang) radiasi, pada daerah 500-4000 cm<sup>-1</sup>.



Gambar 3.20. FTIR spectrometer

Teknik pengukuran spektrometer FTIR adalah mengumpulkan spektrum inframerah yang berupa gelombang cahaya monokromatik. Pada saat spektrum terkumpulkan, terjadi pencatatan jumlah energi vang diserap. Spektrum gelombang monokromatik kemudian dikendalikan oleh sebuah interferometer. Energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo vibrasi atom-atom yang terikat dengan molekul benda dalam keadaan vibrasi tereksitasi sehingga hasil spektrum merepresentasikan besarnya penyerapan dan transmisi yang mencirikan gugus fungsi molekul tersebut. Dalam hal ini, tidak ada dua gugus fungsi berbeda menghasilkan spektrum yang sama. Hasil analisis FTIR sendiri berupa spektrum sebagai pengganti pencatatan jumlah energi yang diserap dimana frekuensi cahaya inframerah tersebut berupa gelombang monokromatis. Senyawa organik dikenai sinar inframerah yang mempunyai frekuensi tertentu (500-4000 cm<sup>-1</sup>) sehingga beberapa frekuensi diserap oleh senyawa tersebut. Jumlah frekuensi tertentu yang melewati senyawa tersebut diukur sebagai persentasi transmitasi. Persentasi transmitasi dengan nilai 100 berarti semua frekuensi dapat melewati senyawa tersebut tanpa diserap sama sekali. Setiap frekuensi sinar termasuk inframerah mempunyai panjang gelombang ( $\lambda$ ) tertentu. Apabila frekuensi tertentu diserap ketika melewati sebuah sampel senyawa organik, maka frekuensi yang ditransfer ke senyawa tersebut sebanding dengan frekuensi yang timbul pada getaran-getaran ikatan kovalen antar atom dalam molekul senyawa tersebut. Puncak pada spektrum inframerah terjadi karena penyerapan energi yang menyebabkan kenaikan amplitudo getaran atom-atom yang terikat sehingga molekul berada dlam keadaan vibrasi, yang menghasilkan vibrasi eksitasi. Pada ikatan kovalen, atom-atom tidak disatukan oleh

67

ikatan yang kaku, kedua atom berikatan karena kedua inti atom tersebut terikat pada pasangan elektron yang sama. Kedua inti atom dapat bergetar dalam posisi yang memungkinkan. Ikatan-ikatan selalu bergetar setiap saat dan jika ikatan tersebut disinari dengan jumlah yang tepat, hal ini akan menyebabkan terjadinya getaran ke tingkat yang lebiih tinggi. Getaran yang terjadi dengan pembelokan berbeda-beda pada setiap jenis ikatan. Dengan demikian, setiap jenis ikatan menyerap sinar inframerah dengan frekuensi yang berbeda pula untuk membuatnya meloncat ke tingkat yang lebih tinggi.

Preparasi sampel yang berupa padatan dilakukan menggunakan teknik pelet KBr, yang dibuat dengan cara menekan dan menumbuk campuran cuplikan sampel dan kristal KBr dalam jumlah kecil hingga terbentuk pelet transparan. Tablet cuplikan tipis tersebut kemudian diletakkan di tempat sel spektrofotometer IR dengan lubang mengarah ke sumber radiasi. Sementara pada sampel cair, sampel bebas air dioleskan pada window NaCl atau window KBr, kemudian dipasang pada sel spektrofotometer. Selanjutnya dilakukan pengukuran serapan sehingga diperoleh puncak-puncak gugus fungsi sebagai petunjuk struktur molekul sampel. Gugus fungsi ini berhubungan erat dengan kapasitas adsorpsi suatu adsorben dan menjadi faktor penting terutama jika adsorpsi yang terjadi bersifat kimia, karena menyediakan situs aktif dimana proses kemisorpsi terjadi. Dalam hal ini, efektivitas situs aktif dalam menjerap adsorbat sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Contoh hasil spektra IR dapat dilihat pada Gambar 3.21.

68





Gambar 3.21 menunjukkan spektra IR dari kulit pisang kepok dan karbon aktif yang disintesis menggunakan prekursor kulit pisang kepok dengan aktivator ZnCl<sub>2</sub> dan pemanasan gelombang mikro. Spektra kulit pisang kepok menunjukkan adanya puncak serapan pada 3430,59 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya gugus fungsi O-H. Puncak serapan pada 1642,28 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C=C dari senyawa aromatis. Sementara adanya gugus C-N ditunjukkan oleh serapan 1037,03 cm<sup>-1</sup>. Puncak yang terdapat pada panjang gelombang 577 cm<sup>-1</sup> mengindikasi adanya gugus O-H. Sementara spektra karbon aktif dari kulit pisang kepok dengan aktivator ZnCl<sub>2</sub>

menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3408,59 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasi adanya gugus O-H vang kemungkinan berasal dari water, alcohol, dan phenol. Puncak serapan pada 1589,25 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C=C dari senyawa aromatis, sedangkan gugus C-N ditunjukkan pada bilangan gelombang 1093,63 cm<sup>-1</sup> Dengan demikian, dapat dilihat bahwa gugus C=C dari senyawa aromatis mengalami pergeseran dan semakin dangkal akibat proses karbonisasi dan aktivasi. Hal ini berarti gugus aromatis semakin berkurang karena senyawa lignin yang mengandung gugus aromatis terdegradasi dan terstruktur ulang menjadi senyawa lain. Puncak serapan yang lebar pada 577 cm<sup>-1</sup> setelah proses aktivasi menjadi hilang karena puncak ini merupakan gugus O-H dimana gugus ini akan mengalami perubahan bentuk menjadi senyawa lain.

## BAB 4

## **AKTIVITAS SERBUK KAYU RANDU**

Randu atau kapuk, yang dalam bahasa latinnya dinyatakan sebagai Ceiba pentandra L. Gaerner, merupakan pohon tropis yang berasal dari bagian utara dari Amerika Selatan, Amerika Tengah, Karibia, dan Afrika. Pohon ini banyak ditanam di Asia, terutama di Indonesia khususnya pulau Jawa, Malaysia, Filipina, dan Amerika Selatan. Pohon kapuk merupakan pohon yang akan menggugurkan bunga dan dapat memiliki batang pohon yang cukup besar hingga mencapai diamater 3 m. Pada batangnya juga terdapat duri-duri tempel besar yang berbentuk kerucut. Tumbuhan ini tahan terhadap kekurangan air dan umumnya tumbuh di kawasan pinggir pantai serta lahan-lahan dengan ketinggian 100-800 meter di atas permukaan laut meskipun randu juga dapat tumbuh pada berbagai macam tanah, dari tanah berpasir hingga tanah berdrainase baik, tanah aluvial, sedikit asam sampai netral. Randu juga dapat hidup pada daerah kering dan suhu dibawah nol dalam jangka pendek serta peka terhadap kebakaran. Kayu randu memiliki kandungan selulosa sebanyak 40-50%, hemiselulosa 24-40%, lignin 18-25% serta protein, lemak, abu, fosfor, dan kalsium. Laasri dkk. (2007) menyatakan jika kandungan selulosa menjadikan serbuk kayu dapat digunakan sebagai adsorben. Hal ini karena adanya situs aktif Oyang terikat pada beberapa gugus fungsi, diantaranya OH-. Gambar

tanaman kapuk tersaji pada Gambar 4.1 sementara serbuk kayu randu dapat dilihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.1. Pohon dan buah randu



Gambar 4.2. Serbuk kayu randu

Untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi pada material berbasis lignoselulosa, modifikasi termal dan kimia dapat dilakukan. Pada bab ini, pengaruh kedua perlakuan tersebut terhadap karakter dan kemampuan adsorpsi serbuk kayu randu dipelajari lebih lanjut.

### **1. MODIFIKASI TERMAL**

Suyati (2008) menyatakan bahwa perlakuan termal dapat mendegradasi selulosa menjadi senyawa yang mudah menguap dengan cepat, berdasarkan reaksi pada Gambar 4.3. Untuk mengetahui pengaruh suhu pemanasan terhadap aktivitas adsorben maka dilakukan pemanasan pada suhu 105°C dan 200°C selama 1,5 jam. Gambar 4.4 menunjukkan penampakan serbuk kayu randu setelah pemanasan, dimana warna serbuk kayu terlihat lebih terang jika dibandingkan dengan sebelum pemanasan.



Gambar 4.3. Reaksi degradasi selulosa oleh pemanasan



Gambar 4.4. Serbuk kayu randu setelah pemanasan

Sementara, massa adsorben setelah pemanasan terlihat berkurang, sebagaimana tersaji pada Gambar 4.5. Berdasarkan data pada Gambar 4.5 terlihat bahwa pada suhu pemanasan yang lebih tinggi (200°C), massa adsorben menjadi lebih rendah atau dengan kata lain penurunan massa adsorben menjadi lebih tinggi, sebesar 51,9%. Hal ini disebabkan oleh terdegradasinya sebagian selulosa, yang tidak terbatas pada pemutusan rantai molekul saja, tetapi juga melibatkan reaksi dehidrasi dan oksidasi. Pemanasan dalam udara menyebabkan oksidasi gugus hidroksil menghasilkan gugus karbonil yang kemudian menjadi gugus karboksil. Selanjutnya, pada suhu diatas 200°C, degradasi selulosa berlanjut menjadi senyawa yang menguap lebih cepat. Hal inilah yang kemungkinan menyebabkan penurunan massa adsorben pada suhu yang lebih tinggi.

Sebagaimana diketahui, zat warna tekstil diklasifikasikan menjadi zat warna anionik yang meliputi *direct, acid* dan *reactive dyes*, zat warna kationik yaitu *basic dyes* serta zat warna non ionik yaitu *dispersive dyes*. *Reactive dyes* mempunyai tipe *azo-based chromophore* dengan berbagai tipe gugus fungsi yang reaktif. Berbeda dengan zat warna lain, tipe ini akan terikut pada serat tekstil melalui ikatan kovalen. Beberapa dari *reactive dyes* bersifat *toxic* dan *carcinogenic*. *Basic* dan *reactive dyes* sendiri banyak digunakan di industri tekstil karena memberikan warna yang terang, mudah larut dalam air dan murah. Salah satu contoh *reactive dye* adalah *remazol brilliant blue* sementara *basic red 22 (maxillon red)* dan *basic yellow 21 (antrazene yellow)* termasuk *basic dyes*. Pengaruh suhu pemanasan terhadap adsorpsi metil violet yang termasuk dalam *cationic dyes*, tersaji pada Gambar 4.6.





Data pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi pada adsorben hasil pemanasan pada suhu 200°C relatif lebih tinggi dibandingkan dengan kemampuan adsorpsi adsorben hasil pemanasan pada suhu 105°C. Hal ini karena situs aktif pada adsorben hasil pemanasan pada suhu 200°C lebih mudah diakses oleh adsorbat karena strukturnya yang lebih terbuka, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.3. Namun, pada konsentrasi tinggi, diatas 150 mg/L terlihat kemampuan adsorpsi adsorben hasil pemanasan suhu 200°C menjadi lebih rendah daripada adsorben hasil pemanasan suhu 105°C. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh jumlah situs aktif adsorben 200°C lebih pada hasil pemanasan suhu kecil,

sebagaimana terlihat pada Gambar 4.3, dimana jumlah situs aktif Oberkurang setelah dilakukan pemanasan. Mengingat jumlah situs aktif yang lebih terbatas pada adsorben hasil pemanasan pada suhu yang lebih tinggi, maka peningkatan konsentrasi diatas 150 mg/L akan menurunkan kemampuan adsorpsinya. Dahri (2013) juga melakukan penelitian tentang pengaruh suhu terhadap kemampuan adsorpsi, dimana pada suhu 200°C kemampuan *Casuarina equisetfolia needle* untuk mengadsorbsi zat warna metil violet menjadi berkurang pada konsentrasi diatas 150 mg/L.



**Gambar 4.6.** Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu (kondisi operasi: pH: 7, waktu: 90 menit, dosis adsorben: 2 gr/100 mL larutan)

Perubahan pH larutan menyebabkan perubahan muatan pada adsorben dan adsorbat dimana lebih lanjut akan mempengaruhi interaksi elektrostatik antara adsorben dan adsorbat. Pengaruh pH larutan terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi telah dipelajari pada variasi pH 3, 5, 7, dan 9 sebagaimana terlihat pada Gambar 4.7. Data pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa pada pH 7, jumlah zat warna yang teradsorpsi mencapai nilai tertinggi yaitu 98,36%. Wang dkk. (2013) menyatakan bahwa IEP (isoelectric point) selulosa adalah 5,22. IEP merupakan suatu kondisi dimana muatan positif dan negatif jumlahnya sama, yang berarti bahwa pada pH dibawah IEP (pH 5), situs aktif cenderung terprotonasi sehingga bermuatan positif.



**Gambar 4.7.** Pengaruh pH terhadap jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu (kondisi operasi: konsentrasi awal: 50 mg/L, waktu: 90 menit, dosis adsorben: 2 gr/100 mL larutan)

Hal ini menyebabkan adanya gaya tolak menolak antara situs aktif tersebut dengan metil violet yang juga bermuatan positif sehingga adsorpsi sulit terjadi. Sementara pada pH 9 jumlah zat warna metil violet vang teradsorpsi mengalami penurunan kembali. Hal ini kemungkinan karena pada pH larutan yang lebih tinggi larutan zat warna metil violet cenderung membentuk senyawa kompleks. Jadi dapat disimpulkan bahwa pH optimum adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal adalah pH 7. Penelitian yang menggunakan zat warna yang sama juga telah dilakukan oleh Dahri (2013) dimana pH optimum adsorbsi metil violet oleh Casuarina equisetfolia needle terjadi pada pH 6,7. Untuk menghindari kesalahan data, maka pada adsorpsi dengan variasi pH, perlu dilakukan koreksi terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi melalui uji blanko. Prosedur uji blanko ini sama dengan prosedur adsorpsi namun tanpa penambahan adsorben. Jumlah metil violet teradsorpsi sebenarnya merupakan selisih antara jumlah metil violet yang hilang pada saat proses adsorpsi dikurangi jumlah zat warna metil violet yang hilang karena pengendapan pada saat uji balnko. Dengan uji blanko maka dapat diketahui pada pH yang lebih tinggi, metil violet yang hilang akibat proses adsorpsi atau karena terjadinya senyawa kompleks.

Pengaruh waktu kontak terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi tersaji pada Gambar 4.8. Data pada Gambar 4.8 tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi berjalan sangat cepat hingga menit ke 10, dan kemudian berjalan konstan. Hal ini karena pada awal adsorpsi situs aktif masih banyak yang kosong sehingga adsorbat mudah untuk mengaksesnya. Semakin lama waktu adsorpsi situs aktif menjadi jenuh sehingga tidak mampu lagi untuk menjerap

adsorbat, atau dengan kata lain telah terjadi kesetimbangan dimana jumlah adsorbat yang teradsorpsi dan terdesorpsi sama.



**Gambar 4.8.** Pengaruh waktu terhadap jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu (kondisi operasi: konsentrasi awal: 50 mg/L, pH:7, dosis adsorben: 2 gr/100 mL larutan)

Untuk mengetahui mekanisme adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu dilakukan analisis menggunakan FTIR. Spektra IR serbuk kayu randu sebelum dan setelah digunakan untuk menjerap metil violet tersaji pada Gambar 4.9.



**Gambar 4.9.** Kurva spektra FTIR serbuk kayu randu sebelum dan setelah digunakan untuk menjerap metil violet

Data pada Gambar 4.9 menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3761 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak karakteristik gugus -OH, pada bilangan gelombang 1793 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak karakteristik gugus C=O serta pada bilangan gelombang 1035,30 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya gugus C-O. Setelah digunakan untuk menjerap metil violet terjadi pergeseran puncak serapan dari 3761 cm<sup>-1</sup> menjadi 3671,55 cm<sup>-1</sup>. Hal ini menunjukkan adanya perubahan terhadap puncak serapan yang kemungkinan diakibatkan adanya metil violet yang terikat pada gugus OH. Pergeseran puncak serapan juga terlihat pada bilangan gelombang dari 1793 cm<sup>-1</sup> menjadi 1735,67 cm<sup>-1</sup> sementara pada puncak serapan pada 1035,30 cm<sup>-1</sup> terlihat adanya kenaikan intensitas yang cukup signifikan yang mengindikasikan adanya metil violet yang juga terjerap pada gugus C-O dan C=O. Dengan demikian hal ini memperkuat dugaan adanya situs aktif O- yang berperan pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu.

Sifat adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu dapat diketahui melalui proses desorpsi menggunakan aguades, dimana jika metil violet dapat didesorpsi kembali oleh aquades maka adsorpsi merupakan fisisorpsi, sedangkan jika metil violet tidak dapat didesorpsi kembali oleh aguades maka adsorpsi merupakan kemisorpsi. Hasil adsorpsi dan desorpsi zat warna metil violet oleh berbagai jenis adsorben tersaji pada Gambar 4.10. Berdasarkan Gambar 4.10 terlihat bahwa semakin tinggi suhu pemanasan maka jumlah metil violet yang teradsorpsi juga semakin besar, dimana pada pemanasan serbuk kayu pada suhu 200°C jumlah metil violet yang terjerap sebesar 97,1% sementara jumlah metil violet yang dapat terdesorpsi kembali oleh aguades sangat kecil, yaitu berkisar 0,34-0,72%. Hal ini menandakan bahwa adsorpsi yang terjadi merupakan kemisorpsi yang terjadi akibat adanya ikatan kimia antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben sehingga sangat sulit untuk dilepaskan kembali (irreversible).

Kesetimbangan adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal dipelajari melalui model Isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich, dimana nilai tetapan pada kedua model tersebut dicari berdasarkan persamaan 2.9 dan 2.12. Nilai *correlation coefficient* (R<sup>2</sup>) dan nilai tetapan pada kedua model tersaji pada Tabel 4.1 dan 4.2.



**Gambar 4.10.** Pengaruh perlakuan termal pada kayu randu terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi dan terdesorpsi i (A: serbuk kayu randu tanpa pemanasan, B: serbuk kayu randu dengan pemanasan suhu 105°C, dan C: serbuk kayu randu pemanasan suhu 200°C)

**Tabel 4.1.** Nilai *correlation coefficient* (R<sup>2</sup>) model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C

model isoterm	R <sup>2</sup>
Langmuir	0.9984
Freundlich	0.9989

Tabel 4.2. Nilai konstanta pada model isoterm adsorpsi metil violetoleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C

konstanta	nilai
Langmuir model	
KL	0.1216
<b>Q</b> max	15.3293
Freundlich model	
KF	2.0696
NF	0.6194

Berdasarkan data pada Tabel 4.1 terlihat bahwa nilai *correlation coefficient* (R<sup>2</sup>) pada model isoterm Freundlich lebih tinggi (mendekati 1), sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal memenuhi model isoterm Freundlich, yang artinya permukaan adsorben memiliki situs aktif dengan tingkat energi heterogen.

Sementara, Model kinetika adsorpsi dipelajari melalui model *pseudo first order* dan *pseudo second order* sesuai persamaan 2.40 dan 2.41, dimana hasilnya tersaji pada Gambar 4.11 dan 4.12. Pada Gambar 4.11 yang menunjukkan model *pseudo first order* terlihat persamaan linearisasi grafiknya adalah y = -0,022x - 1,141 dengan nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,398, sementara pada Gambar 4.12 yang merepresentasikan model *pseudo second order*, memperlihatkan adanya persamaan linier y = 0,420x + 0,008 dengan nilai R<sup>2</sup> = 1.



**Gambar 4.11.** Model *pseudo first order* pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal (konsentrasi awal: 50 mg/L, pH 7)

Dengan demikian dapat disimpulkan jika model *pseudo second order* lebih sesuai menggambarkan kinetika adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi. Nilai tetapan model *pseudo first order* dan pseudo second order selengkapnya tersaji pada Tabel 4.3. Model *pseudo second order* ini menggambarkan jika kinetika reaksi adsorpsi mengikuti orde dua parsial terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol parsial terhadap konsentrasi adsorbat dalam larutan.



Gambar 4.12. Model *pseudo second order* pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi termal (konsentrasi awal: 50 mg/L, pH 7)

**Tabel 4.3.** Nilai konstanta pada model kinetika adsorpsi metil violetoleh serbuk kayu randu termodifikasi termal 200°C

model	nilai tetapan
pseudo first order	
k <sub>1</sub>	0,050896
qe	0,07
pseudo second order	
k <sub>2</sub>	20.040
qe	2,37

### 2. MODIFIKASI KIMIA

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, kayu randu mengandung komponen utama selulosa, hemiselulosa dan lignin. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi serbuk kayu randu, modifikasi kimia dapat dilakukan dengan cara mereaksikan serbuk kayu randu dengan NaOH (Gambar 4.13) sementara penampakan serbuk kayu randu setelah direaksikan NaOH tersaji pada Gambar 4.14. Pada reaksi ini, terjadi degradasi lignin yang dimulai dengan adanya penyerangan atom H yang terikat pada gugus OH fenolik oleh ion hidroksil (-OH) dari NaOH sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Akibatnya, terjadi perubahan gugus fungsi yang mempengaruhi kemampuan adsorpsinya.



Gambar 4.13. Hasil reaksi serbuk kayu randu dengan NaOH



# Gambar 4.14. Penampakan serbuk kayu randu setelah reaksi dengan NaOH

Untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terdapat di serbuk kayu randu, serbuk kayu randu sebelum dan sesudah direaksikan dengan NaOH 0,3 N dianalisis menggunakan spektrum inframerah (FTIR), dimana hasilnya tersaji pada Gambar 4.15. Adanya puncak serapan yang lebar pada 3356,68 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya senyawa alkohol yang berasal dari gugus OH selulosa dan lignin. Sementara adanya puncak pada 2931 cm<sup>-1</sup> dan 1371 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C-H (gugus metil). Serapan pada 1735 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus karbonil yang berasal dari senyawa ester sementara adanya gugus C-O karboksil ditunjukkan oleh adanya serapan pada 1422 cm<sup>-1</sup>. Serapan pada 1037 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C-O yang berasal dari lignin.



Gambar 4.15. Kurva spektra FTIR serbuk kayu randu sebelum dan setelah direaksikan dengan NaOH

Gambar 4.15 juga menunjukkan adanya pergeseran puncak serapan dari 3356,68 cm<sup>-1</sup> menjadi 3345,14 cm<sup>-1</sup> dan adanya penurunan intensitas pada spektrum kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N. Hal ini disebabkan oleh adanya degradasi lignin oleh nukleofil basa kuat OH, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Degradasi lignin juga terlihat dari adanya penurunan intensitas dan pergeseran puncak serapan dari 1037 cm<sup>-1</sup> menjadi 1033 cm<sup>-1</sup> yang merupakan punck karakteristik gugus C-O. Sementara adanya penurunan intensitas serapan dan pergeseran dari 2931,98 cm<sup>-1</sup> menjadi 2923,23 cm<sup>-1</sup> disebabkan oleh adanya pemutusan ikatan metil-aril eter dari gugus metil oleh media alkali NaOH.
Analisis menggunakan scanning electron microscope (SEM) bertujuan mengetahui perubahan morfologi permukaan adsorben kayu randu sebelum dan setelah direaksikan dengan NaOH. Hasil analisis morfologi permukaan tersaji pada Gambar 4.16 dan 4.17. Berdasarkan pada Gambar 4.16 dan 4.17 tersebut terlihat bahwa adsorben kayu randu sebelum direaksikan dengan NaOH memiliki struktur permukaan yang kompak dengan tekstur relatif halus karena adanya lignin yang mengikat senyawa antara dua dinding sel. Sementara pada adsorben kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,1 N mulai terlihat adanya pori-pori yang terbentuk akibat adanya degradasi lignin sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Sementara pada adsorben hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N terlihat jumlah pori yang relatif lebih banyak akibat degradasi lignin yang semakin banyak. Perbedaan jumlah pori yang terbentuk pada penggunaan konsentrasi NaOH yang berbeda terlihat lebih jelas pada perbesaran 3.000x, sebagaimana tersaji pada Gambar 4.18.







Gambar 4.17. Morfologi permukaan kayu randu (a) setelah direaksikan dengan NaOH 0,1 N dan (b) setelah direaksikan dengan NaOH 0,3 N, perbesaran 5.000x



**Gambar 4.18.** Morfologi permukaan kayu randu (a) sebelum direaksikan dengan NaOH (b) setelah direaksikan NaOH 0,1 N dan (c) setelah direaksikan NaOH 0,3 N, perbesaran 3.000x

Identifikasi luas permukaan spesifik terhadap serbuk kayu randu dilakukan melalui fisisorpsi gas nitrogen (N<sub>2</sub>) pada 77 K menggunakan NOVA 1200 microanalyzer (quantachrome), dengan metode BET (Brunaur Emmet Teller). Berdasarkan analisis tersebut diketahui bahwa adsorben dari kayu randu sebelum direaksikan dengan NaOH memiliki luas permukaan spesifik 6.59 m<sup>2</sup>/g sementara pada adsorben serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N memiliki luas permukaan spesifik 7.42 m<sup>2</sup>/g. Hal ini menunjukkan bahwa dengan reaksi NaOH menyebabkan kenaikan luas permukaan spesifik adsorben meskipun kenaikannya tidak signifikan.

Adsorben kayu randu sebelum dan setelah direaksikan dengan NaOH 0,1 N dan 0,3 N diuji kemampuan adsorpsinya terhadap zat warna metil violet, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.19 dan hasilnya tersaji pada Gambar 4.20. Serbuk kayu randu setelah direaksikan dengan NaOH mempunyai kemampuan adsorpsi lebih besar dibandingkan dengan serbuk kayu randu sebelum direaksikan dengan NaOH. Sementara, jumlah zat warna metil violet yang teradsorpsi mengalami kenaikan seiring dengan kenaikan konsentrasi NaOH dari 0,1 N menjadi 0,3 N. Hal ini dikarenakan pada serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N mempunyai situs aktif yang berasal dari gugus fungsi, yang semakin besar jumlahnya dibandingkan dengan serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,1 N. Penampakan larutan zat warna metil violet sebelum dan setelah proses adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.21.



**Gambar 4.19.** Percobaan adsorpsi zat warna metil violet oleh serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH 0,3 N.



**Gambar 4.20.** Pengaruh Konsentrasi NaOH terhadap kemampuan adsorpsi kayu randu (konsentrasi awal larutan: 2 ppm, pH: 5, waktu kontak: 3 jam dan dosis adsorben: 0,5 gram)



Gambar 4.21. Penampakan larutan zat warna metil violet (a) sebelum proses adsorpsi, (b) setelah proses adsorpsi dengan variasi konsentrasi larutan dan (c) setelah proses adsorpsi dengan variasi waktu Pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi metil violet dipelajari pada variasi pH 3, 5 dan 7, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.22.





Pengaruh pH menyebabkan perubahan muatan pada adsorben dan adsorbat yang lebih lanjut akan mempengaruhi interaksi elektrostatik antara adsorben dan adsorbat. Data pada Gambar 4.22 menunjukkan bahwa pada pH 5, jumlah zat warna yang teradsorpsi mencapai nilai tertinggi yaitu 87,3%. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, nilai IEP lignin adalah 5,22. IEP adalah suatu kondisi dimana muatan positif dan negatif jumlahnya sama, yang berarti bahwa pada pH dibawah IEP (pH 3), lignin cenderung terprotonasi

situs aktif cenderung bermuatan positif. sehingga Hal ini menyebabkan adanya gaya tolak menolak antara situs aktif tersebut dengan metil violet yang juga bermuatan positif sehingga adsorpsi sulit terjadi. Berbeda dengan serbuk kayu randu dengan perlakuan termal, pada serbuk kayu randu hasil reaksi dengan NaOH ini jumlah metil violet vang teradsorpsi mengalami penurunan sebesar 12,9% pada pH 7. Hal ini kemungkinan dipengaruhi oleh perbedaan keberadaan gugus fungsi antara kedua adsorben tersebut sehingga pembentukan senyawa kompleks sudah mulai terjadi pada pH 7.

Untuk mengetahui waktu kontak optimum, proses adsorpsi dilakukan pada 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 30, 60, 90 dan 120 menit. Data pengaruh waktu kontak terhadap jumlah metil violet teradsorpsi tersaji pada Gambar 4.23. Data pada Gambar 4.23 menunjukkan bahwa pada 2 menit pertama terjadi peningkatan tajam jumlah metil violet yang teradsorpsi hingga mencapai 92,85%. Hal ini disebabkan oleh masih banyaknya situs aktif kosong, sehingga kecenderungan molekul adsorbat untuk teradsorpsi masih cukup tinggi. Jumlah metil violet yang teradsorpsi selanjutnya mengalami peningkatan dari 4 menit hingga 60 menit yaitu sebesar 92,85% naik menjadi 96,29%. Jumlah metil violet teradsorpsi setelah 60 menit relatif tetap karena semakin lama waktu kontak maka semakin banyak situs aktif yang sudah terisi molekul adsorbat hingga mencapai titik jenuh dan kesetimbangan terjadi.





Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap jumlah metil violet yang teradsorpsi dipelajari melalui variasi konsentrasi larutan yaitu 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 dan 100 ppm. Jumlah metil violet yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya konsentrasi zat warna metil violet. Hal ini terjadi karena semakin tinggi jumlah molekul adsorbat dalam larutan maka kekuatan gaya dorong (*driving force*) juga semakin besar sehingga mempercepat gerakan molekul-molekul adsorbat yang menyebabkan laju perpindahan massa adsorbat dari fasa solut ke adsorben yang semakin cepat. Peningkatan jumlah zat warna metil violet yang teradorpsi mencapai 96 % pada konsentrasi awal larutan 100 ppm, sebagaimana tersaji pada Gambar 4.24.

Jumlah metil violet yang teradsorpsi selanjutnya akan cenderung konstan meskipun jumlah konsentrasi metil violet di larutan meningkat karena kesetimbangan telah tercapai.



Gambar 4.24. Hubungan konsentrasi awal larutan dengan jumlah metil violet teradsorpsi kayu randu (waktu kontak: 60 menit, dosis adsorben: 0,5 gram dan pH: 5)

Proses desorpsi dilakukan untuk mengetahui interaksi yang terjadi antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, proses desorpsi ini dilakukan menggunakan aquades dimana jika metil violet dapat didesorpsi kembali oleh aquades maka adsorpsi yang terjadi merupakan fisisorpsi. Hasil penelitian desorpsi metil violet oleh berbagai serbuk kayu randu terlihat pada Gambar 4.25. Data pada Gambar 4.25 memperlihatkan bahwa diantara ketiga adsorben, yaitu

serbuk kayu randu asli, serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,1 N dan serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N, jumlah metil violet yang terdesorpsi kembali oleh aquades terlihat paling kecil pada serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N yaitu sebesar 12,06%. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi kimia terjadi paling banyak pada serbuk kayu randu yang telah direaksikan dengan NaOH 0,3 N. Hal ini dapat dipahami karena jumlah situs aktif yang tersedia lebih banyak akibat terjadinya degradasi lignin yang lebih banyak.



Gambar 4.25. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap jumlah metil violet terdesorpsi

Kesetimbangan adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi kimia dipelajari melalui model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich, dimana nilai tetapan pada kedua model tersebut dicari berdasarkan persamaan 2.9 dan 2.12. Nilai *correlation coefficient* ( $R^2$ ) dan nilai tetapan pada kedua model tersaji pada Tabel 4.4 dan 4.5.

**Tabel 4.4.** Nilai *correlation coefficient* (R<sup>2</sup>) model isoterm adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N

model isoterm	R <sup>2</sup>
Langmuir	0,9819
Freundlich	0,9112

**Tabel 4.5.** Nilai konstanta pada model isoterm adsorpsi metil violetoleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N

konstanta	nilai	
Langmuir model		
KL	66,260	
<b>Q</b> max	0,4502	
Freundlich model		
KF	1,2201	
NF	2,1980	

Berdasarkan data pada Tabel 4.4 terlihat bahwa nilai *correlation coefficient* (R<sup>2</sup>) pada model isoterm Langmuir lebih tinggi (mendekati 1), sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N memenuhi model isoterm Langmuir, yang artinya permukaan adsorben memiliki situs aktif dengan tingkat energi homogen. Hal ini juga semakin menegaskan jika adsorpsi yang terjadi bersifat kemisorpsi melalui

interaksi elektrostatis antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben, dan tidak bersifat fisisorpsi melalui gaya Van der Waals.

Sementara, Model kinetika adsorpsi dipelajari melalui model *pseudo first order* dan *pseudo second order* sesuai persamaan 2.40 dan 2.41, dimana hasilnya tersaji pada Gambar 4.26 dan 4.27. Pada Gambar 4.26 yang menunjukkan model *pseudo first order* terlihat persamaan linearisasi grafiknya adalah y = -0,00073x-0,5248 dengan nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,222, sementara pada Gambar 4.27 yang merepresentasikan model *pseudo second order*, memperlihatkan persamaan linier y = 0,1738x + 0,0261 dengan nilai R<sup>2</sup> = 0,999.



**Gambar 4.26.** Model *pseudo first order* pada adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N





Dengan demikian dapat disimpulkan jika model pseudo second order lebih sesuai menggambarkan kinetika adsorpsi metil violet oleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH. Nilai tetapan model pseudo first order dan pseudo second order selengkapnya tersaji pada Tabel 4.6. Model pseudo second order ini menggambarkan jika kinetika reaksi adsorpsi mengikuti orde dua parsial terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol parsial terhadap konsentrasi adsorbat dalam larutan.

**Tabel 4.6.** Nilai konstanta pada model kinetika adsorpsi metil violetoleh serbuk kayu randu termodifikasi NaOH 0,3 N

model	nilai tetapan	
pseudo first order		
k <sub>1</sub>	0,0161	
q <sub>e</sub>	0,30	
pseudo second order		
k <sub>2</sub>	1,1511	
Q <sub>e</sub>	5.78	

## BAB 5

## AKTIVITAS KARBON AKTIF BERBASIS LIGNOSELULOSA

Secara umum proses pembuatan karbon aktif terdiri dari tiga tahap, yaitu dehidrasi, karbonisasi dan aktivasi. Dehidrasi merupakan proses penghilangan kandungan air yang terkandung di dalam prekursor atau bahan baku utama dalam sintesis karbon aktif. Tahap ini dapat dilakukan dengan cara menjemur bahan baku di bawah sinar matahari atau memanaskannya di dalam oven pada suhu 110-120°C hingga berat bahan konstan. Sementara, sebagaimana telah kita ketahui, pirolisis merupakan proses dekomposisi kimia suatu bahan organik melalui proses pemanasan tanpa atau sedikit oksigen atau reagen lainnya, di mana material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia atau dekomposisi menjadi fase gas. Pirolisis ekstrim, yang hanya meninggalkan karbon sebagai residu seringkali disebut sebagai karbonisasi. Alat pirolisis di industri tersaji pada Gambar 5.1, sementara di dalam laboratorium, proses karbonisasi pada umumnya dilakukan di dalam furnace (Gambar 5.2), meskipun dewasa ini berbagai teknologi telah dikembangkan untuk mengatasi konsumsi energi yang tinggi pada sintesis karbon aktif, diantaranya menggunakan microwave (Gambar 5.3). Dalam sintesis karbon aktif berbasis limbah mengandung lignoselulosa, proses karbonisasi menyebabkan terjadinya dekomposisi senyawa lignoselulosa dimana unsur-unsur oksigen dan hidrogen dihilangkan

dan menghasilkan rangka karbon dengan struktur tertentu. Proses karbonisasi melalui beberapa tahapan meliputi penghilangan air atau dehidrasi pada suhu pemanasan hingga 170°C, dekomposisi bahan organik menjadi unsur karbon, tar, metanol, fenol pada suhu sekitar 275°C serta dekomposisi tar sehingga pori-pori karbon menjadi lebih besar dimana hampir 80% unsur karbon diperoleh pada suhu pemanasan 400-600°C. Dengan demikian, untuk menghasilkan arang yang sesuai untuk dijadikan karbon aktif, karbonisasi dilakukan pada suhu lebih dari 600°C, meskipun hal ini juga tergantung pada jenis prekursor dan metode aktivasi. Produk hasil proses karbonisasi memiliki kemampuan adsorpsi yang rendah karena sebagian tar yang dihasilkan masih berada di dalam pori dan permukaan arang sehingga menghalangi terjadinya adsorpsi. Produk hasil karbonisasi dapat diaktifkan dengan cara mengeluarkan produk tar melalui pemanasan dalam suatu aliran gas inert, atau melalui ekstraksi menggunakan pelarut yang sesuai misalnya selenium oksida, atau melalui reaksi kimia. Karbon aktif dengan daya adsorpsi yang besar, dapat dihasilkan oleh proses aktivasi terhadap bahan baku yang telah dikarbonisasi pada suhu tinggi. Pada prinsipnya, tujuan utama dari proses aktivasi adalah menambah atau mengembangkan volume pori dan memperbesar diameter pori yang telah terbentuk pada proses karbonisasi serta membuat beberapa pori baru. Adanya interaksi antara zat pengaktivasi dengan struktur atom-atom karbon hasil karbonisasi adalah mekanisme dari proses aktivasi. Selama aktivasi, karbon dibakar pada suasana oksidasi sehingga jumlah atau volume pori dan luas permukaan meningkat melalui proses eliminasi atau penghilangan volatil produk pirolisis.



Gambar 5.1. Alat pirolisis di industri



Gambar 5.2. Furnace



Gambar 5.3. Aplikator microwave

Pada prinsipnya, aktivator dapat meningkatkan keaktifan adsorben melalui mekanisme: (1) Aktivator menembus celah atau pori-pori diantara pelat-pelat kristalit karbon pada karbon aktif yang berbentuk heksagonal dan menyebar di dalam celah atau pori-pori tersebut, sehingga terjadi pengikisan pada permukaan kristalit karbon, (2) Aktivator mencegah senyawa organik bereaksi dengan oksigen yang akan bereaksi dengan kristalit oksigen, (3) Menurut teori interkalasi, struktur dari suatu komposisi senyawa akan mengalami modifikasi jika disisipkan ion atau atom lain kedalam struktur tersebut dimana pada proses aktivasi maka ion atau atom yang disisipkan adalah aktivator serta (4) Aktivasi dapat berupa aktivasi fisik dimana digunakan gas-gas inert seperti uap air (steam), CO<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub>, sementara pada aktivasi kimia, digunakan aktivator yang berperan penting untuk meningkatkan luas permukaan dengan cara mengusir senyawa non karbon dari pori-pori. Beberapa jenis agen aktivasi yang umum digunakan adalah H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, dan ZnCl<sub>2</sub>.

Penggunaan masing-masing agen aktivasi dalam sintesis karbon aktif memiliki mekanisme aktivasi yang berbeda, dengan karakteristik karbon aktif yang dihasilkan berbeda pula.

Sementara, metode pemanasan juga dapat berpengaruh terhadap karakter dan struktur karbon aktif yang dihasilkan. Pada pemanasan konvensional yang pada umumnya dilakukan dalam pembuatan karbon aktif, sumber panas berada di luar bed material dan energi ditansfer dari permukaan ke dalam interior material melalui mekanisme konveksi, konduksi dan radiasi sehingga ada gradien suhu dari permukaan panas ke dalam interior. Bagian permukaan dan sudut-sudut menjadi lebih panas daripada di dalam interior material yabg dipanaskan. Untuk mengatasi hal ini, pada diperlambat. umumnva laiu pemanasan Namun sebagai konsekuensi, energi yang dibutuhkan menjadi tinggi. Hal inilah yang menyebabkan harga karbon aktif menjadi mahal sehingga tidak efisien dan aplikatif. Penggunaan microwave untuk menggantikan konvensional dewasa ini mulai dikembangkan. pemanasan Pemanasan dengan *microwave* ini bersifat internal dan volumetrik dimana material menerima energi melalui rotasi dipol dan konduksi ionik sehingga diharapkan waktu proses menjadi lebih pendek, energi yang dibutuhkan lebih rendah dan produk menjadi lebih murah. Pemanasan yang bersifat ionik juga diduga dapat menghasilkan adsorben dengan struktur dan ukuran pori lebih seragam.

## 1. KARBON AKTIF BERBASIS PROPAGUL MANGROVE

*Rhizophora mangle* atau *red mangrove* (Gambar 5.4) merupakan salah satu jenis tanaman mangrove, yaitu kelompok

tanaman tropis yang bersifat *halophytic* atau toleran terhadap garam. Mangrove memiliki kemampuan khusus beradaptasi dengan kondisi lingkungan yang ekstrim, seperti kondisi tanah yang tergenang, kadar garam yang tinggi serta kondisi tanah yang kurang stabil. Kondisi ini memungkinkan beberapa jenis mangrove mengembangkan mekanisme yang secara aktif mengeluarkan garam dari jaringan, sementara yang lainnya mengembangkan sistem akar napas untuk membantu memperoleh oksigen bagi sistem perakarannya.



Gambar 5.4. Rhizopora mangle

Taksonomi *Rhizopora mangle* tersaji pada Tabel 5.1 sementara komposisi *Rhizopora sp.* tersaji pada Tabel 5.2. Selain itu, hampir semua bagian tanaman *Rhizophora sp.* mengandung senyawa alkaloid, saponin, flavonoid dan tannin. Alkaloid bersifat toksik terhadap mikroba, sehingga efektif membunuh bakteri dan virus sementara senyawa saponin dapat bekerja sebagai antimikroba karena akan merusak membrane sitoplasma dan membunuh sel. Tannin dan Flavonoid dilaporkan memiliki gugus –OH yang dapat mengikat logam berat melalui pertukaran ion sedangkan saponin berfungsi menghambat pertumbuhan mikroba dan jamur.

penggolongan	nama
divisi	spermatophyta
sub divisi	angiospermae
kelas	dicotiledonae
sub kelas	dialypetalae
ordo	myrtales
famili	rhizophoraceae
genus	rhizohora
species	rhizopora mangle

 Tabel 5.1.
 Taksonomi
 Rhizopora
 mangle

Tabel 5.2. Komposisi Rhizopora sp.

komposisi	% massa
kadar air	31,96
kadar protein	2,59
kadar lemak	0,86
kadar abu	1,10
karbohidrat	63, 50

Dalam perkembangbiakannya, *red mangrove* bersifat vivipar. Biji viviparnya, yang sering disebut propagul (Gambar 5.5) tersebar oleh air dan akan tinggal di air dangkal untuk kemudian tumbuh.



Gambar 5.5. Propagul red mangrove

Pada kenyatannya, tidak semua propagul mangrove dapat tumbuh dengan baik. Propagul yang tidak dapat tumbuh kemudian menjadi limbah (Gambar 5.6). Salah satu pemanfaatan limbah propagul mangrove adalah sebagai prekursor dalam pembuatan karbon aktif.



Gambar 5.6. Limbah propagul mangrove

## A. AKTIVASI MENGGUNAKAN H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Sintesis karbon aktif dapat dilakukan dengan cara memanaskan propagul mangrove yang telah dikeringkan sebelumnya dalam *furnace* pada suhu 400, 500 dan 600°C selama 4 jam. Karbon yang dihasilkan (Gambar 5.7) selanjutnya dihancurkan dan diaktivasi dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 20, 40 dan 60% hingga diperoleh karbon aktif (Gambar 5.8). Morfologi permukaan karbon aktif sebelum dan setelah aktivasi sebagaimana tersaji pada Gambar 5.9 memperlihatkan bahwa proses aktivasi ini mampu membuat pori lebih terbuka.



Gambar 5.7. Karbon dari propagule mangrove



Gambar 5.8. Serbuk karbon aktif dari propagule mangrove

Analisis gugus fungsi menggunakan spektroskopi inframerah pada bilangan gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup> (Gambar 5.10) menunjukkan bahwa pada karbon sebelum proses aktivasi terdapat puncak serapan pada bilangan gelombang 3300-3600 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya asam karboksilat (RCOOH) dan alkohol (ROH).



Gambar 5.9. Morfologi karbon (a) sebelum dan (b) setelah aktivasi



**Gambar 5.10.** FTIR dari arang propagul mangrove sebelum dan setelah aktivasi menggunakan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Sementara puncak serapan pada 1450 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya ikatan C-C. Setelah proses aktivasi dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> terlihat jika puncak yang mengindikasikan keberadaan gugus hidroksil tidak tampak sementara puncak yang menunjukkan adanya ikatan C-C bergeser dari 1450 ke 1520 cm<sup>-1</sup>. Munculnya puncak baru pada bilangan gelombang 1170-1250 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan P=O, P-O-C dan P=OOH yang berasal dari H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Identifikasi luas permukaan spesifik adsorben propagul mangrove yang dilakukan dengan metode BET menunjukkan bahwa adsorben propagul mangrove sebelum aktivasi dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> memiliki luas permukaan 187,18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, sementara setelah aktivasi dengan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> memiliki luas permukaan spesifik 267,45 m<sup>2</sup>/g. Hal ini menunjukan bahwa aktivasi menggunakan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> menyebabkan luas permukaan bertambah besar. Sementara, distribusi ukuran pori yang dianalisis menggunakan metode BJH menunjukkan bahwa ukuran pori adsorben propagul mangrove sebelum dan setelah aktivasi mayoritas terdistribusi pada rentang mesopori dengan diameter 1,5-16 nm, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.11.

Pengujian kemampuan adsorpsi karbon aktif propagul mangrove pada berbagai konsentrasi aktivator dan suhu karbonisasi terhadap ion Pb<sup>2+</sup> sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 5.3 memperlihatkan bahwa karbon aktif yang dipreparasi pada suhu 600°C dengan aktivator H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 60% mempunyai kemampuan adsorpsi paling tinggi. Kemungkinan hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya jumlah situs aktif yang tersedia, yang berasal dari H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Gambar 5.11. Distribusi ukuran pori karbon aktif

Tabel 5.3. Kemampuan adsorpsi karbon aktif pada variasi suhukarbonisasi dan konsentrasi aktivator

Konsentrasi H₃PO₄	Kemampuan adsorpsi (mg g <sup>-1</sup> ) pada suhu karbonisasi		
	400°C	500°C	600°C
20 %	4,284	5,348	8,336
40 %	8,316	4,124	13,24
60 %	4,276	7,872	15,19

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, perubahan pH larutan menyebabkan perubahan muatan pada adsorben dan adsorbat dimana lebih lanjut akan mempengaruhi interaksi elektrostatik antara adsorben dan adsorbat. Dengan demikian, pH merupakan salah satu faktor penting dalam perancangan proses adsorpsi. Adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> oleh karbon aktif propagul mangrove mencapai titik optimum pada pH 3, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5.12. Hal ini karena pada pH di bawah 3, kehadiran ion H<sup>+</sup> akan menghalangi logam Pb<sup>2+</sup> untuk terjerap ke dalam pori-pori karbon aktif, sementara pada pH 5 terbentuk Pb(OH)<sup>+</sup> dengan ukuran molekul lebih besar, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.13, sehingga menghambat penjerapan logam Pb<sup>2+</sup>. Adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> ini mencapai kesetimbangan setelah 180 menit, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.14. Pada 0 hingga 20 menit, kemampuan adsorpsi mengalami peningkatan yang sangat cepat karena masih banyaknya situs aktif yang kosong. Semakin lama waktu kontak, maka semakin banyak pula situs aktif yang telah menjerap logam Pb<sup>2+</sup> hingga mencapai titik jenuh dan kesetimbangan terjadi.



**Gambar 5.12.** Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi karbon aktif berbasis propagul mangrove untuk Pb<sup>2+</sup>



Gambar 5.13. Distribusi ion Pb2+ pada berbagai pH





Mengingat adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi single model isoterm Langmuir component. maka dan Freundlich kemungkinan dapat diterapkan. Bentuk linear dari model Langmuir dan Freundlich yang sesuai dengan persamaan (2.9) dan (2.12) dapat dilihat pada Gambar 5.15 dan 5.16. Nilai R<sup>2</sup> pada isoterm Langmuir (0,98142) lebih besar dibandingkan nilai R<sup>2</sup> pada isoterm Freundlich (0,95525), sehingga model kesetimbangan Langmuir lebih cocok. Untuk memperoleh deviasi yang lebih sesuai dengan data percobaan dapat dilakukan perhitungan kesetimbangan nonlinear pada kedua model. Permodelan kesetimbangan non linear pada kedua persamaan dilakukan dengan memasukkan nilai asumsi  $K_L$ ,  $C_{\mu m}$ ,  $K_F$ , dan *n* pada persamaan kesetimbangan Langmuir (2.8) dan Freudlich (2.11) yang selanjutnya diselesaikan dengan program solver pada Microsoft excel untuk memperoleh nilai R<sup>2</sup> maksimum. Nilai R<sup>2</sup> non linear untuk isoterm Freundlich lebih besar (0,97237) daripada nilai R<sup>2</sup> non linear pada isoterm Langmuir, sehingga perlu dilakukan analisis SSE (Squre of the erors) dan SAE (sum of the absolute eror) menggunakan persamaan (5.1) dan (5.2).

$$SSE = \sum (C_{\mu,i} \ model - C_{\mu,i} \ data )^2$$
(5.1)

$$SAE = \sum |C_{\mu,i} model - C_{\mu,i} data|$$
(5.2)

Data pada Tabel 5.3 menunjukkan bahwa nilai SAE dan SSE dari isoterm Freundlich terlihat lebih kecil dibandinglan isoterm Langmuir. Hal ini menunjukkan bahwa model Freundlich lebih cocok untuk sistem adsorpsi Pb<sup>2+</sup> oleh karbon aktif propagul mangrove teraktivasi asam phospat 60%.



Gambar 5.15. Model isoterm Langmuir



Gambar 5.16. Model isoterm Freundlich

Model kesetimbangan Freundlich yang mendekati data percobaan menandakan bahwa adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> tidak tergantung pada situs tertentu dan permukaan karbon aktif bersifat heterogen. Penyimpangan kedua model isoterm terhadap data eksperimen tersaji pada Gambar 5.17.

	linear	non linear
Langmuir		-
KL	0,80599	0,3
C <sub>µm</sub>	4,48229	3,8
R <sup>2</sup>	0,98142	0,90321
SSE	-	2,48121
SAE	-	4,05421
Freundlich		
K <sub>F</sub>	0,16191	1,3
Ν	4,52641	3,8
R <sup>2</sup>	0,95525	0,97237
SSE	-	0,84426
SAE	-	2,54541

Tabel 5.4. Perbandingan model isoterm Langmuir dan Freundlich

Nilai R<sup>2</sup> pada model *pseudo first order* (PFO), *pseudo second* order (PSO) dan Elovich yang sesuai dengan persamaan 2.40, 2,41 dan 2.42 berturut-turut sebesar 0,3931, 0,2102 dan 0,9733. Dengan demikian dapat disimpulkan jika model Elovich lebih sesuai menggambarkan kinetika adsorpsi Pb<sup>2+</sup> oleh karbon aktif propagul mangrove. Hal ini berarti interaksi yang terjadi antara ion Pb<sup>2+</sup> dengan permukaan adsorben melibatkan ikatan kimia atau kemisorpsi. Nilai tetapan ketiga model kinetika adsorpsi selengkapnya tersaji pada Tabel 5.5 sementara penyimpangan ketiga model kinetika adsorpsi terhadap data tersaji pada Gambar 5.18.



**Gambar 5.17.** Perbandingan model isoterm Langmuir dan Freundlich dengan data percobaan




# **Tabel 5.5.** Parameter kinetika adsorpsi Pb2+ oleh karbon aktifpropagul mangrove

	nilai tetapan	
pseudo first order		
<b>k</b> 1	0,0092	
<b>Q</b> e	3,1572	
R <sup>2</sup>	0,3931	
pseudo second order		
<b>k</b> <sub>2</sub>	0,00003	
q <sub>e</sub>	126,58	
R <sup>2</sup>	0,2102	
Elovich		
α	1,0095 x 10 <sup>10</sup>	
β	10,288	
R <sup>2</sup>	0,973	

### **B. AKTIVASI MENGGUNAKAN KOH**

Pada sintesis karbon aktif dari propagul mangrove dengan aktivator KOH, serbuk propagul mangrove yang telah dibersihkan dan diayak menggunakan ayakan 120 mesh (Gambar 5.19) dikarbonisasi dengan pemanasan dalam furnace selama 2 jam pada suhu 700°C hingga menjadi arang (Gambar 5.20). Arang propagul mangrove yang dihasilkan selanjutnya dicampur dengan kalium hidroksida (KOH) dengan rasio 1:1 (w/w %). Campuran tersebut kemudian dipanaskan secara konvensional dan menggunakan *microwave*. Pada metode konvensional, campuran dipanaskan pada suhu 600°C selama 1 jam di *furnace* sementara pada pemanasan menggunakan *microwave*, campuran ditempatkan dalam reaktor keramik yang terpasang pada *microwave* (Gambar 5.21), dengan daya input 600 watt dan frekuensi 2,45 GHz selama 12 menit dan

dialiri gas N<sub>2</sub>. Karbon aktif yang diperoleh selanjutnya dicuci dengan HCl 0,1 N dan dibilas akuades hingga pH netral selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C hingga berat konstan.



Gambar 5.19. Serbuk propagul mangrove



Gambar 5.20. Arang propagul mangrove



Gambar 5.21. Alat microwave

Analisis perubahan gugus fungsi arang propagul mangrove sebelum dan sesudah proses aktivasi menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 450-4000 cm<sup>-1</sup> sebagaimana terlihat pada Gambar 5,22 menunjukkan adanya puncak-puncak serapan pada spektrum arang propagul mangrove sebelum akivasi, diantaranya pada bilangan gelombang 3830,1 cm<sup>-1</sup>, 3811,24 cm<sup>-1</sup>, 3790,18 cm<sup>-1</sup>, 3699,18 cm<sup>-1</sup>, 3660,86 cm<sup>-1</sup>, 3435,4 cm<sup>-1</sup>, 1559,29 cm<sup>-1</sup>, 1457,01 cm<sup>-1</sup> dan 874,79 cm<sup>-1</sup>. Pita serapan pada 3830,1 cm<sup>-1</sup> hingga 3435,4 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya vibrasi O-H oktahedral, asam karboksilat (RCOOH) dan alkohol (ROH). Sementara, vibrasi C-C dan C-O yang merupakan gugus karboksilat ditunjukkan secara berturut-turut pada pita serapan 1559,29 cm<sup>-1</sup> dan 1457,01 cm<sup>-1</sup>. Adanya pita serapan pada 874,79 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus yang mengandung vibrasi C-H atau termasuk gugus metilen. Sementara spektrum arang propagul mangrove setelah aktivasi dengan KOH menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3782,65 cm<sup>-1</sup>, 3701,33 cm<sup>-1</sup>, 3426,21 cm<sup>-1</sup>, dan 1555,97 cm<sup>-1</sup>. Adanya vibrasi O-H yang merupakan gugus hidroksil ditunjukkan pada pita serapan 3782,65 cm<sup>-1</sup> , 3701,33 cm<sup>-1</sup> dan 3426,21 cm<sup>-1</sup>. Sementara puncak serapan pada bilangan gelombang 1555,97 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya C-O yang merupakan gugus karboksilat.



## Gambar 5.22. Spektra IR dari arang propagul mangrove sebelum dan sesudah akivasi dengan KOH

Jika dibandingkan antara spektrum arang sebelum dan sesudah aktivasi dengan KOH, terlihat hilangnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1457,01 cm<sup>-1</sup> serta 874,79 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya gugus C-C dan C-H. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya reaksi sebagai berikut.

$2 \text{ KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	(	5.3	)
	N 1		,

$$C + H_2 O \rightarrow H_2 + CO \tag{5.4}$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \tag{5.5}$$

$$K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \tag{5.6}$$

$$K_2O + H_2 \rightarrow 2K + H_2O \tag{5.7}$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \tag{5.8}$$

Perubahan morfologi permukaan arang propagul mangrove sebelum dan sesudah aktivasi dengan KOH (Gambar 5.23) menunjukkan bahwa permukaan arang cenderung halus sementara permukaan karbon aktif teraktivasi KOH dengan pemanasan *microwave* terlihat memiliki lebih banyak pori.



**Gambar 5.23**. Morfologi arang propagul mangrove (a) sebelum dan (b) sesudah aktivasi menggunakan KOH dan pemanasan *microwave* 

Metode pemanasan pada proses aktivasi mempunyai pengaruh yang cukup signifikan terhadap jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> yang teradsorpsi, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5.24. Jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> yang teradsorpsi oleh karbon aktif teraktivasi KOH dengan pemanasan gelombang mikro (CAM) pada sistem biner mencapai hampir 100%, jauh lebih besar jika dibandingkan dengan jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> yang teradsorpsi oleh karbon aktif tanpa aktivasi (CAT) dan karbon aktif teraktivasi KOH dengan pemanasan konvensional (CAK). Hal ini sesuai dengan penjelasan sebelumnya dimana karbon aktif dengan pemanasan *microwave* mempunyai pori lebih banyak daripada karbon aktif tanpa aktivasi, sehingga kemampuan karbon aktif dalam menjerap Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> juga lebih besar.



**Gambar 5.24**. Kemampuan adsorpsi Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> oleh arang dan karbon aktif teraktivasi KOH dengan pemanasan konvensional dan *microwave* pada sistem biner

Sementara karbon aktif dengan pemanasan konvensional terlihat mempunyai kemampuan mengadsorpsi Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> yang lebih rendah daripada karbon aktif tanpa aktivasi. Hal ini disebabkan oleh tidak adanya aliran gas N<sub>2</sub> selama proses aktivasi berlangsung, dimana gas ini berfungsi membawa tar dan gas pengotor keluar pori. Akibatnya, zat pengotor tersebut masih menutup permukaan dan pori adsorben sehingga akses adsorbat menuju situs aktif terhambat.

Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, pH merupakan salah satu faktor penting dalam perancangan adsorpsi. Pada pH asam (2-4) kemampuan adsorpsi karbon aktif propagul mangrove terhadap Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> dalam sistem biner menunjukkan hasil yang lebih besar dibandingkan pada pH diatas 4 sebagaimana terlihat pada Gambar 5.25. Hal ini karena pada pH 6 sudah terbentuk Pb(OH)<sup>+</sup> (Gambar 5.13) dengan ukuran molekul yang lebih besar sehingga menghambat adsorpsi Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup>. Demikian pula pada adsorpsi Zn<sup>2+</sup>, semakin tinggi pH maka Zn(OH)<sup>+</sup> mulai terbentuk, sehingga semakin berkurang jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> yang teradsorpsi. Adsorpsi ion Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> dalam sistem biner tersebut mencapai kesetimbangan dalam waktu 60 menit, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.26. Semakin tinggi konsentrasi awal, maka jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> teradsorpsi juga semakin besar hingga mencapai kesetimbangan pada 300 mg/L sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5.27. Hal ini karena semakin tinggi konsentrasi adsorbat maka kekuatan gaya dorong (driving force) juga semakin besar sehingga pergerakan molekul adsorbat yang menyebabkan laju perpindahan massa (difusi permukaan) dari fasa solut (adsorbat) ke adsorben yang semakin cepat.



**Gambar 5.25**. Pengaruh pH larutan terhadap jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> teradsorpsi pada sistem biner oleh CAM







**Gambar 5.27**. Pengaruh konsentrasi awal terhadap jumlah Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> teradsorpsi pada sistem biner oleh karbon aktif teraktivasi KOH dengan pemanasan *microwave* 

Sebagaimana tampak pada spektra IR pada Gambar 5.22, karbon aktif propagul mangrove mempunyai beberapa gugus fungsi yang pada hakekatnya dapat berperan sebagai situs aktif pada proses adsorpsi. Selain interaksi kimia antara situs aktif dengan ion Pb<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup>, interaksi fisis melalui gaya Van der Waals juga dapat terjadi di dalam pori-pori karbon. Mengingat adanya dua jenis interaksi yang mungkin terjadi dan adsorpsi terjadi dalam sistem biner Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> maka model *single site* seperti Langmuir dan Freundlich tidak dapat diterapkan. Pengembangan terhadap kedua model tersebut untuk menyesuaikan dengan fenomena adsorpsi yang kemungkinan terjadi dipelajari untuk model isoterm *Extended Langmuir* (EL) dan *Competitive Adsorption Langmuir-Langmuir* 

(CALL), sebagaimana telah dikemukakan pada persamaan (2.23) dan (2.36). Model isotermal yang cocok dapat diketahui dengan membandingkan nilai  $C_{\mu}$  data dengan nilai  $C_{\mu}$  model yang dinyatakan sebagai SSE, sebagaimana tersaji pada persamaan (5.1).

Tabel 5.6. Perbandingan $C_{\mu}$ model terhadap $C_{\mu}$ data untuk adsorp	si
Pb <sup>2+</sup> -Zn <sup>2+</sup> dalam sistem biner oleh CAM	

Cµ data (mg/g)	Cµ model (mg/g)		SS	SE
	EL	CALL	EL	CALL
0,0009526500	0,0000000000	0,0000000000	0,0000009075	0,0000009075
0,0018968000	0,000000000	0,0000000000	0,0000035979	0,0000035979
0,0028324500	0,000000000	0,0000000000	0,0000080228	0,0000080228
0,0037842000	0,0041597640	0,0035821216	0,0000001410	0,0000000408
0,0047412500	0,0055891310	0,0052872905	0,0000007189	0,000002982
0,0095445000	0,0083820792	0,0098216106	0,0000013512	0,000000768
0,0160619000	0,0189416761	0,0167264718	0,0000082931	0,0000004417
0,0203007000	0,0191243456	0,0195487267	0,0000013838	0,0000005655
0,0203060000	0,0195423886	0,0201710537	0,0000005831	0,0000000182
0,0203225000	0,0196251447	0,0205294232	0,0000004863	0,0000000428
	jumlah		0,0000254857	0,0000140121





Tabel 5.6 dan Gambar 5.28 menunjukkan bahwa nilai SSE model CALL lebih kecil dari model EL, sehingga dapat disimpulkan bahwa model kesetimbangan CALL lebih sesuai untuk adsorpsi Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> dalam sistem biner oleh CAM. Nilai tetapan yang diperoleh dari model kesetimbangan CALL tersaji pada Tabel 5.7.

parameter	nilai
С <sub>µs1,<i>i</i></sub>	0,01554045
С <sub>µs2,<i>i</i></sub>	0,00004643
C <sub>µs1,j</sub>	0,01554042
C <sub>µs2,j</sub>	0,03415476
b <sub>1i</sub>	0,04847646
b <sub>2i</sub>	36,7935457
b <sub>1j</sub>	0,04847645
b <sub>2j</sub>	7,29547773

 Tabel 5.7. Nilai tetapan model kesetimbangan CALL

Kesesuaian model isoterm CALL terhadap sistem adsorpsi biner Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup> oleh CAM ini dapat dipahami sebagaimana asumsi yang diambil untuk model ini, dimana kedua interaksi yaitu fisika dan kimia terjadi secara bersamaan dan pori karbon mempunyai kontribusi yang sama dengan situs aktif pada adsorpsi Pb<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>.

### 2. KARBON AKTIF BERBASIS KAYU RANDU

Sintesis karbon aktif dari limbah kayu randu (Gambar 5.29) dapat dilakukan melalui prosedur sebagai berikut. Serbuk kayu randu dikarbonisasi menggunakan furnace pada suhu 700°C selama 2 jam. Selanjutnya, karbon yang diperoleh diaktivasi dengan KOH 1:1 w/w dengan pemanasan menggunakan *microwave* pada 180 watt dan frekuensi 2,45 GHz selama 10 menit, dalam aliran gas N<sub>2</sub>. Hasil yang diperoleh selanjutnya dicuci menggunakan HCl dan dibilas dengan akuades hingga pH netral kemudian dikeringkan ke dalam oven pada suhu 105°C. Morfologi permukaan karbon aktif sebelum dan setelah aktivasi tersaji pada Gambar 5.30. Berdasarkan Gambar 5.30 terlihat bahwa arang kayu randu sudah memiliki pori, meskipun ukurannya masih kecil. Senyawa pengotor akibat proses karbonisasi juga terlihat sangat banyak pada arang tersebut. Sementara, setelah proses aktivasi dilakukan, ukuran pori yang terbentuk terlihat lebih besar. Permukaan luar pori karbon aktif yang terlihat terkikis dan lebih lebar disebabkan oleh adanya reaksi antara sebagian C dengan KOH.



Gambar 5.29. Limbah kayu randu





Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR yang dilakukan pada panjang gelombang 4000-400 cm<sup>-1</sup> sebagaimana terlihat pada Gambar 5.31 menunjukkan adanya puncak serapan yang lebar pada bilangan gelombang 3431,32 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya senyawa alkohol yang berasal dari gugus O-H. Sementara puncak serapan pada 1435,12 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus aromatik C=C sedangkan adanya gugus C-O-H ditunjukkan oleh puncak serapan pada bilangan gelombang 877,15 cm<sup>-1</sup>. Gambar 5.31 juga memperlihatkan adanya penurunan intensitas puncak serapan pada bilangan gelombang 3431,32 dan 1435,12 cm<sup>-1</sup>. Berkurangnya intensitas puncak serapan pada bilangan pada bilangan pada bilangan gelombang 1435,12 cm<sup>-1</sup>.

yang mengindikasikan gugus C=C disebabkan oleh adanya reaksi antara sebagian C dengan KOH, sesuai dengan reaksi (5.6).

$$C + 4 \text{ KOH} \rightarrow 4 \text{ K} + CO_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
 (5.6)



Gambar 5.31. Spektra FTIR arang dan karbon aktif kayu randu

H<sub>2</sub>O yang terbentuk oleh reaksi C dengan KOH terlihat nyata saat aktivasi berlangsung dimana dinding reaktor terlihat mengembun. Namun karena adanya panas dari *microwave*, H<sub>2</sub>O perlahan-lahan menguap dan kemudian keluar dari reaktor karena adanya gas N<sub>2</sub> yang mengalir ke dalam reaktor. Adanya reaksi antara sebagian C dengan KOH mengakibatkan permukaan pori karbon mulai terkikis, sebagaimana terlihat pada hasil uji SEM. Pelebaran puncak pada sekitar bilangan gelombang 1500 cm<sup>-1</sup> kemungkinan disebabkan oleh adanya pembentukan gugus C-O dari aldehid yang bilangan gelombangnya hampir berhimpit dengan C=C.

Identifikasi luas permukaan yang dilakukan melalui fisisorpsi gas N<sub>2</sub> pada 77 K pada P/P° 0,05-0,35 menggunakan NOVA 1200 microanalyzer (quantachrome) dengan metode BET memperlihatkan bahwa arang kayu randu memiliki luas permukaan spesifik 5,587 m²/g, sedangkan karbon aktif kayu randu memiliki luas permukaan spesifik 69,486 m<sup>2</sup>/g. Hal ini menunjukkan bahwa aktivasi dengan KOH memberikan luas permukaan yang semakin besar. Sementara, distribusi ukuran pori yang dianalisis secara simultan dengan analisis permukaan menggunakan metode BJH (Gambar 5.32) luas menunjukkan bahwa ukuran pori arang kayu randu mayoritas terdistribusi pada rentang mesopori dengan diameter 2-50 nm. Gambar 5.32 juga memperlihatkan perbedaan distribusi ukuran pori arang kayu randu dan karbon aktif. Puncak kurva arang kayu randu terletak pada 17,185 nm, sedangkan sampel karbon aktif memiliki puncak yang terletak pada 17,230 nm, namun dengan volume yang jauh lebih besar. Dengan demikian, dapat diketahui bahwa selain luas permukaan spesifik arang kayu yang meningkat setelah proses aktivasi dengan KOH, ukuran porinya juga semakin besar.

Uji kemampuan adsorpsi karbon aktif kayu randu teraktivasi KOH dengan pemanasan gelombang mikro terhadap metil violet sebagaimana terlihat pada Gambar 5.33 menunjukkan bahwa pada jumlah metil violet yang teradsorpsi mencapai angka tertinggi pada pH 9 sebesar 99,48%. Karbon aktif cenderung terprotonasi pada pH rendah sehingga situs aktif cenderung bermuatan positif. Hal ini menyebabkan adanya gaya tolak-menolak antara situs aktif dan metil violet yang juga bermuatan positif sehingga adsorpsi sulit terjadi.

140



**Gambar 5.32**. Distribusi ukuran pori arang dan karbon aktif kayu randu

Adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu teraktivasi KOH mencapai kesetimbangan setelah 180 menit. Pada waktu kontak 5 menit pertama terjadi peningkatan tajam dengan jumlah metil violet teradsorpsi sebesar 50,65 mg/g untuk arang kayu randu dan 94,84 mg/g untuk karbon aktif. Hal ini disebabkan oleh masih banyaknya situs aktif yang kosong pada awal adsorpsi, sehingga kecenderungan molekul metil violet teradsorpsi masih cukup tinggi. Jumlah metil violet teradsorpsi terus mengalami peningkatan hingga 90 menit, yaitu menjadi 119,53 mg/g untuk arang kayu randu dan 140,19 mg/g untuk karbon aktif. Sementara pada waktu kontak di atas 90 menit jumlah metil violet yang teradsorpsi cenderung tetap.



**Gambar 5.33**. Hubungan pH terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu (konsentrasi larutan 100 mg/L, waktu kontak 2 jam, dosis karbon aktif 0,06 gram/100 mL larutan)



**Gambar 5.34.** Hubungan waktu kontak terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu (konsentrasi larutan 100 mg/L, pH 9, dosis karbon aktif 0,06 gram/100 mL larutan)

Hal ini dikarenakan semakin lama waktu kontak maka semakin banyak situs aktif yang sudah menjerap zat warna metil violet hingga mencapai titik jenuh dan kesetimbangan terjadi. Jumlah zat warna metil violet yang teradsorpsi oleh arang kayu randu dan karbon aktif pada konsentrasi 50 mg/L hingga konsentrasi 500 mg/L mengalami peningkatan yang sebanding dengan meningkatnya konsentrasi larutan metil violet sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5.35.



Gambar 5.35. Hubungan konsentrasi awal larutan metil violet terhadap jumlah metil violet teradsorpsi oleh karbon aktif kayu randu (pH 9, waktu kontak 90 menit, dosis karbon aktif 0,06 gram/100 mL larutan)

Hal ini terjadi karena semakin tinggi konsentrasi larutan maka kekuatan gaya dorong atau *driving force* juga semakin besar. Gaya

dorong ini mempercepat pergerakan molekul metil violet, sehingga laju perpindahan massa atau difusi permukaan dari fasa solut atau adsorbat ke adsorben semakin cepat. Jumlah metil violet teradsorpsi pada konsentrasi awal larutan 500 mg/L adalah 379,93 mg/g untuk arang kayu randu dan mencapai 531,16 mg/g untuk karbon aktif.

Untuk mengetahui interaksi yang terjadi antara metil violet dengan permukaan karbon aktif, dapat dilakukan uji desorpsi menggunakan akuades. Jika metil violet dapat didesorpsi kembali oleh akuades maka adsorpsi yang terjadi bersifat lemah atau fisisorpsi namun jika metil violet tidak dapat didesorpsi kembali maka interaksi yang terjadi bersifat kuat dan melibatkan interaksi kimia yang dapat berupa elektrostatis maupun kovalen. Beradasarkan Gambar 5.36 terlihat bahwa jumlah metil violet yang dapat terdesorpsi kurang dari 2%. Hal ini menujukkan bahwa adsorpsi yang terjadi bersifat kemisorpsi melalui interaksi elektrostatis. Jumlah metil violet yang terdesorpsi oleh arang kayu randu lebih besar dari pada karbon aktif yaitu sebesar 1,72%. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh ukuran molekul adsorbat yang tergolong besar. Pada proses adsorpsi oleh arang kayu randu, molekul adsorbat kemungkinan hanya terjerap di pori bagian luar dengan interaksi yang lemah sehingga molekul adsorbat ini mudah terdesorpsi dari arang kayu randu. Hal ini dapat dipahami, karena pada ukuran pori yang sama, volume pori karbon aktif lebih besar dari pada volume pori arang.



Gambar 5.36. Jumlah metil violet terdesorpsi oleh akuades

Adsorpsi metil violet vang merupakan adsorpsi single component memungkinkan adanya kesesuaian dengan model isoterm Langmuir dan Freundlich berdasarkan persamaan (2.9) dan (2.12). Nilai R<sup>2</sup> pada isoterm Langmuir (0,8028) lebih kecil dibandingkan nilai R<sup>2</sup> pada isoterm Freundlich (0,8348), sebagaimana terlihat pada Gambar 5.37 dan 5.38 sehingga dapat dikatakan jika model isoterm Freundlich lebih sesuai untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi metil violet oleh karbon altif kayu randu teraktivasi KOH. Untuk memperoleh deviasi yang lebih baik, dapat dilakukan perhitungan kesetimbangan nonlinear pada kedua model. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, permodelan kesetimbangan non linear pada kedua persamaan dilakukan dengan memasukkan nilai asumsi  $K_L$ ,  $C_{\mu m}$ ,  $K_F$ , dan n pada persamaan kesetimbangan Langmuir (2.8) dan Freudlich (2.11) yang selanjutnya

diselesaikan dengan program solver pada Microsoft excel untuk memperoleh nilai R<sup>2</sup> maksimum. Nilai R<sup>2</sup> non linear untuk isoterm Freundlich lebih besar (0,8826) daripada nilai R<sup>2</sup> non linear pada isoterm Langmuir (0,7936), sehingga hal ini memperkuat kesimpulan sebelumnya dimana dinyatakan jika isoterm Freundlich lebih sesuai. Nilai parameter adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu tersaji pada Tabel 5.8.



Gambar 5.37. Isoterm Langmuir pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu

Untuk mengevaluasi kesalahan nilai konstanta juga dapat dilakukan analisis SSE dan SAE (menggunakan persamaan (5.1) dan (5.2). Hasil perhitungan kedua jenis kesalahan tersaji pada Tabel 5.9, dimana terlihat bahwa model isoterm Freundlich adalah yang paling

tepat untuk sistem adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu karena memiliki nilai SSE dan SAE yang lebih kecil. Hal ini sesuai dengan nilai korelasi R<sup>2</sup> linier dan nonlinear sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Perbandingan data penelitian dan perhitungan jumlah metil violet teradsopsi karbon aktif untuk setiap model isoterm dapat dilihat pada Gambar 5.39. Sementara, difusi eksternal, difusi internal dan reaksi permukaan memiliki kemungkinan yang sama sebagai langkah yang paling menentukan dalam mekanisme adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu teraktivasi KOH. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, langkah yang paling lambat merupakan langkah yang menentukan reaksi secara keseluruhan.





# Tabel 5.8. Parameter model isoterm pada adsorpsi metil violet oleh karbon aktif

Isoterm	linear	nonlinear
Langmuir		
$C_{\mu m}$	1,6891	2,0257
K <sub>L</sub>	9,1076	7,1015
R <sup>2</sup>	0,8029	0,7936
Freundlich		
K <sub>F</sub>	1,7021	2,1421
n	2,9498	2,2347
R <sup>2</sup>	0,8348	0,8826

Tabel 5.9. Analisis kesalahan model isoterm

Isoterm	SSE	SAE
Langmuir	0,3428	1,5076
Freundlich	0,2964	1,4981



**Gambar 5.39**. Perbandingan model isoterm adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu terhadap data penelitian

#### 1. Model reaksi permukaan

#### a. Persamaan pseudo first order

Bentuk linear dari persamaan pseudo first order yang sesuai dengan persamaan (2.40) tersaji pada Gambar 5.40. Kurva linear tersebut membentuk persamaan y = -0.0115x + 1,5669 dengan nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,8477 sehingga diperoleh nilai k<sub>1</sub> = 0,0253 menit<sup>-1</sup>.





#### b. Persamaan pseudo second order

Persamaan ini dinyatakan oleh Ho dan Mc Kay, yang bentuk linearnya mengikuti persamaan (2.41) dan tersaji pada Gambar 5.41. Kurva linear pada Gambar 5.41 tersebut membentuk persamaan y = 0,0071x + 0,0154 dengan nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,9996 dengan nilai k<sub>2</sub> sebesar 0,003267 g mg<sup>-1</sup> menit<sup>-1</sup>. Jika dibandingkan dengan model *pseudo first order* terlihat jika model *peudo second order* memiliki nilai R<sup>2</sup> yang lebih besar sehingga model ini lebih cocok dengan data eksperimen.



## **Gambar 5.41.** Model *pseudo second order* pada adsorpsi *metil violet* oleh karbon aktif kayu randu

#### c. Persamaan elovich

Model kinetika *elovich* secara matematis mengikuti persamaan (2.42) dan menghasilkan kurva linear membentuk persamaan y = 21,9780x + 42,9189 dengan nilai R<sup>2</sup> sebesar 0,7544 seperti terlihat pada Gambar 5.42. Nilai yang diperoleh adalah sebesar 154,9024 dan nilai sebesar 0,0455.



Gambar 5.42. Model *elovich* adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu

Sebagai pembanding, dapat dilakukan perhitungan nonlinear menggunakan program Microsoft excell solver yang hasilnya tersaji pada Tabel 5.8. Nilai R<sup>2</sup> persamaan *pseudo first order* nonlinear pada Tabel 5.10 lebih besar dari pada persamaan *pseudo second order* dan *elovich*. Hal ini tidak sesuai dengan nilai R<sup>2</sup> pada perhitungan linear sehingga diperlukan analisis kesalahan SSE dan SAE menggunakan persamaan 5.1 dan 5.2 yang menghasilkan data seperti tersaji pada Tabel 5.11. Tabel 5.10. Parameter kinetika adsorpsi model reaksi permukaan

	linear	nonlinear
pseudo first order		
<b>k</b> 1	0,0253	0,2191
qe	36,8129	134,2176
R <sup>2</sup>	0,8477	1
pseudo second order		
<b>k</b> <sub>2</sub>	0,0032	0,003
q <sub>e</sub>	142,8571	140,7462
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9999
elovich		
	154,9025	46.549,2452
	0,0455	0,0943
R <sup>2</sup>	0,7544	0,9801

Tabel 5.11. Analisis kesalahan model kinetika reaksi pemukaan

	SSE	SAE
pseudo first order	283,8865	51,7125
pseudo second order	65,7907	20,0646
elovich	270,9526	41,8498

Berdasarkan nilai SSE dan SAE pada Tabel 5.9 diketahui bahwa model kinetika adsorpsi *pseudo second order* memiliki nilai analisis kesalahan terkecil. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa model *pseudo second order* paling mendekati data. Perbandingan data penelitian dan perhitungan jumlah metil violet teradsopsi karbon aktif untuk setiap model kinetika reaksi permukaan dapat dilihat pada Gambar 5.43.



**Gambar 5.43.** Perbandingan model kinetika reaksi permukaan adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu terhadap data

#### 2. Model Difusi Eksternal

Persamaan untuk difusi eksternal dinyatakan oleh Mc Kay dan Allen, yang secara matematis mengikuti persamaan 2.37 dan menghasilkan kurva linear membentuk persamaan y = -0,022x - 1,588 dengan nilai R<sup>2</sup> = 0,741 seperti tersaji pada Gambar 5.43. Nilai A' yang diperoleh adalah sebesar 0,2043 dan nilai k<sub>f</sub> sebesar 0,00006 mg/menit.



Gambar 5.44. Model difusi eksternal adsorpsi *metil violet* oleh karbon aktif kayu randu

#### 3. Model Difusi Intrapartikel

Secara matematis, penentuan model difusi intrapartikel mengikuti persamaan 2.39 yang secara linear membentuk pesamaan garis y = 0,667x + 0,948 dengan nilai R<sup>2</sup> = 0,539 seperti terlihat pada Gambar 5.45. Konstanta difusi internal (k<sub>id</sub>) yang diperoleh adalah sebesar 8,8715. Sebagai perbandingan, perhitungan dengan metode nonlinear dilakukan dan menghasilkan parameter kinetika sebagaimana tersaji pada Tabel 5.12.



Gambar 5.45. Model difusi intrapartikel adsorpsi metil violet oleh karbon aktif kayu randu

Tabel 5.12.         Parameter kinetika adsorpsi
---

	linear	nonlinear
pseudo second order		
k <sub>2</sub>	0,0032	0,003
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9999
difusi eksternal		
A'	0,2043	0,1301
<b>K</b> f	0,00006	0,00005
R <sup>2</sup>	0,7417	1,0000
difusi internal		
k <sub>id</sub>	8,8715	14,3522
R <sup>2</sup>	0,5389	0,4144

Nilai R<sup>2</sup> model difusi eksternal nonlinear telihat lebih besar dibandingkan kedua model lainnya, berbeda dengan nilai R<sup>2</sup> pada perhitungan linear. Oleh karena itu diperlukan analisis kesalahan SSE dan SAE menggunakan persamaan 5.1 dan 5.2 yang memberikan hasil perhitungan seperti tersaji pada Tabel 5.13.

	SSE	SAE
pseudo second order	65,7907	20,0646
difusi eksternal	9.682,0672	239,2739
difusi internal	24.707,6952	443,7220

Tabel 5.13. Analisis kesalahan model kinetika

Berdasarkan nilai SSE dan SAE pada Tabel 5.13 diketahui bahwa model reaksi permukaan pseudo second order memiliki nilai Dengan kesalahan terkecil terhadap data. demikian dapat disimpulkan bahwa model reaksi permukaan pseudo second order paling mendekati data. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya bahwa pada dasarnya laju adsorpsi secara keseluruhan dikontrol oleh proses yang berlangsung paling lambat, yang ditandai dengan nilai konstanta kinetika terbesar. Model difusi internal menghasilkan nilai konstanta kinetika terbesar, baik perhitungan dengan metode linear maupun metode nonlinear. Namun perhitungan analisis kesalahan menunjukkan hasil sebaliknya, model difusi intrapartikel memiliki nilai kesalahan paling besar terhadap data, sehingga tidak sesuai jika dikatakan model ini mengontrol laju adsorpsi. Hal ini dapat dipahami dengan meninjau kembali hasil uji distribusi ukuran pori. Karbon aktif kayu randu memiliki pori pada rentang mesopori dan ukuran pori yang lebih besar dari pada ukuran metil violet (11 nm). Oleh karena itu, pernyataan bahwa adsorbat yang terjerap lebih

dahulu menghalangi pergerakan adsorbat lain menuju pori karbon aktif dapat diabaikan. Dengan demikian laju adsorpsi secara keseluruhan dikontrol oleh reaksi permukaan, yaitu model *pseudo second order*. Perbandingan data penelitian dan perhitungan jumlah metil violet teradsorpsi karbon aktif untuk setiap model kinetika tersaji pada Gambar 5.46.



**Gambar 5.46**. Perbandingan model kinetika adsorpsi *metil violet* oleh karbon aktif kayu randu terhadap data penelitian

## 3. KARBON AKTIF BERBASIS LIMBAH KULIT PISANG

Pisang merupakan tanaman yang tumbuh di daerah beriklim tropis maupun sub tropis. Tanaman ini banyak tersebar di berbagai negara seperti Afrika khususnya Madagaskar, Amerika Selatan, Amerika Tengah, serta kawasan Asia Tenggara seperti Indonesia yang memilki iklim tropis dan kondisi tanah sesuai bagi pertumbuhan tanaman pisang. Hampir seluruh wilayah di Indonesia merupakan daerah penghasil pisang, sehingga Indonesia merupakan penghasil pisang terbesar di Asia karena 50% produksi pisang Asia dihasilkan oleh Indonesia. Beberapa contoh jenis pisang yang banyak ditemui di Indonesia tersaji pada Gambar 5.47. Pisang kaya akan berbagai zat gizi seperti vitamin A, vitamin C, vitamin E, kalsium, magnesium, dan kalium. Selain dikonsumsi secara langsung, pisang banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku makanan olahan seperti pisang sale, keripik pisang, pisang goreng, pisang keju, tepung pisang, selai, wine, dan lain-lain. Hal ini menyisakan limbah padat berupa kulit pisang (Gambar 5.48) yang jumlahnya mencapai 40% dari buahnya, dengan nilai ekonomis yang hampir tidak ada. Jika ditinjau dari kandungan lignoselulosa yang merupakan material utama pembentuk karbon pada berbagai jenis pisang yang ada di Indonesia, terdapat dua jenis pisang dengan kandungan lignoselulosa tertinggi yaitu jenis pisang kepok (Musa paradisiaca) dan pisang raja (Musa textilia). Hasil analisis basis kering menunjukkan bahwa limbah kulit pisang kepok mengandung 0,001% abu, 7,5% selulosa, 7,9% lignin, dan 74,9% hemiselulosa, sementara pisang raja mengandung 37,52% hemiselulosa, 12,06% selulosa dan 7,04% lignin. Lignin terdegradasi menjadi karbon pada suhu 250-500°C, hemiselulosa terdegradasi pada 250°C, sementara selulosa pada 500°C. Total karbon yang dimiliki kulit pisang kepok lebih tinggi dibandingkan dengan pisang raja ditinjau dari total lignoselulosa yang dapat terdegradasi menjadi karbon, oleh karena itu kulit pisang kepok sangat berpotensi digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis karbon aktif.



Gambar 5.47. Berbagai jenis pisang di Indonesia (a) pisang kepok,(b) pisang raja, (c) pisang nangka, (d) pisang tanduk, (e) pisang ambon, (f) pisang mas



Gambar 5.48. Limbah berbagai jenis kulit pisang

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Hariani dkk. (2016) menunjukkan bahwa gugus fungsi utama dari selulosa (C-H dan O-H) pada kulit pisang kepok terlihat pada bilangan gelombang 2920 dan 3411,8 cm<sup>-1</sup>. Hal ini sesuai dengan hasil FTIR dari selulosa standar yang menunjukkan adanya puncak pada bilangan gelombang 2900,7 dan 3354 cm<sup>-1</sup>. Secara lengkap, hasil analisis FTIR selulosa pada kulit pisang kepok dan selulosa standar disajikan pada Gambar 5.49. Hariani dkk. (2016) juga meneliti morfologi permukaan serbuk kulit pisang menggunakan SEM yang hasilnya tersaji pada Gambar 5.50.



Gambar 5.49. FTIR (a) selulosa dari kulit pisang kepok dan (b) selulosa standar (*Sumber: Hariani dkk., 2016*)



**Gambar 5.50.** Morfologi serbuk kulit pisang kepok (Sumber: Hariani dkk., 2016)
### A. AKTIVASI MENGGUNAKAN ZnCl<sub>2</sub>

Sebagaimana diketahui, sintesis karbon aktif dari biomassa menggunakan proses aktivasi kimia terdiri dari beberapa tahap meliputi pencucian dan pengeringan bahan, pengecilan ukuran, perendaman dengan agen aktivasi atau impregnasi yang diikuti pengeringan, karbonisasi, pencucian, dan pengeringan.

Pada proses impregnasi yang diikuti pengeringan, ZnCl<sub>2</sub> akan mendehidrasi biomassa yang ditandai dengan adanya perubahan warna menjadi kehitaman dan tekstur yang lengket. Pada proses karbonisasi. ZnCl<sub>2</sub> juga berfungsi sebagai agen dehidrasi. menghambat pembentukan tar dan mengarahkan reaksi pada pembentukan *char* pada suhu di bawah 500°C. ZnCl<sub>2</sub> juga dapat berfungsi sebagai asam lewis yang meningkatkan terjadinya reaksi kondensasi aromatik (polimerisasi) dan menghambat pembentukan senyawa volatil sehingga meningkatkan perolehan karbon aktif. Hal inilah yang menyebabkan yield karbon aktif pada sintesis menggunakan aktivator ZnCl<sub>2</sub> lebih besar dibandingkan dengan KOH karena KOH bersifat sebagai katalis yang mendorong reaksi oksidasi proses karbonisasi. Sementara, penggunaan biomassa pada aktivator H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan FeCl<sub>3</sub> dilaporkan menghasilkan surface area yang lebih kecil dibandingkan pada penggunaan aktivator ZnCl<sub>2</sub> karena selain sebagai aktivator, ZnCl<sub>2</sub> juga berperan sebagai agen impregnasi yang dapat memperlebar pori karbon.

Mekanisme dekomposisi selulosa telah dipelajari oleh Tang dan Bacon (1964), sebagaimana tersaji pada Gambar 5.51, dimana secara umum terjadi 4 tahapan reaksi berdasarkan rentang suhunya.

162



Gambar 5.51. Mekanisme konversi selulosa menjadi karbon

Tahap 1 terjadi pada suhu 25-150°C, di mana pada suhu ini terjadi penguapan air yang merupakan proses reversible. Tahap 2 yang berada pada rentang suhu 150- 240 °C merupakan reaksi dehidrasi selulosa yang memungkinkan terjadinya ikatan silang antar molekul gula untuk menggantikan ikatan hidrogen. Tahap 3 yang berada pada kisaran suhu 240-400 ℃ merupakan tahap degradasi termal, di mana terjadi pemutusan ikatan C-O dan C-C pada struktur selulosa. Pada tahap ini, terbentuk levoglucosan yang selanjutnya menjadi tar, selain terbentuk pula produk gas H<sub>2</sub>O, CO dan CO<sub>2</sub>. Sebagian produk degradasi termal ini berupa senyawa dengan 4 atom karbon yang merupakan pembentuk struktur graphite yang terjadi pada tahap 4, yaitu aromatisasi dan polimerisasi yang terjadi secara radikal. Dekomposisi lignin dan pembentukan char terjadi pada suhu di atas 400 °C. Namun, proses degradasi yang berbeda terjadi pada saat penambahan ZnCl<sub>2</sub> sebagai agen aktivasi. Ma dkk. (2015) menemukan adanya proses penguapan air pada suhu di bawah 150 °C sementara degradasi perlahan lignosellulosa terjadi pada suhu yang jauh lebih rendah dibandingkan jika tanpa kehadiran ZnCl<sub>2</sub> yaitu pada 150-260°C. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa ZnCl<sub>2</sub> mengkatalisis lignosellulosa pada suhu yang lebih rendah dan juga menghambat pembentukan tar. Sementara itu, penurunan massa signifikan terjadi pada suhu 400-580 °C karena adanya penguapan ZnCl<sub>2</sub>. ZnCl<sub>2</sub> mengalami reaksi dengan air yang dihasilkan dari pemotongan termal molekul sellulosa yang terjadi pada suhu 240-400 °C. Pada penelitian yang dilakukan oleh Ma, dkk. (2015), reaksi ini terjadi pada suhu 360 °C yang ditunjukkan dengan munculnya senyawa Zn<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Peningkatan suhu karbonisasi dari 360°C hingga 500°C meningkatkan jumlah senyawa Zn<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O yang

terbentuk, sekalipun mulai terdeteksi adanya senyawa ZnO. Hal ini mengindikasikan terjadinya dekomposisi Zn<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O yang semakin intens terjadi saat suhu dinaikkan hingga 600 °C hingga terjadi penguapan ZnCl<sub>2</sub> sebagaimana terlihat pada reaksi (5.7) dan (5.8). Dengan demikian, peningkatan jumlah ZnCl<sub>2</sub> yang digunakan dalam proses impregnasi, memberikan peningkatan luas permukaan, akan tetapi menurunkan yield karbon aktif.

$$2 \operatorname{ZnCl}_{2} + 3 \operatorname{H}_{2}O \to \operatorname{Zn}_{2}OCl_{2}.2\operatorname{H}_{2}O + 2 \operatorname{HCl}_{(g)}$$
(5.7)

$$Zn_2OCl_2.2H_2O \rightarrow ZnCl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} + ZnO_{(s)}$$
 (5.8)

Sintesis karbon aktif sebagai filter emisi gas buang pada sepeda motor dilakukan melalui proses karbonisasi terhadap serbuk kering kulit pisang kepok (Gambar 5.52) pada suhu 500°C selama satu jam. Sementara, proses aktivasi menggunakan ZnCl<sub>2</sub> dilakukan dengan perbandingan karbon :  $ZnCl_2 = 3 : 1$ , dimana  $ZnCl_2$  dilarutkan dalam 10 mL akuades. Perendaman dilakukan selama 12 jam yang disertai dengan pengadukan. Selanjutnya, dilakukan penyaringan dan dehidrasi menggunakan oven pada suhu 110°C selama 6 jam. Karbon yang telah terimpregnasi dengan ZnCl<sub>2</sub> kemudian dipirolisis menggunakan *furnace* selama 1 jam dengan suhu 700°C. Sebagai pembanding, pirolisis dilakukan proses juga menggunakan microwave dengan daya 300 watt selama 5 menit. Karbon aktif yang diperoleh selanjutnya dinetralkan menggunakan larutan HCI 0,2 N, dicuci dengan akuades dan dikeringkan menggunakan oven.

Morfologi karbon sebelum proses aktivasi, karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *microwave* dan karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *furnace* tersaji pada Gambar 5.53. Pada karbon tanpa aktivasi, terlihat kehadiran beberapa pori, meskipun ukurannya masih kecil. Hal ini karena adanya pengotor dan tar yang menutup pori selama proses karbonisasi berlangsung. Hasil berbeda ditunjukkan oleh karbon aktif yang teraktivasi ZnCl<sub>2</sub>, dimana jumlah pori terlihat lebih banyak dengan ukuran yang juga lebih besar. Ukuran pori pada karbon aktif dengan pemanasan *microwave* terlihat lebih besar dan lebih dalam dibandingkan pada pemanasan menggunakan *furnace*. Hal ini karena adanya pemanasan yang lebih merata, yang berasal dari dalam molekul karbon itu sendiri.



Gambar 5.52. (a) Kulit pisang kering dan (b) serbuk kulit pisang



**Gambar 5.53.** Morfologi (a) karbon sebelum proses aktivasi, (b) karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *microwave* dan (c) karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *furnace* 

Analisis gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dilakukan untuk mengetahui ketersediaan gugus fungsi di permukaan adsorben yang diduga mempunyai kontribusi penting pada proses adsorpsi. Analisis ini dilakukan pada panjang gelombang 4000 – 370 cm<sup>-1</sup> yang hasilnya tersaji pada Gambar 5.54.



Gambar 5.54. Spektrum FTIR (a) kulit pisang dan karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan microwave serta (b) karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> microwave sebelum dan setelah adsorpsi emisi gas buang kendaraan bermotor

Spektra pada Gambar 5.54 (a) menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan 3430,59 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya gugus O-H pada kulit pisang. Puncak serapan pada 1642,28 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C=C dari senyawa aromatis. Sementara adanya gugus C-N ditunjukkan oleh serapan pada 1037,03 cm<sup>-1</sup>. Puncak yang teridentifikasi pada bilangan gelombang 577 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus O-H. Sementara pada spektra karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan microwave menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3408,59 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan adanya gugus O-H yang kemungkinan berasal dari air, alkohol atau phenol. Puncak serapan pada 1589,25 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus C=C dari senyawa aromatis, sedangkan keberadaan gugus C-N ditunjukkan oleh adanya puncak pada bilangan gelombang 1093,63 cm<sup>-1</sup>. Berdasarkan data tersebut terlihat adanya beberapa pergeseran puncak dan perubahan intensitas akibat proses karbonisasi dan aktivasi terhadap kulit pisang. Gugus C=C yang berasal dari senyawa aromatis mengalami pergeseran dan semakin dangkal, ini berarti jumlah gugus aromatis semakin berkurang karena senyawa lignin yang mengandung gugus aromatis terdegradasi dan terstruktur ulang menjadi senyawa lain. Serapan yang lebar pada bilangan gelombang 577 cm<sup>-1</sup> menjadi hilang karena terjadi deformasi terhadap gugus O-H. Sementara, Gambar 5.54 (b) menunjukkan perbandingan spektra karbon aktif sebelum dan setelah digunakan untuk menjerap emisi gas buang kendaraan bermotor, dimana terdapat peningkatan intensitas pada puncak serapan pada bilangan gelombang 3438,64 cm<sup>-1</sup> yang merupakan serapan spesifik gugus O-H dari air, alkohol, dan phenol. Kemungkinan penyebab bertambahnya gugus O-H setelah diadsorpsi adalah adanya reaksi antara hidrokarbon yang merupakan bahan bakar pada sepeda motor dengan oksigen menghasilkan CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>O yang dihasilkan kemungkinan terjerap pada karbon aktif sehingga menambah gugus O-H pada spektra karbon aktif setelah adsorpsi.

Salah satu aplikasi karbon teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> adalah sebagai filter emisi gas buang kendaraan bermotor. Namun demikian, kendaraan bermotor ini memiliki desain muffler yang berbeda dengan desain muffler pada umumnya. Karbon aktif dengan berat 10 gram diletakkan di dalam tabung adsorben yang berbahan stainless steel dengan panjang tabung adsorben sebesar 5 cm. Bahan stainless steel dipilih karena tahan terhadap korosi. Tabung adsorben diletakkan pada saluran setelah pengeluaran gas dari mesin kendaraan bermotor. Pada kedua ujung tabung adsorben ditutup dengan saringan ukuran 150 mesh, sehingga karbon aktif yang berbentuk granul tidak akan keluar dari tabung adsorben setelah kontak dengan gas buang kendaraan bermotor dengan tekanan yang tinggi. Skema desain muffler tersaji pada Gambar 5.55. Pengukuran emisi gas buang yang meliputi CO dan HC pada sepeda motor 4 langkah berbahan bakar bensin tahun kendaraan 2012 merk Mio, dibagi menjadi 4 tahap yaitu pengukuran emisi gas secara langsung (tanpa karbon aktif), menggunakan karbon tanpa aktivasi, menggunakan karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *microwave* dan menggunakan karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan konvensional menggunakan furnace. Pengukuran ini dilakukan menggunakan gas analyzer merk Technotest Stargas 898.

Pengambilan data hasil emisi gas dilakukan setiap menit selama 8 menit dengan kecepatan konstan 60 km/jam. Hasil pengukuran emisi pertama kali pada sepeda motor tanpa menggunakan karbon aktif diperoleh hasil emisi gas CO sebesar 7,558 % volum dan gas HC sebesar 470 ppm volum. Sementara hasil pengukuran emisi gas pada sepeda motor dimana telah dipasang karbon aktif sebagai filter emisi gas CO dapat dilihat pada Tabel 5.53. Secara umum terlihat bahwa karbon, baik yang teraktivasi maupun tidak, dapat menyerap CO dan HC (hidrokarbon) dengan baik. Efisiensi penurunan konsentrasi gas CO dan HC dari masing-masing sampel dapat dilihat pada Gambar 5.56.



Gambar 5.55. Desain muffler yang digunakan untuk uji adsorpsi emisi gas buang pada sepeda motor

# **Tabel 5.14.** Hasil pengukuran emisi sepeda motor denganpenambahan karbon aktif pada muffler

	waktu (menit)	hasil pengukuran		
jenis karbon		CO (% volum)	HC (ppm vol)	
karbon tanpa	1	0,308	64	
aktivasi	2	0,336	53	
	3	0,415	114	
	4	0,336	276	
	5	0,405	202	
	6	0,297	109	
	7	0,311	66	
	8	0,224	79	
karbon teraktivasi	1	0,178	69	
ZnCl <sub>2</sub> dengan	2	0,326	120	
pemanasan	3	0,271	60	
microwave	4	0,213	63	
	5	0,308	105	
	6	0,318	67	
	7	0,174	58	
	8	0,189	67	
karbon teraktivasi	1	0,267	48	
ZnCl <sub>2</sub> dengan	2	0,235	45	
pemanasan	3	0,273	130	
furnace	4	0,279	44	
	5	0,216	69	
	6	0,318	166	
	7	0,222	61	
	8	0,347	104	



**Gambar 5.56.** Efisiensi penurunan konsentrasi (a) Gas CO dan (b) gas HC setelah penambahan berbagai jenis karbon aktif

Kandungan emisi gas buang tanpa bahan penjerap lebih tinggi dibanding dengan adanya karbon dan karbon aktif sebagai

penjerap. Proses karbonisasi dan aktivasi kulit pisang meningkatkan daya adsorpsi terhadap CO dan HC. Karbon yang teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *microwave* lebih tinggi penjerapannya dibanding karbon yang tidak teraktivasi ataupun karbon yang teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan furnace. Kadar emisi gas CO sebelum dan karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan setelah pemasangan pemanasan microwave pada muffler adalah 7,558 % volum dan 0,174% volum, sementara baku mutu gas CO untuk sepeda motor produksi tahun 2010 ke atas adalah 4,5 % volum sehingga dapat disimpulkan bahwa sepeda motor yang diuji tanpa penggunaan karbon aktif tidak memenuhi standar sesuai baku mutu yang telah ditetapkan pemerintah. Kadar emisi gas HC sebelum dan setelah pemasangan karbon aktif teraktivasi ZnCl<sub>2</sub> dengan pemanasan *microwave* pada muffler berkisar 470 ppm dan 58 ppm, sedangkan baku mutu HC untuk sepeda motor produksi tahun 2010 keatas adalah 2000 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa emisi gas buang dari sepeda motor telah memenuhi baku mutu yang ditetapkan baik tanpa penggunaan bahan penjerap ataupun dengan menggunakan bahan penjerap seperti karbon aktif, tetapi kadar HC yang dikeluarkan dari sepeda motor yang menggunakan karbon aktif memang jauh lebih kecil nilainya dibandingkan kadar HC dari sepeda motor yang tidak menggunakan bahan penjerap.

#### **B. AKTIVASI MENGGUNAKAN NaOH**

Sebagaimana telah diketahui, jenis aktivator yang digunakan secara umum adalah ZnCl<sub>2</sub> KOH dan NaOH. Diantara aktivator tersebut ZnCl<sub>2</sub> mempunyai harga yang sangat mahal dan pada

umumnya digunakan pada proses adsorpsi gas. Sementara jika dibandingkan antara penggunaan aktivator NaOH dengan KOH yang keduanya termasuk dalam golongan alkali, penggunaan KOH memberikan luas permukaan karbon aktif yang hampir sama dengan penggunaan NaOH dengan jumlah yang jauh lebih besar. Pada penggunaan rasio karbon aktif : KOH = 4:1, diperoleh karbon dengan luas permukaan 1930 m<sup>2</sup>/gram sementara pada penggunaan rasio karbon aktif : NaOH = 3:1 diperoleh karbon aktif dengan luas permukaan 1987 m<sup>2</sup>/gram (Guo dan Yang, 2003). Disamping itu harga KOH lebih mahal dibandingkan dengan NaOH.

Karbon aktif teraktivasi NaOH dapat diaplikasikan untuk menjerap berbagai kontaminan pada limbah cair, diantaranya zat warna. Dalam hal ini sintesis karbon aktif diawali dengan pembuatan kering kulit pisang yang dilanjutkan dengan serbuk proses karbonisasi pada suhu 500°C selama satu jam. Proses aktivasi menggunakan NaOH dilakukan dengan cara mereaksikan karbon dengan NaOH dengan perbandingan NaOH:karbon = 3:1 (g/g) dalam 10 mL akuades. Perendaman dilakukan selama 2 jam yang disertai dengan pengadukan. Selanjutnya, dilakukan penyaringan dan dehidrasi menggunakan oven pada suhu 110°C selama 4 jam dan dipirolisis menggunakan furnace selama 1 jam dengan suhu 700°C. Sebagai pembanding, proses pirolisis juga dilakukan menggunakan microwave dengan daya 600 watt selama 7 menit. Karbon aktif yang diperoleh selanjutnya dinetralkan menggunakan larutan HCI 0,1 N hingga pH 6,8-7,2, dicuci dengan akuades dan dikeringkan menggunakan oven. Karbon aktif yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 5.57.



Gambar 5.57. Karbon berbasis kulit pisang kepok teraktivasi NaOH

Morfologi karbon sebelum proses aktivasi tersaji pada Gambar 5.58, sementara karbon aktif teraktivasi NaOH dengan pemanasan *microwave* dan karbon aktif teraktivasi NaOH dengan pemanasan *furnace* tersaji pada Gambar 5.59. Pada karbon tanpa aktivasi, terlihat struktur pori telah terbentuk namun beberapa pori masih tertutup oleh pengotor maupun senyawa tar yang terbentuk selama proses karbonisasi berlangsung. Selain itu, beberapa struktur pori memperlihatkan bahwa pori-pori tersebut masih dangkal adsorpsi yang melibatkan gaya van der walls tidak dapat terjadi. Hasil berbeda ditunjukkan oleh karbon aktif yang teraktivasi NaOH, dimana pori terlihat lebih terbuka dengan ukuran yang juga lebih besar. Hal ini sesuai dengan fungsi NaOH saat aktivasi. Struktur karbon akan mengalami impregnasi ketika bereaksi dengan NaOH, akibatnya pori yang terbentuk semakin lebar dan dalam. Permukaan yang terkikis dan lebih lebar disebabkan adanya reaksi sebagian C dengan NaOH.



Gambar 5.58. Morfologi permukaan karbon kulit pisang kepok tanpa aktivasi



**Gambar 5.59.** Morfologi permukaan karbon kulit pisang kepok teraktivasi NaOH dengan pemanasan (a) furnace dan (b) microwave

Namun, pemanasan menggunakan *furnace* memberikan bentuk pori yang tidak seragam ukurannya sebagaimana terlihat pada Gambar 5.55(a). Hal ini di sebabkan oleh adanya gradien suhu dari luar hingga ke dalam bed material karena sumber panas furnace berasal dari luar material dan panas ditransfer ke dalam bed secara radiasi, konveksi dan konduksi. Sementara pada karbon aktif teraktivasi NaOH dengan pemanasan *microwave* terlihat ukuran pori yang terbentuk lebih besar dan seragam. Penggunaan *microwave* pada proses aktivasi memiliki beberapa keuntungan diantaranya waktu *start up* yang realtif singkat dan konsumsi energi yang rendah. Panas ditimbulkan akibat adanya interaksi *microwave* dengan molekul-molekul prekursor sehingga pemanasan lebih merata dan menghasilkan pori dengan ukuran yang cenderung lebih seragam.

Ketersediaan fungsi di gugus kulit pisang dianalisis menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 4000 – 370 cm<sup>-1</sup> yang hasilnya tersaji pada Gambar 5.60. Puncak serapan yang lebar pada bilangan gelombang 3738,33 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya gugus -OH yang berasal dari selulosa dan lignin (Hameed dan Foo, 2012). Sementara adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 2924,56 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya gugus -CH<sub>3</sub>. Serapan pada bilangan gelombang 1642,28 cm<sup>-1</sup> dan 1154, 77 cm<sup>-1</sup> menunjukan adanya gugus C=C dan C-C sedangkan adanya gugus fungsi C-O yang berasal dari lignin ditunjukan oleh adanya serapan pada bilangan gelombang 1037,03 cm<sup>-1</sup>. Ketersediaan gugus C-O-C yang berasal dari selulosa di tunjukan oleh adanya serapan pada bilangan gelombang 891,62 cm<sup>-1</sup>. Setelah proses karbonisasi (Gambar 5.60) terlihat adanya pergeseran puncak serapan dari 3738,33 cm<sup>-1</sup> ke 3788,12 cm<sup>-1</sup> serta adanya peningkatan intensitas pada spektrum karbon kulit pisang yang mengindisikan adanya gugus –OH. Puncak serapan pada bilangan gelombang 1391,19 cm<sup>-1</sup> menunjukan adanya gugus CH<sub>2</sub> yang berasal asam karboksilat. Setealh proses karbonisasi terlihat adanya pergeseran puncak serapan dari 890,62 cm<sup>-1</sup> menjadi 866,15 cm<sup>-1</sup> serta adanya penurunan intensitas pada spektrum karbon kulit pisang yang mengindisikan berkurangnya gugus C-O-C dari selulosa akibat degradasi. Sementara, spektra karbon teraktivasi NaOH pada Gambar 5.60 menunjukkan adanya pergeseran puncak serapan dari bilangan gelombang 3788,12 cm<sup>-1</sup> menjadi 3748,59 cm<sup>-1</sup> yang mengindisikan adanya penambahan gugus –OH. Selain itu terjadi pergeseran puncak serapan dari bilangan gelombang 866,12 cm<sup>-1</sup> ke 755,10 cm<sup>-1</sup> dan penurunan intensitas yang mengindikasikan penurunan jumlah gugus C-H.



Gambar 5.60. Spektra FTIR kulit pisang kepok, karbon tanpa aktivasi dan karbon teraktivasi NaOH

Karbon teraktivasi NaOH efektif digunakan sebagai penjerap zat warna *malachite green*. Dalam hal ini, kapasitas adsorpsi sangat dipengaruhi oleh pH, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.61.



Gambar 5.61. Pengaruh pH terhadap jumlah *malachite green* teradsorpsi (Konsentrasi larutan 100 mg/L, waktu kontak 2 jam, dosis karbon aktif 0,1 gram/50 mL larutan)

Kenaikan pH dari 4 ke pH 10 memberikan kenaikan terhadap *malachite green* yang terjerap. Namun kenaikan pH selanjutnya dari 10 ke 12 menyebabkan terjadinya penurunan kemampuan adsorpsi, meskipun penurunan ini tidak signifikan, dari 98,9 menjadi 98,8%. Dengan demikian, pada pH 10 jumlah zat warna yang teradsorpsi mencapai angka tertinggi. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, situs aktif pada karbon aktif cenderung terprotonasi

pada pH rendah sehingga situs aktif tersebut cenderung bermuatan positif, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.62. Hal ini menurunkan kemampuannya dalam menjerap *malachite green* yang juga mempunyai gugus kromophor positif (Gambar 5.63) karena adanya gaya tolak menolak antara keduanya. Selain itu, pH yang terlalu rendah juga menyebabkan terjadinya persaingan antara kation *malachite green* dengan ion  $H^+$  yang jumlahnya sangat tinggi di larutan dan berukuran jauh lebih kecil sehingga jumlah *malachite green* yang terjerap menjadi berkurang.



**Gambar 5.62.** Perubahan muatan pada situs aktif karbon aktif akibat perubahan pH larutan



Gambar 5.63. Struktur kimia malachite green

Adsorpsi malachite green oleh karbon teraktivasi NaOH dengan pemanasan microwave (KAM) lebih cepat mencapai kesetimbangan (40 menit) dibandingkan dengan karbon tanpa aktivasi (KAT) dan karbon terkativasi NaOH dengan pemanasan konvensional menggunakan furnace (KAF) yang mencapai kesetimbangan setelah 120 menit, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.64. Pada waktu kontak 0 hingga 10 menit, jumlah malachite green yang teradsorpsi mengalami peningkatan yang sangat cepat, dari 0 hingga 98,2% untuk KAM, sementara untuk KTA dan KAF mencapai 82,2%. Hal ini berarti, dalam waktu yang sama (10 menit), KAM mempunyai kemampuan adsorpsi yang jauh lebih besar dalam menjerap malachite green dibandingkan denga KTA dan KAF. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, peningkatan signifikan terhadap jumlah malachite green yang terjerap di awal proses adorpsi disebabkan oleh masih banyaknya situs aktif di permukaan adsorben yang kosong, sehingga kecenderungan molekul *malachite green* untuk dapat terjerap ke permukaan adsorben masih cukup tinggi. Semakin lama waktu kontak, maka semakin banyak pula situs aktif yang telah menjerap *malachite green* hingga mencapai titik jenuh dan kesetimbangan terjadi.



Gambar 5.64. Pengaruh waktu kontak terhadap jumlah *malachite green* teradsorpsi

## **DAFTAR PUSTAKA**

- Astuti, W., Sulistyaningsih, T. dan Maksiola, M. 2016. Chemically modified kapok sawdust as adsorbent of metil violet dye from aqueous solution. *Jurnal Teknologi*. Vol.78(9). Hal.35-42.
- Astuti, W., Martiani, W., Khair, A.I. 2017. Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by modified coal fly ash. *AIP Conference Proceedings*. Vol.1818. Hal.020007-1-020007-6.
- Astuti, W., Hermawan, R.A., Mukti, H. dan Sugiyono, N.R. 2017. Preparation of activated carbon from mangrove propagule waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for Pb<sup>2+</sup> adsorption. *AIP Conference Proceedings*. Vol.1788. Hal.030082-1–030082-5.
- Astuti, W., Fatin, D.M. 2017. Adsorption of methyl violet dye by thermally modified ceiba pentandra sawdust. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 6(2): 183-189.
- Astuti, W., Sulistyaningsih, T., Maksiola, M. 2017. Equilibrium and kinetics of adsorption of methyl violet from aqueous solutions using modified ceiba pentandra sawdust. *Asian Journal of Chemistry*. 29(1): 133-138.
- Astuti, W. 2017. Adsorben Berbasis Abu Layang Batu Bara. Unnes Press. Semarang.
- Belaid, K.D., Kacha, S., Derriche, Z. dan Kameche, M. 2013. Adsorption Kinetics of Some Textile Dyes onto Granular

Activated Carbon. *Journal of Environmental Engineering*. Vol.1. Hal. 496-503.

- Budhyantoro, A. 2005. Konversi Abu Layang Batu bara Sebagai Material Pengemban Logam Nikel dan Uji Ketahanan Struktur Padatan Terhadap Panas. *Jurnal Ilmu Dasar.* 6(1): 24-32.
- Chafidz, A., Astuti, W., Augustia, V. Novira, D.T., Rofiah, N. 2018. Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon from Randu sawdust (Ceiba pentandra). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 167: 012013
- Crittenden, Barry, Thomas, W.J. 1998. *Adsorption : Technology and Design*. Elsevier, United Kingdom.
- Dahri. 2013. Removal of Methyl violet 2B From Aqueos Solution Using Casuarina equisetfolia Needle. Department of Chemistry, Faculty of Science, Universiti Brunei Darussalam, Brunei Darussalam.
- Do, D.D. 1998. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press. London, England.
- Fatimah, I. 2014. Adsorpsi dan Katalisis Menggunakan Material Berbasis Clay. Graha Ilmu. Yogyakarta.
- Geng, X.D. dan Y.L. Shi. 1988. Exchanging Adsorption Model of Solute in Liquid-Solid System. Sci. Tecnol. 30(5): 1687-1698.

Grim, R.E.1968. *Clay Mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, New York.

Hameed, B.H. , dan M.I. El-Khaiary. 2008. Malachite green adsorption by Rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Hazardous Materials*. 159(2-3): 574–579.

- Hariani, P.L., Riyanti, F., Asmara, R.D. 2016. Extraction of cellulose from kepok banana peel (*Musa parasidiaca* L.) for adsorption procion dye. *Jurnal Molekul* 11 (1).
- Irwanto, 2006. *Keanekaragaman Fauna Pada Habitat Mangrove*. Yogyakarta.
- Karimnezhad, L., Haghighi, M. dan Fatehifar, E. 2014. Adsorption of benzene and toluene from waste gas using activated carbon activated by ZnCl<sub>2</sub>. *Front. Environ. Sci. Eng.* 8(6): 835–84
- Kristianto, H. 2017. Review: Sintesis karbon aktif dengan menggunakan aktivasi kimia ZnCl<sub>2</sub>. Jurnal Integrasi Proses. 6(3): 104-111.
- Laasri. dkk. 2007.Removal of Two Cationic Dyes from a Textile Effluent by Filtration-Adsorption on Wood Sawdust.Faculte des Sciences-Ain chok, BP. 5366 Maarif, Casablanca, Morocco.
- Lowell, S., Shields, J.E. 1984. *Powder Surface Area and Porosity*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.
- Ma, Y., Wang, Q., Wang, X., Sun, X. dan Wang, X. 2015. A comprehensive study on activated carbon prepared from spent shiitake substrate via pyrolysis with ZnCl<sub>2</sub>. *J. Porous Mater*. 22(1): 157–169.

Megawati. 2015. Bioteanol Generasi Kedua. Graha Ilmu. Yogyakarta.

Mujnisa, A., 2007. Kecernaan Bahan Kering in vitro, Proporsi Molar Asam dan Produksi Gas pada Kulit Coklat, Biji Kapuk, Kulit Markisa, dan Biji Markisa. Jurusan Nutrisi dan Makanan Ternak. Fakultas Peternakan Universitas Hasanuddin, Makassar.

- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C. 1997. *X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University press, Oxford.
- Noor, Y. R, M. Khazali dan Suryadiputra, I.N.N. 2006. *Panduan Pengenalan Mangrove di Indonesia.* Wetlands Internasional-Indonesia Programe. Bogor.
- Purwaningsih, S., Salamah, Ella, Sukarno, Prawira, A.Y., Deskawati, Eka. 2013. Aktivitas antioksidan dari buah mangrove pada suhu yang berbeda. *JPHPI*. 16(3).
- Retnowati. 2005. Efektivitas Ampas Teh sebagai Adsorben Alternatif Limbah Cair Industri Tekstil. Skripsi. Institut Pertanian Bogor.
- Sari, W. Dan Inka, W. 2011. *Makalah Ekologi Pertanian Hutan Mangrove*. Agroteknologi, Universitas Brawijaya: Malang.
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty. Yogyakarta, Indonesia.
- Sembiring, S. dan Simanjuntak, W. 2015. Silika Sekam Padi, Potensinya sebagai Bahan Baku Keramik Indonesia. Plantaxia. Yogyakarta.
- Sjöström, E. 1981. *Wood Chemistry, fundamentals and applications*. London.
- Skoog, D.A. 1984. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing. Florida, USA.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reaction*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, New York.
- Suhas, V.K., Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Sinngh, R., Chaudhary, M. dan Kushwaha, S. 2016. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*. Vol. 216. Hal.1066-1076.

- Suyati, 2008. Pembuatan Selulosa Asetat dari Limbah Serbuk Gergaji Kayu dan Identifikasinya. Tesis. Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Oscik, J. dan Cooper. 1982. *Adsorption*. John Wiley and Sons. New York.
- Xue, W.B., Yi A. H., Zhang Z. Q., Tang C. L., Zhang X. C. dan Gao J.M. 2009. A New Competitive Adsorption Isothermal Model of Heavy Metals in Soils. Pedosphere 19(2): 251-257.
- Yang, R.T. 2003. *Adsorbents : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- Zhou, D. H., Li, X. Y., Xu, F. L. dan Dong, Y. Y. 1996. Application of Mass-Action Model for Describing the Absorption Characteristics of Heavy Metal in Soils. Acta Sci. Circumst. 16(4): 452-430.

## **INDEKS**

absorpsi		15	Freundlich	23,24,25,26,84
adsorpsi	15,16,17,19,2	6,34	FTIR spectromet	er 66
adsorbat	16,17,19,20,2	1,22	gaya Van der Wa	als 103
adsorpsi fisika		16	gelombang mikro	58,69,131
adsorpsi kimia		17	gugus fungsi	5,19,41,66,67
afinitas		15	hemiselulosa	1,4,5,8,9,10,12
aktivasi		39	Horvarth Kawazo	e 52
aktivasi kimia		110	hysteresis loop	48,50,51
amorf		9	ikatan hidrogen	5,6,7,164
Barret Joiner H	lalenda	52	ikatan kovalen	17,67,75,144
biomassa	1,4	,162	isoterm adsorpsi	19,24, 47,82
Brunauer Emn	net Teller	45	kapasitas adsorp	si 27,37,48
Cheng Yang		59	karbon	69,70
desorpsi	81,8	2,83	karbon aktif	69
difraksi sinar X	(	60	kemisorpsi	16,18,31,39,82
difusi eksterna	I 34,35	,147	kesetimbangan	19,20,22,23,27
difusi intrapart	ikel 34,36	,154	kinetika adsorpsi	34,84,85,103
distribusi ukura	an pori 42,4	6,50	kurva kesetimbar	ngan 42
dual site		34	Lagergren	37
Elovich	39	,150	Langmuir	20,21,22,27,31
energi adsorbs	si 2	0,26	lignin	1,4,10,11,12
filling micropol	re adsorption	52	lignoselulosa	1,5,23,107
fisisorpsi	16,17,82	2,100	luas permukaan	14,17,18

КОН		173	propagule mang	rove 116
kulit pisang	15	7,158,160	pseudo first orde	er 84,85,103
makropori	17,4 <sup>-</sup>	1,46,47,48	pseudo second d	order 37,38,84
material berpori		17,18,19	Saito Foley	52
metil violet 7	5,78,79	9,94,96,97	randu	71,73
microwave	107,11	0,111,126	selulosa	1,4,7,8,71
morfologi permu	ukaan	53,54,55	SEM	41,53,54
muffler		169	single site	134
NaOH		173	situs aktif	17,19,27,28,31
Pb(II)	118,12	0,132,136	surface area	17,41,42
pori		137	ZnCl <sub>2</sub>	162

# **GLOSARIUM**

-

absorpsi	Suatu fenomena fisik atau kimiawi atau
	suatu proses dimana atom, ion atau
	molekul memasuki suatu fase ruah lain
	yang dapat berupa gas, cairan, ataupun
	padatan
adsorben	material padatan yang digunakan untuk
	menjerap molekul adsorbat dalam proses
	adsorpsi.
adsorpsi	proses akumulasi adsorbat (zat yang
	dijerap) pada permukaan adsorben
	(padatan penjerap), yang disebabkan oleh
	adanya gaya tarik menarik antara molekul
	padatan dengan material terjerap
	(fisisorpsi) atau interaksi kimia (kemisorpsi)
anion	lon yang bermuatan negatif
anorganik	Mengenai atau terdiri atas benda selain
	manusia, tumbuhan, dan hewan, mengenai
	benda tidak hidup, elemen yang meliputi
	air, gas, asam, dan mineral, kecuali karbon
difusi	Peristiwa mengalirnya atau berpindahnya
	suatu zat dalam pelarut dari bagian
	berkonsentrasi tinggi ke bagian yang
	berkonsentrasi rendah.

Emisi gas buang Sisa hasil pembakaran bahan bakar di dalam mesin pembakaran dalam, mesin pembakaran luar. mesin jet yang dikeluarkan melalui sistem pembuangan mesin energi Kemampuan untuk melakukan kerja (msl untuk energi listrik dan mekanika), daya (kekuatan) yang dapat digunakan untuk melakukan berbagai proses kegiatan, dapat merupakan bagian suatu bahan atau tidak terikat pada bahan (seperti sinar matahari), tenaga filtrasi Proses penyaringan filter Alat untuk menyaring, penyaring, penapis, untuk meloloskan cahaya alat dari frekuensi atau selang frekuensi tertentu fisika Ilmu tentang zat dan energi (seperti panas, cahaya, dan bunyi) hemiselulosa Polisakarida yang mengisi ruang antara serat-serat selulosa dalam dinding sel tumbuhan industri atau Kegiatan memproses mengolah barang dengan menggunakan sarana dan peralatan, misalnya mesin ion Partikel (atom atau molekul) yang bermuatan listrik, yang dihasilkan atau terbentuk dengan penghilangan atau penam-bahan elektron

ion exchange	Pertukaran ion
isoterm	Keadaan bersuhu tetap atau sama, baik
	terhadap ruang maupun waktu
kadar	lsi atau bagian yang tulen (tentang emas,
	perak, dsb)
Karakterisasi material	Suatu usaha atau kegiatan dalam rangka
	mengidentifikasi sifat-sifat penting dari
	suatu material
karbon	Unsur bukan logam, dalam alam terdapat
	sebagai intan, grafit, dan arang; zat arang;
	unsur dengan nomor atom 6, berlambang
	C, bobot atom 12,0111
kation	lon yang bermuatan positif
kimia	Ilmu tentang susunan, sifat, dan reaksi
	suatu unsur atau zat
konsentrasi	Persentase kandungan bahan di dalam
	satu larutan
konstan	Tetap tidak berubah, terus-menerus
larutan	Campuran yang homogen yang terdiri dari
	dua atau lebih zat.
Limbah biomassa	Limbah yang berasal dari tanaman,
	pepohonan, rumput, ubi dan kotoran ternak
lignin	Komponen penyusun utama dari dinding
	sel tumbuhan dan beberapa algae.
lignoselulosa	Komponen polisakarida di alam yang
	berlimpah dan terdiri atas tiga polimer yaitu
	selulosa, hemiselulosa dan lignin
limbah	Sisa proses produksi, bahan yang tidak

	mempunyai nilai atau tidak berharga untuk
	maksud biasa atau utama dalam
	pembuatan atau pemakaian
logam	Mineral yang tidak tembus pandang, dapat
	menjadi penghantar panas dan arus listrik
	(sepertibesi, aluminium, nikel); metal
materi	Benda, bahan, segala sesuatu yang
	tampak
media	Perantara, penghubung
mekanisme reaksi	Urutan atau jalan terjadinya reaksi
modifikasi	Pengubahan
muffler	Perangkat untuk mengurangi jumlah suara
	yang dipancarkan oleh knalpot mesin
	pembakaran internal dan diinstal dalam
	sistem pembuangan
oksidasi	Penggabungan suatu zat dengan oksigen,
	pelepasan elektron dari suatu partikel
	(molekul), penguraian mineral yang
	mengandung logam oleh $O_2$ dan
	menimbulkan karat yang merupakan satu
	bentuk pelapukan kimia
oksigen	Gas dengan rumus $O_2$ , tidak berwarna,
	tidak berasa, dan tidak berbau, merupakan
	komponen dari kerak bumi; zat asam;
	unsur dengan nomor atom 8, berlambang
	O, dan bobot atom 15,9994
organik	Berkaitan dengan zat yang berasal dari
	makhluk hidup (hewan atau tumbuhan, spt

	minyak dan batu bara); berhubungan
	dengan organisme hidup
parameter	Ukuran seluruh populasi dalam penelitian
	yang harus diperkirakan dari yang terdapat
	di dalam percontoh
pekat	Ikat atau kental (tidak encer tentang
	barang cair), keras (tentang kopi dsb);
	tidak jernih (tentang air)
pencemaran	Kotor, ternoda
рН	Keadaan yang digunakan sebagai indikator
	larutan bersifat asam atau basa
polimerisasi	Reaksi kimia yang menggabungkan dua
	molekul kecil atau lebih untuk membentuk
	molekul yang lebih besar yang disebut
	polimer
pori	Lubang atau rongga kecil-kecil pada benda
	padat
propagul mangrove	Buah manarove vang telah mengalami
propagarmangrovo	2 dall manger of Janig totall mongalation
propagai mangiovo	perkecambahan
racun	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit
racun	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup)
racun reagen	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup) Bahan yang dipakai dalam reaksi kimia
racun reagen reduksi	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup) Bahan yang dipakai dalam reaksi kimia Pengurangan
racun reagen reduksi selulosa	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup) Bahan yang dipakai dalam reaksi kimia Pengurangan Salah satu polimer yang terdapat dalam
racun reagen reduksi selulosa	perkecambahan Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup) Bahan yang dipakai dalam reaksi kimia Pengurangan Salah satu polimer yang terdapat dalam tumbuhan sebagai bahan pembentuk

senyawa	Zat murni dan homogen yang terdiri atas
	dua unsur atau lebih yang berbeda dengan
	perbandingan tertentu, biasanya sifatnya
	sangat berbeda dari sifat unsur-unsurnya
zeolit	Mineral dari kelas silikat alami yang
	memiliki sifat pelunak air

## **ADSORPSI MENGGUNAKAN MATERIAL BERBASIS LIGNOSELULOSA**

Buku ini merupakan rangkuman hasil penelitian yang telah dilakukan penulis dalam kurun waktu 2014-2018 di bidang modifikasi dan aplikasi limbah biomassa yang mengandung lignoselulosa sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair industri yang mengandung berbagai kontaminan seperti logam berat maupun zat warna. Buku ini juga dilengkapi dengan cara karakterisasi adsorben, model isoterm dan kinetika adsorpsi, yang diperlukan dalam perancangan proses adsorpsi. Penulis berharap buku ini dapat bermanfaat bagi setiap pembaca khususnya di bidang kimia, material, teknik kimia, teknik lingkungan dan industri yang berkaitan dengan adsorpsi dalam pengolahan limbah cair.



1

t

De n Dr. Widi Astuti, S.T., M.T. lahir di Semarang pada tahun 1973. Memperoleh gelar Sarjana Teknik dari Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro serta Magister Teknik dan Doktor di bidang Teknik Kimia dari Universitas Gadjah Mada. Pada tahun 2013, memperoleh predikat *cumlaude* untuk disertasinya yang berjudul Karakter *Dual Site* Adsorben Abu Layang Batu Bara Terhadap Adsorpsi Ion Pb(II), Metil Violet dan Bensena. Saat ini merupakan staff pengajar pada Jurusan Teknik Kimia Fakultas

Teknik Universitas Negeri Semarang dengan mata kuliah pokok Pengelolaan Limbah Industri, Teknik Reaksi Kimia dan Neraca Massa. Beberapa penelitiannya di bidang sintesis adsorben dan aplikasinya dalam pengolahan limbah cair telah dipresentasikan pada beberapa seminar internasional diantaranya di Vienna, London, Darmstadt, Lyon, Amsterdam, Istanbul, Roma, Bangkok, dan Hong Kong serta pada beberapa jurnal internasional diantaranya Asean Journal of Chemical Engineering, European Journal of Sustainable Development dan Jurnal Teknologi.

> Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan. Hak Penerbitan pada Unnes Press Dicetak oleh Unnes Press Jl. Kelud Raya No.2 Semarang 50232 Telp./Fax. (024)8415032

