BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Kelapa Sawit

Kelapa sawit (*Elleis Guinensis*) merupakan tanaman dengan nilai ekonomis yang cukup tinggi karena merupakan salah satu tanaman penghasil minyak nabati. Perkembangan produksi minyak kelapa sawit di Indonesia saat ini mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya juga luas areal perkebunan kelapa sawit di Indonesia. Pada tahun 2009 produksi minyak kelapa sawit di Indonesia sebesar 21,39 juta ton dengan luas areal perkebunan kelapa sawit sebesar 7,95 juta hektar, meningkat menjadi 27,78 juta ton pada tahun 2013 dengan luas areal perkebunan kelapa sawit sebesar 10,46 juta hektar. Tahun 2014 diperkirakan produksi minyak sawit akan meningkat menjadi 29,34 juta ton dengan luas areal perkebunan kelapa sawit sebesar 10,96 juta hektar dan di tahun 2015 menjadi 30,95 juta ton dengan luas areal perkebunan kelapa sawit sebesar 11,44 juta hektar (Badan Pusat Statistik, 2014).

Peningkatan luas areal perkebunan kelapa sawit telah mendorong tumbuhnya industri-industri pengolahan, diantaranya pabrik minyak kelapa sawit (PMKS) yang menghasilkan *crude palm oil* (CPO) dan juga *palm kernel oil* (PKO). Pabrik minyak kelapa sawit hanya menghasilkan 25-30% produk utama berupa 20-23% CPO dan 5,7% PKO. Sementara sisanya sebanyak 70-75% adalah residu hasil pengolahan berupa limbah (William, 2011).

Limbah perkebunan kelapa sawit adalah limbah yang dihasilkan dari sisa tanaman yang tertinggal pada saat pembukaan areal perkebunan, peremajaan, dan panen kelapa sawit. Limbah ini digolongkan dalam tiga jenis yaitu : limbah padat, limbah cair, dan limbah gas (Kurniati, Elly 2008).

a. Limbah Padat

Menurut Ditjen PPHP Departemen Pertanian (2006), jenis limbah sawit pada generasi pertama adalah limbah padat yang terdiri dari tandan kosong kelapa sawit, cangkang kelapa sawit, dan juga pelepah kelapa sawit. Limbah padat kelapa sawit mempunyai ciri khas pada komposisinya.

b. Limbah Cair

Limbah cair pabrik kelapa sawit adalah salah satu produk samping dari pabrik minyak kelapa sawit yang berasal dari kondensat dari proses sterilisasi (proses pengukusan), proses klarifikasi, air buangan dari *hydrocyclone*, dan air pencucian pabrik. Limbah cair kelapa sawit mengandung berbagai senyawa terlarut termasuk serat-serat produk, hemiselulosa dan turunannya, protein asam organik bebas, dan campuran mineral-mineral, sehingga kadar bahan pencemaran akan semakin tinggi (Kardila, Vaine 2011).

c. Limbah Gas

Selain limbah padat dan cair, industri pengolahan kelapa sawit juga menghasilkan limbah bahan gas. Limbah bahan gas yaitu limbah udara yang berasal dari pembakaran *generating set* dan pembakaran tandan kosong dan cangkang sawit di *incenerator*. Gas buang ini dibuang ke udara terbuka. Umumnya limbah debu dan abu pembakaran tandan kosong dan cangkang sawit sebelum dibuang bebas ke udara dikendalikan dengan pemasangan *dust collector*, untuk menangkap debu ikutan dalam sisa gas pembakaran, kemudian dialirkan melalui cerobong asap dari permukaan tanah (Ditjen PPHP Departemen Pertanian, 2006).

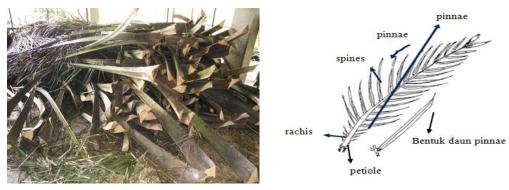
Limbah industri pertanian khusunya industri kelapa sawit sebagian kecil dimanfaatkan untuk bahan bakar, pakan ternak, dll dan sebagian besar lagi dibiarkan saja tanpa ada pengolahan lebih lanjut, untuk mengurangi dampak terhadap lingkungan maka limbah industri kelapa sawit dapat diolah. Analisa kimia terhadap limbah industri kelapa sawit menujukkan bahwa adanya kandungan bahan organik yang tinggi. Kandungan bahan organik tersebut merupakan bahan baku potensial untuk diolah menjadi produksi bahan-bahan yang menguntungkan atau mempunyai nilai ekonomi yang tinggi (Irvan, Hulman 2009).

2.2 Pelepah Kelapa Sawit

Salah satu jenis limbah dari industri kelapa sawit yaitu pelepah kelapa sawit yang merupakan limbah padat dari industri kelapa sawit yang tidak banyak

dimanfaatkan karena hanya sebagian kecil dimanfaatkan untuk bahan bakar dan pakan ternak dan sebagian besar dibiarkan saja tanpa ada pengolahan lebih lanjut. Pelepah kelapa sawit merupakan bagian dari daun tanaman kelapa sawit yang berwarna hijau (lebih muda dari warna daunnya).

Produksi pelepah kelapa sawit sebanyak 22 batang per pohon per tahun dimana berat daging pelepah sekitar 2,2 kg dan biomassa pelepah sawit mencapai 6,3 ton per ha per tahun (Litbang, Deptan 2010). Pelepah kelapa sawit terdiri dari *rachis* merupakan batang tempat melekatnya anak daun (*pinnae*) yang terdiri dari helai daun, setiap helainya mengandung lidi daun (*spines*) dan *midrib*, ruas tengah, *petiole* (pangkal batang) dan kelopak pelepah (Gambar 1). Helai daun berukuran 55 cm hingga 65 cm dan mencakup dengan lebar 2,5 cm hingga 4 cm. Setiap pelepah mempunyai lebih kurang 100 pasang helai daun. Jumlah pelepah yang dihasilkan meningkat 30-40 batang ketika berumur 3-4 tahun (Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian, 2003). Pelepah kelapa sawit tumbuh dan berkembang selama 30 bulan. Pelepah kelapa sawit memiliki panjang 7-8 m dengan panjang *petiole* 1,5 m dan *rachis* 5,5-6,5 m.



Sumber: Koran Agribisnis, 2016

Gambar 1. Pelepah Kelapa Sawit

Produktivitas yang tinggi akan tercapai jika pemangkasan pelepah kelapa sawit dilakukan dengan cara yang benar, tetapi jika tidak dilakukan justru akan menurunkan produksi. Sesuai pernyataan Devendra (1990), siklus pemangkasan pelepah kelapa sawit setiap 14 hari, tiap pemangkasan sekitar 3 pelepah daun dengan berat 1 pelepah mencapai 10 kg. Satu ha lahan ditanami sekitar 148 pohon sehingga setiap 14 hari akan dihasilkan ±4.440 kg atau 8.880 kg/bulan/ha.

Kandungan bahan kering dari pelepah daun sawit sebesar 35% sehingga jumlah bahan kering pelepah sawit/bulan/ha sebesar 3.108 kg. Setelah proses pemangkasan biasanya pelepah kelapa sawit digeletakkan begitu saja di bawah pohonnya tanpa ada pengolahan yang lebih lanjut. Untuk menghindari terjadinya pencemaran lingkungan dari limbah pelepah kelapa sawit maka pelepah kelapa sawit dapat diolah menjadi bahan yang mempunyai nilai ekonomi yang tinggi. Analisa kimia terhadap pelepah kelapa sawit, bahwa adanya senyawa kimia penyusun pada pelepah kelapa sawit (Tabel 1) terdiri dari selulosa, hemiselulosa, lignin, dan silika secara berurutan yaitu 31,7%, 33,9%, 17,4%, dan 0,6%. Menurut Pope (1999), bahan organik yang mengandung lignin, hemiselulosa, dan selulosa dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan karbon aktif karena sangat efektif mengadsorbsi limbah cair. Selain itu lignin dan selulosa sebagian besar tersusun dari unsur karbon yang pada umumnya dapat dijadikan arang. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Noer, AA dkk (2014), bahwa unsur karbon yang terdapat pada pelepah kelapa sawit mencapai 50,23%. Pelepah kelapa sawit termasuk bahan dengan kandungan selulosa yang cukup tinggi dan memiliki massa jenis yang cukup tinggi yaitu sebesar 1,16 g/cm³, dimana semakin besar massa jenis bahan baku maka daya serap karbon aktif yang dihasilkan akan semakin besar sehingga bahan tersebut baik untuk dijadikan karbon aktif (Nurmala, Hartoyo 1999).

Tabel 1. Kandungan Senyawa Kimia Penyusun pada Pelepah Kelapa Sawit

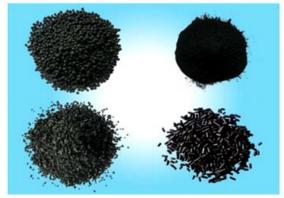
Pelepah Kelapa Sawit (%)
31,7
33,9
17,4
0,6

Sumber: Ginting dan Elizabeth, 2013

2.3 Karbon Aktif

Karbon aktif adalah senyawa hasil pembakaran yang mempunyai luas permukaan yang sangat besar yaitu 200 sampai 2000 m²/g dan mengandung 85-95% karbon yang dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon

dengan pemanasan pada suhu tinggi (Gambar 2). Luas permukaan yang besar ini disebabkan karena karbon mempunyai struktur pori-pori (*internal surface*). Pori-pori inilah yang menyebabkan karbon aktif mempunyai kemampuan untuk menyerap gas atau zat yang berada dalam larutan (Sudibandriyo, 2003). Pada dasarnya seluruh bahan yang mengandung karbon yang berasal dari tumbuh-tumbuhan atau bahan mineral dapat dirubah menjadi karbon aktif misalnya berbagai jenis kayu, sekam padi, tulang binatang, tempurung kelapa, dll dengan melalui dua tahap yaitu karbonisasi dan aktivasi (Sembiring, 2003). Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang paling sering digunakan pada proses adsorpsi. Hal ini disebabkan karena karbon aktif mempunyai daya adsorpsi dan luas permukaan yang lebih baik dibandingkan adsorben lainnya selain itu juga biaya untuk pengolahan karbon aktif tidak mahal karena karbon aktif dapat dibuat dengan memanfaatkan bahan alami atau biomaterial dari limbah pertanian.



Sumber: Aurrora, 2011

Gambar 2. Karbon Aktif

Kebutuhan karbon aktif di Indonesia untuk industri dalam negeri maupun untuk ekspor saat ini cukup tinggi. Hal ini ditunjukkan dengan bertambahnya jumlah perusahaan produsen karbon aktif di Indonesia, dari 13 perusahaan pada tahun 2000 menjadi 19 perusahaan pada tahun 2006. Produksi karbon aktif yang dihasilkan oleh 19 perusahaan tersebut totalnya mencapai \pm 44.000 ton. Sebesar \pm 21.000 ton diekspor ke berbagai negara, sedangkan \pm 23.000 ton ditambah produksi dari industri yang tidak tercantum di BPS berkisar mencapai total \pm 36.000 ton digunakan untuk memenuhi

kebutuhan domestik. Berdasarkan survey, beberapa industri besar di Indonesia memperoleh karbon aktif melalui impor. Pada tahun 2007, impor karbon aktif Indonesia mencapai ± 20.000 ton (± 47%) diperoleh dari China (Biro Pusat Statistik, 2007). Konsumsi karbon aktif dunia semakin meningkat setiap tahunnya, misalkan pada tahun 2007 mencapai 300.000 ton/tahun. Sedangkan negara besar seperti Amerika kebutuhan perkapitanya mencapai 0,4 kg per tahun dan Jepang berkisar 0,2 kg per tahun (Chand dkk, 2005). Sementara itu kebutuhan karbon aktif untuk Indonesia lebih dari 200 ton per bulan atau 2.400 ton per tahun, yang sebagian besar diantaranya masih diimpor untuk keperluan seperti industri farmasi dan industri lainnya (Bansal dan Goyal, 2005). Hal ini berdampak pada harga karbon aktif yang semakin kompetitif. Di pasaran dalam negeri harga karbon aktif antara Rp 6.500/kg sampai Rp 15.000/kg tergantung pada kualitasnya (Pari, 2002). Bahkan di pasaran internasional karbon aktif dengan bilangan *iodine* lebih besar 1.000 m2/gram dapat mencapai 20 dolar Amerika per kilonya (Suzuki, 2007). Berdasarkan data dari Badan Pusat Statistik tahun 2012 kebutuhan karbon aktif dalam negeri mencapai 35.942 ton per tahun. Permintaan karbon aktif akan terus meningkat sebesar 9% per tahun sampai dengan 2014 dan konsumsi karbon aktif dunia tahun 2014 diperkirakan 1,7 juta ton per tahun.

Berdasarkan hasil analisis *Energy Dispersive X-ray* (EDX) jenis dan komposisi senyawa pada karbon aktif diantaranya (Tabel 2) :

Tabel 2. Jenis dan Komposisi Senyawa pada Karbon Aktif

Senyawa	Komposisi (%)
C	77,37
Na_2O	1,35
MgO	0,70
Al_2O_3	2,95
${ m SiO}_2$	5,39
Cl	0,30
CaO	1,68
${ m TiO_2}$	0,15
FeO	2,81
CuO	5,48
$ m K_2O$	1,83

Sumber: Hasil Analisis Energy Dispersive X-ray (EDX)

Kualitas karbon aktif dipengaruhi oleh jenis bahan baku. Bahan baku

yang keras mempunyai berat jenis tinggi sehingga akan menghasilkan daya serap yang tinggi dibandingkan dengan bahan baku yang ringan dan mempunyai berat jenis rendah. Hal ini ditunjang dengan hasil pernyataan Kirk dan Orthmer pada tahun 1994 yang menyatakan daya serap arang aktif terhadap iod adalah 90% untuk bahan kayu sedangkan bahan tempurung kelapa daya serapnya 95% sedangkan efektivitas karbon aktif sangat tergantung dengan porositasnya. Pori tersebut terbentuk dari atom karbon yang saling berikatan sehingga membentuk celah diantara ikatan-ikatan tersebut (Marsh dan Fransisco, 2006).

Mengolah arang menjadi arang aktif pada prinsipnya adalah membuka poripori arang agar menjadi luas. Karbon aktif disusun oleh atom-atom karbon yang terikat secara kovalen dalam suatu kisi yang heksagonal dimana molekulnya berbentuk amorf yaitu merupakan pelat-pelat datar. Kemampuan karbon aktif dalam mengadsorbsi sangat ditentukan oleh struktur kimianya yaitu atom C, H, dan O yang terikat secara kimia membentuk gugus fungsional. Konfigurasi molekul berbentuk pelat-pelat ini bertumpuk satu sama lain dengan gugus hidrokarbon pada permukaannya. Dengan menghilangkan hidrogen dan bahan aktif (gugus hidrokarbon), maka permukaan dan pusat aktif menjadi luas. Hal ini mengkibatkan kemampuan adsorben arang aktif juga semakin luas (Badan Standar Nasional, 2011). Dalam satu gram karbon aktif, pada umumnya memiliki luas permukaan seluas 300-3500 m², sehingga sangat efektif dalam menangkap partikel-partikel yang sangat halus berukuran 0.01-0.0000001 mm. Produk karbon aktif yang telah dihasilkan melalui tahapan karbonisasi dan aktivasi, baik aktivasi fisika maupun kimia harus memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI) yang telah ditentukan menurut SNI No. 06-3730-1995 (Tabel 3).

Tabel 3. Persyaratan Mutu Karbon Aktif Menurut SNI No. 06-3730-1995

Jenis Uji	Syarat Mutu Karbon Aktif
Volatile matter	Maks. 25%
Kadar air	Maks. 15%
Kadar abu	Maks. 10%
Fixed carbon	Min. 65%
Daya serap terhadap I ₂	Min. 750 mg/g

Sumber: Standar Nasional Indonesia (SNI No. 06-3730-1995)

2.3.1 Tipe-Tipe Karbon Aktif

Secara umum, ada dua tipe karbon aktif yaitu karbon aktif sebagai pemucat dan karbon aktif sebagai penyerap uap (Sembiring, 2003) :

a. Karbon Aktif Sebagai Pemucat

Karbon aktif sebagai pemucat biasanya berbentuk serbuk yang sangat halus atau bisa juga berbentuk granular (butiran), dengan diameter pori yang sangat halus mencapai 1000 A°. Karbon aktif ini dihasilkan dari bahan baku yang mempunyai densitas kecil dan mempunyai struktur yang lemah, rapuh (mudah hancur), mempunyai kadar abu yang tinggi berupa silika seperti bambu kuning, serbuk gergaji, ampas pembuatan kertas yang pada umumnya digunakan dalam fase cair untuk memindahkan zat-zat pengganggu yang menyebabkan warna dan bau yang tidak diharapkan, membebaskan pelarut dari zat-zat pengganggu (kontaminan).



a) Karbon Aktif Bentuk *Powder*



b) Kabon Aktif Bentuk Granular

Sumber: Aurorra, 2011

Gambar 3. Karbon Aktif sebagai Pemucat

b. Karbon Aktif Sebagai Penyerap Uap

Karbon aktif sebagai penyerap uap biasanya berbentuk granular atau pellet yang sangat keras diameter pori berkisar antara 10-200 A⁰ dan mempunyai tipe pori lebih halus. Karbon aktif sebagai penyerap uap diperoleh dari tempurung kelapa, tulang, batu bata atau bahan baku yang mempunyai struktur yang keras dengan berat jenis tinggi, tekanan rendah, kekuatan mekanik tinggi dan kadar abu rendah. Karbon aktif sebagai penyerap uap biasanya digunakan dalam fase gas untuk memperoleh kembali pelarut, katalis, pemisahan, dan pemurnian gas.



Sumber: Aurorra, 2011

Gambar 4. Karbon Aktif sebagai Penyerap Uap

2.3.2 Sifat-Sifat Karbon Aktif

Sifat-sifat karbon aktif diantaranya adalah:

1. Ukuran Partikel

Ukuran partikel karbon aktif mempengaruhi proses kecepatan adsorpsi, tetapi tidak mempengaruhi kapasitas adsorpsi yang berhubungan dengan luas permukaan karbon. Jadi kecepatan adsorpsi yang menggunakan *powder activated carbon* (PAC) lebih besar dari pada *granular activated carbon* (GAC).

2. Luas Permukaan

Semakin luas permukaan karbon aktif maka akan semakin tinggi daya serap karbon aktif tersebut sehingga semakin banyak partikel yang bisa diserap oleh karbon aktif tersebut (Arfan, 2006). Luas permukaan total mempengaruhi kapasitas adsorpsi total sehingga meningkatkan efektivitas karbon aktifdalam menyisihkan senyawa organik dalam air buangan.

3. Porositas

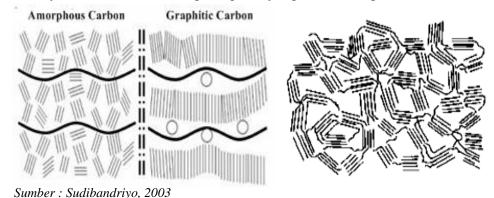
Struktur pori adalah faktor utama dalam proses adsorpsi. Distribusi uku ran pori menentukan distribusi molekul yang masuk dalam partikel karbon untuk diadsorp. Selama proses aktivasi, pemisahan antara komponen berkarbon dengan komponen non organik sehingga membentuk suatu ruang yang disebut pori. Proses aktivasi sangat menentukan total permukaan penyerapan dan mempengaruhi besarnya kapasitas penyerapan tersebut. Karbon aktif mempunyai pori-pori yang terdiri dari beberapa kelompok yaitu makropori, mikropori, dan protransisi (Dubinin, 1990). Ketiga pori-pori tersebut memiliki fungsi masingmasing pada proses penyerapan oleh karbon aktif. Pori makro berfungsi sebagai penangkap molekul-molekul yang tertarik kedalamnya, membuat molekul-

molekul tersebut mengalir deras menuru pori yang lebih kecil yaitu pori transisi. Pori transisi berfungsi sebagai penyedia jalan yang sempit bagi adsorbat menuju pori mikro. Pori mikro memiliki peranan yang paling besar dalam proses penyerapan karena mikropori memiliki luas permukan yang sangat besar dan juga volume yang sangat tinggi.

2.3.3 Struktur Fisik Karbon Aktif

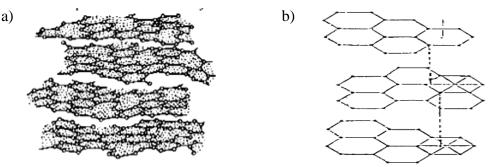
Struktur dasar karbon aktif berupa struktur kristalin yang sangat kecil (mikrokristalin). Karbon aktif memiliki bentuk amorf yang tersusun atas lapisan bidang datar dimana atom-atom karbon tersusun dan terikat secara kovalen dalam tatanan atom-atom heksagonal, dimana kisi yang heksagonal itu sendiri terletak tidak beraturan sehingga membuat struktur arang menjadi amorf (Gambar 5). Daerah kristalin memiliki ketebalan 0,7 – 1,1 nm, jauh lebih kecil dari grafit.

Setiap kristal karbon aktif tersusun atas tiga atau empat lapisan atom karbon dengan kurang lebih terisi 20 – 30 heksagonal di tiap lapisannya (Jankowska, 1991). Di antara kristal-kristal karbon terdapat rongga yang diisi oleh karbon-karbon amorf yang berikatan secara tiga dimensi dengan atom-atom lainnya terutama oksigen. Retakan-retakan dan celah yang disebut pori berada di antara susunan karbon yang tidak teratur ini. Pori yang ditemukan biasanya berbentuk silindris. Karbon aktif memiliki permukaan internal dengan struktur pori yang sangat luas. Struktur pori tersebut sangat amorf dan terdiri atas atom karbon aromatik yang membentuk kristalit dengan lapisan mirip grafit namun tatanannya lebih acak dibandingkan grafit yang tertata dengan baik.



Gambar 5. Ilustrasi Skema Struktur Karbon Aktif

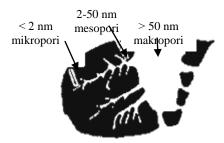
Setiap garis pada Gambar 5 menunjukkan adanya lapisan atom-atom karbon yang berbentuk heksagonal dan adanya mikrokristalin pada karbon aktif (Sudibandriyo, 2003). Adanya lapisan atom-atom karbon yang berbentuk heksagonal dan adanya mikrokristalin pada karbon aktif ditunjukkan pada Gambar 6.



Sumber: Sudibandriyo, 2003 dan Pujiyanto, 2010

Gambar 6. a). Lapisan Atom Karbon Heksagonal b) Struktur Mikrokristalin Karbon Aktif

Umumnya karbon aktif berbentuk granular (butiran) dan serbuk. Karbon aktif berbentuk serbuk halus memiliki distribusi ukuran partikel < 0,18 mm. Sedangkan karbon aktif berbentuk granular memiliki ukuran 0,2–5 mm. Porositas karbon aktif terbentuk pada saat proses karbonisasi. Pada karbon aktif terdapat 3 ukuran pori (Gambar 7), yaitu mikropori (< 2 nm) merupakan area dimana adsorpsi dominan terjadi, mesopori (2 nm–50 nm) merupakan area adsorpsi dominan kedua setelah mikropori. Mesopori sering juga disebut *transitional pore* atau area transisi, dan makropori (> 50 nm) berfungsi sebagai pintu masuk adsorbat menuju ke dalam mikropori (Marsh, 2006).

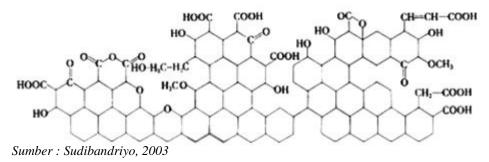


Sumber: Manocha, 2003

Gambar 7. Skema Struktur Pori Karbon Aktif

2.3.4 Struktur Kimia Karbon Aktif

Selain terdiri dari atom karbon, karbon aktif mengandung sejumlah kecil hidrogen dan oksigen yang terikat pada gugus fungsi misalnya karbonil, karboksil, fenol, lakton, quinon, dan gugus-gugus eter (Gambar 8). Gugus fungsi ini dapat berasal dari bahan baku karbon aktif. Selain itu, gugus fungsi pada karbon aktif juga terbentuk selama proses aktivasi oleh karena adanya interaksi radikal bebas permukaan karbon dengan oksigen atau nitrogen yang berasal dari atmosfer. Gugus fungsi ini menjadikan permukaan karbon aktif reaktif secara kimia dan dapat mempengaruhi sifat adsorpsinya (Murti, 2008).



Gambar 8. Ilustrasi Struktur Kimia Karbon Aktif

2.3.5 Pemanfaatan Limbah Pertanian Sebagai Karbon Aktif

Limbah pertanian berpotensi menjadi karbon aktif karena merupakan biomaterial dengan kandungan selulosa yang cukup tinggi. Selulosa mempunyai potensi yang cukup besar untuk dijadikan penyerap karena gugus OH yang terikat pada selulosa apabila dipanaskan pada suhu tinggi akan kehilangan atom-atom hidrogen dan oksigen sehingga tinggal atom karbon yang terletak pada setiap sudutnya. Menurut Ahmedna *et al.*, 2000 limbah pengolahan hasil pertanian dan kehutanan yang mengandung lignoselulosa dengan kadar karbon lebih dari 45% merupakan bahan baku karbon aktif bermutu tinggi. Pemanfaatan limbah pertanian sebagai karbon aktif selain tidak memerlukan biaya yang cukup banyak juga dapat meningkatkan kualitas lingkungan.

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi (IPTEK) ternyata mengubah kondisi bumi. Salah satu aplikasi perkembangan IPTEK adalah pesatnya pertumbuhan industri. Akibat proses industrialisasi tersebut dihasilkan limbah

buangan industri berupa limbah cair, padat, maupun gas yang dapat mengakibatkan terjadinya pencemaran lingkungan. Salah satu metode untuk mengolah limbah cair secara kimia yaitu dengan adsropsi menggunakan karbon aktif. Karbon aktif dapat digunakan sebagai penghilang warna, bau, dan rasa pada limbah cair sedangkan pada limbah gas karbon aktif dapat digunakan sebagai pemurnian gas. Seiring dengan pesatnya pertumbuhan industri maka akan semakin banyak juga limbah industri yang dihasilkan sehingga kebutuhan karbon aktif untuk mengolah limbah industri tersebut juga semakin banyak oleh karena itu limbah pertanian dengan kandungan selulosa yang cukup tinggi dapat dimanfaatkan sebagai karbon aktif.

Salah satu industri karbon aktif yang memanfaatkan limbah pertanian sebagai karbon aktif yaitu PT. Swing Indonesia yang merupakan anak usaha dari Swing Corporation Japan (sebelumnya bernama PT. Ebara Prima Indonesia) merupakan Gabungan 3 Perusahaan Besar Jepang yaitu: Ebara Corporation, Mitsubishi Corporation, dan JGC Corporation. PT. Swing Indonesia memanfaatkan tempurung kelapa, serbuk gerjaji, dan batubara sebagai karbon aktif. Selain itu PT. Inka Prima Jaya yang berlokasi di Banten juga merupakan industri yang memanfaatkan limbah pertanian seperti tempurung kelapa dan serbuk kayu sebagai karbon aktif. Selanjutnya, Haycarb PLC merupakan manufaktur karbon aktif di Sri Lanka, Thailand dan Indonesia yang memasok jaringan penjualan global dengan anak perusahaan pemasaran di Amerika Serikat, Inggris dan Australia memanfaatkan limbah pertanian berupa tempurung kelapa sebagai karbon aktif.

Selain industri tersebut, banyak penelitian sebelumnya yang memanfaatkan limbah pertanian sebagai karbon aktif diantaranya penelitian yang dilakukan oleh Apriliani, Ade (2010) yang memanfaatkan ampas tebu sebagai arang aktif untuk adsorben logam Cu, Pb, Cd, dan Cr. Hasil analisis menunjukkan efisiensi peyerapan tertinggi dalam air limbah pada ion logam Pb sebesar 95,92% dan kapasitas penyerapan 0,3940 mg/g sedangkan efisiensi penyerapan terendah pada ion logam Cd dengan nilai 59,98% dan kapasitas penyerapan 0,4096 mg/g.

Zuhroh, Naelatuz (2015) melakukan penelitian dengan memanfaatkan serabut kelapa sebagai karbon aktif untuk adsorben logam Cr (VI). Hasil penelitian menunjukkan arang aktif serabut kelapa memiliki kadar air sebesar 4,57%, kadar abu sebesar 3,71%, dan daya serap terhadap iod sebesar 414,911 mg/g. pH optimum yang diperlukan arang aktif serabut kelapa untuk menurunkan kadar krom (VI) adalah pH 3 dengan daya adsorp sebesar 9,8440 mg/g sedangkan waktu setimbang yang diperlukan arang aktif serabut kelapa untuk menurunkan kadar krom (VI) adalah pada waktu 2,5 jam dengan daya adsorp sebesar 8,4662 mg/g.

Pemanfaatan limbah pertanian sebagai karbon aktif juga dilakukan oleh Kurniati, Elly (2008) yang memanfaatkan cangkang kelapa sawit sebagai karbon aktif. Hasil terbaik diperoleh pada suhu karbonisasi 400°C selama 0,5 jam dengan waktu perendaman selama 22 jam dan konsentrasi aktivator 9%, didapat karbon aktif dengan kadar air 7,36%, kadar abu 2,77%, *volatile matter* 8,21%, dan daya serap terhadap iodine sebesar 19,80%.

Penelitian juga dilakukan oleh Rizky, Istria P (2015), dengan memanfaatkan tongkol jagung sebagai arang aktif dengan aktivator HCL sebagai adsorben ion Cd (II). Kondisi optimum diperoleh pada pH 4, massa adsorben 0,4 g, waktu kontak 60 menit dan konsentrasi logam pada 178,2912 ppm. Konsentrasi awal ion Cd(II) dalam 50 mL limbah yaitu 93,5639 ppm terjerap oleh arang aktif tongkol jagung sebesar 30,5681 ppm, dan persentase adsorpsinya sebesar 32,67%.

2.3.6 Pembuatan Karbon Aktif

Karbon aktif dapat dibuat dari berbagai macam bahan, selama bahan tersebut mengandung karbon seperti batubara, tempurung kelapa, pelepah kelapa sawit, kayu, sekam padi, dan lain-lain. Secara umum, proses pembuatan karbon aktif terdiri dari 3 tahapan yaitu :

a. Dehidrasi

Dehidrasi adalah proses penghilangan kandungan air yang terdapat dalam bahan baku yang akan digunakan untuk pembuatan karbon aktif dengan tujuan untuk menyempurnakan proses karbonisasi dan dilakukan dengan cara menjemur bahan baku langsung di bawah sinar matahari atau memanaskannya dalam oven. Produk yang dihasilkan pada proses dehidrasi adalah bahan baku yang kering karena kandungan airnya sudah menguap.

b. Karbonisasi

Karbonisasi (pengarangan) adalah suatu proses pirolisis (pembakaran) tanpa adanya oksigen (udara) dari bahan yang mengandung karbon yang berlangsung pada suhu 300-900°C sehingga terjadi proses penguraian selulosa menjadi karbon dan biasanya dilakukan di dalam furnace (Tutik, M dan Fauziah, H dalam Elly 2008). Banyaknya karbon yang dihasilkan dari proses karbonisasi ditentukan oleh komposisi awal biomassa yang digunakan. Bila dalam proses karbonisasi kandungan zat menguap semakin banyak maka akan semakin sedikit karbon yang dihasilkan karena banyak bagian yang terlepas ke udara. Tujuan utama dalam proses ini adalah untuk menghasilkan butiran yang mempunyai daya serap dan struktur yang rapi. Karbonisasi akan menyebabkan terjadinya dekomposisi material organik bahan baku dan pengeluaran pengotor. Sebagian besar unsur non-karbon seperti oksigen, hidrogen, sulfur, dan nitrogen akan hilang pada tahap ini sebagai volatile gas. Pelepasan unsur-unsur yang volatile ini akan membuat struktur pori-pori mulai terbentuk/pori-pori mulai terbuka. Seiring karbonisasi, struktur pori awal akan berubah (Bansal, R.C & Goyal, M 2005). Material yang tertinggal setelah proses karbonisasi adalah karbon dalam bentuk arang dengan pori-pori yang sempit (Cheresmisinoff, 1993).

Pada saat proses karbonisasi berlangsung, diusahakan agar tidak terjadi kebocoran udara di dalam ruangan pemanasan (*furnace*) sehingga bahan yang mengandung karbon tersebut hanya terkarbonisasi dan tidak teroksidasi. Karbonisasi dihentikan bila tidak mengeluarkan asap lagi. Penambahan suhu memang diperlukan untuk mempercepat reaksi pembentukan pori. Namun, pembatasan suhu pun harus dilakukan. Suhu yang terlalu tinggi, seperti di atas 1000°C akan mengakibatkan banyaknya abu yang terbentuk sehingga dapat menutupi pori-pori dan membuat luas permukaan arang berkurang sehingga membuat daya adsorpsinya menurun.

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses karbonasi yaitu :

1. Waktu Karbonisasi

Waktu karbonisasi mempunyai pengaruh terhdap pembuatan karbon aktif karena apabila waktu karbonisasi diperpanjang maka reaksi pirolisis semakin sempurna sehingga hasil arang semakin turun tetapi cairan dan gas makin meningkat. Waktu karbonisasi berbeda-beda tergantung pada jenis-jenis dan jumlah bahan yang diolah. Waktu karbonisasi berbeda-beda tergantung pada jenis-jenis dan jumlah bahan yang akan diolah menjadi karbon aktif, misalnya untuk tempurung kelapa memerlukan waktu 3 jam (BPPI Bogor, 1980), sekam padi kira-kira 2 jam (Joni TL dkk, 1995) dan tempurung kemiri 1 jam (Bardi M dan A Mun'im,1999).

2. Suhu Karbonisasi

Suhu karbonisasi sangat berpengaruh terhadap arang yang dihasilkan karena semakin tinggi suhu, arang yang diperoleh makin berkurang tapi hasil cairan dan gas semakin meningkat. Hal ini disebabkan oleh makin banyaknya zat zat terurai dan yang teruapkan. Suhu karbonisasi berbeda-beda harus disesuaikan dengan jenis-jenis dan jumlah bahan yang akan diolah menjadi karbon aktif karena pemanasan dengan suhu yang tinggi dapat menyebabkan terbentuknya abu sehingga dapat menutup pori-pori arang dan luas permukaanya berkurang oleh karena itu penggunaan suhu dalam pemanasan harus disesuaikan dengan bahan baku yang akan digunakan, misalnya untuk tempurung kemiri suhu karbonisasi 400 °C (Bardi M dan A Mun'im, 1999), dan tempurung kelapa suhu karbonisasi 600 °C (BPPI Bogor, 1980), dan cangkang kelapa sawit suhu karbonisasi 400 °C (Kurniaty, Elly 2008). Selain itu juga proses karbonisasi dipengaruhi oleh kadar air pada bahan baku, ukuran bahan baku, ketebalan bahan baku, kekerasan bahan baku, dan udara sekeliling dapur pembakaran (*furnace*).

Setelah proses karbonisasi selesai maka arang yang dihasilkan dilakukan proses pengecilan ukuran dengan alat grinding yang bertujuan untuk meningkatkan kecepatan adsorpsi dan diayak menggunakan alat *shieve tray* agar karbon aktif yang dihasilkan mempunyai ukuran yang seragam. Untuk karbon aktif dalam bentuk serbuk (*powder*) memiliki ukuran ≥ 80 mesh, untuk karbon

aktif dalam bentuk granular (butiran) memiliki ukuran berkisar antara 3 mesh – 70 mesh, dan untuk karbon aktif dalam bentuk pellet memiliki ukuran mulai dari 1 mesh – 20 mesh. Proses karbonisasi masih menghasilkan karbon yang mempunyai struktur pori lemah, karena struktur kristalnya tidak beraturan sehingga terdapat rongga yang masih terisi oleh unsur-unsur penyusun bahan baku. Unsur-unsur inilah yang menutupi pori-pori arang sehingga kemampuan adsorpsinya rendah. Untuk meningkatkan daya serap arang sehingga pori-porinya semakin luas maka dilakukan tahap selanjutnya yaitu melaui proses aktivasi.

c. Aktivasi

Aktivasi adalah suatu perlakuan terhadap arang dengan tujuan untuk memperbesar pori-pori arang, yang dilakukan dengan cara memecahkan ikatan hidrokarbon atau mengoksidasi molekul-molekul permukaan sehingga arang mengalami perubahan sifat, baik fisika maupun kimia, yaitu luas permukaannya bertambah besar dan berpengaruh terhadap daya adsorpsi karena semakin banyak pori-pori karbon aktif kecepatan adsorpsi semakin besar (Sembiring, 2003).

Ada beberapa syarat dalam memilih aktivator yaitu aktivator yang dipilih harus termasuk golongan hidroksida logam alkali, garam-garam karbonat, klorida, sulfat, fosfat dari logam alkali tanah, asam-asam anorganik seperti H2SO₄, H3PO₄, HCl, dan HNO₃, dan juga dapat menggunakan uap air pada suhu tinggi. Unsru-unsur mineral dari persenyawaan kimia yang ditambahkan tersebut akan meresap ke dalam arang dan membuka permukaan yang semula tertutup oleh komponen kimia sehingga volume pori-pori (permukaan) arang bertambah besar (Michael, 1995). Proses aktivasi menghasilkan karbon dioksida yang tersebar dalam permukaan karbon karena adanya reaksi antara karbon dengan zat pengoksidasi (Kinoshita, 1988). Untuk mendapatkan karbon aktif dengan volume pori-pori yang besar, faktor-faktor yang mempengaruhi proses aktivasi harus diperhatikan yaitu:

1. Waktu Aktivasi

Perendaman dengan bahan aktivasi ini dimaksudkan untuk menghilangkan atau membatasi pembentukan lignin, karena adanya lignin dapat membentuk senyawa tar. Waktu perendaman untuk bermacam zat tidak sama, namun semakin

lama waktu perendaman maka volume pori-pori arang akan semakin banyak hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Anggun (2014) yang menentukan pengaruh waktu aktivasi terhadap sturuktur dan ukuran pori karbon berbasis arang tempurung kemiri dengan aktivator H₃PO₄. Hasil terbaik dari struktur dan pori arang didapatkan pada waktu 20 jam dengan diameter pori terkecil 0,57 µm sebanyak 28 pori. Semakin kecil diameter pori karbon dan semakin banyak volume pori maka semakin besar luas permukaan dan daya serap karbon tersebut.

Konsentrasi Aktivator

Semakin tinggi konsentrasi larutan kimia aktivasi maka semakin kuat pengaruh larutan tersebut mengikat senyawa untuk keluar melewati mikropori karbon semakin *porous* yang mengakibatkan semakin besar daya adsorpsi karbon aktif tersebut. Karbon semakin banyak mempunyai mikropori setelah dilakukan aktivasi, hal ini terjadi karena aktivator telah mengikat senyawa senyawa tar sisa karbonisasi keluar dari mikropori arang, sehingga permukaannya semakin *porous*. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Wang, Xinying, dkk (2013) menggunakan tempurung kelapa sebagai bahan baku dengan H₃PO₄ sebagai aktivator. Konsentrasi aktivator H₃PO₄ yang digunakan adalah 20 %, 30 %, 40 %, dan 50 %, menghasilkan bilangan iodin berturut - turut sebesar 765,51 mg/g, 844,65 mg/g, 861,36 mg/g, dan 907,14 mg/g. Dari percobaan tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin besar konsentrasi aktivator maka akan semakin besar juga daya serap karbon aktif tersebut.

3. Ukuran Bahan

Untuk meningkatkan kecepatan adsorpsi dari karbon aktif maka sebelum dilakukan proses aktivasi arang harus dihaluskan terlebih dahulu karena semakin kecil ukuran atau diameter arang maka akan semakin besar daya serap karbon aktif tersebut karena pori-porinya semakin banyak. Jadi karbon aktif yang berbentuk serbuk (*powder*) kecepatan adsorpsinya lebih besar dari pada karbon aktif yang berbentuk granular (butiran).

Aktivasi karbon aktif dapat dilakukan melalui 2 cara, yakni aktivasi secara kimia dan aktivasi secara fisika (Kinoshita, 1988).

a. Aktivasi Secara Fisika

Aktivasi fisika adalah proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan bantuan panas, uap dan gas N₂ (Sembiring, 2003). Aktivasi fisika melibatkan pemisahan zat volatil diikuti dengan oksidasi pada struktur unsur karbon tersebut. Janskowska, *et al*, (1991) menyatakan bahwa aktivasi secara fisika dapat dilakukan dengan pemanasan secara langsung dengan oksidasi gas. Gas-gas yang sering digunakan antara lain: uap air, karbon dioksida, O₂ dan N₂. Gas-gas tersebut berfungsi untuk mengembangkan struktur rongga yang ada pada arang, sehingga memperluas permukaannya dan menghilangkan konstituen yang mudah menguap serta membuang produksi tar atau hidrokarbon-hidrokarbon pengotor pada arang. Faktor-faktor yang berpengaruh dalam aktivasi secara fisika adalah jenis gas yang digunakan, suhu aktivasi dan laju alir gas pengoksida.

Prinsip dasar aktivasi fisika adalah tahap karbonisasi dilangsungkan pada suhu 500 - 600°C kemudian dilanjutkan dengan aktivasi yaitu dengan cara mengalirkan memakai uap air atau gas CO₂ pada suhu 800 - 1100 oC ke dalam tungku aktivasi. Dengan adanya pengaliran uap air (*steam*) dan juga gas CO₂ akan terjadi konversi karbon menjadi karbon dioksida seperti reaksi berikut ini :

$$C + H_2O (steam) \longrightarrow CO + H_2 (-31 \text{ kkal})$$

 $CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$
 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O (steam) + 58 \text{ kkal}$
 $C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94 \text{ kkal}$

b. Aktivasi Secara Kimia

Aktivasi kimia merupakan proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan pemakaian bahan-bahan kimia (Sembiring, 2003). Aktivasi secara kimia biasanya menggunakan bahan-bahan pengaktif (aktivator) seperti hidroksida logam alkali, garam-garam karbonat, klorida, sulfat, fosfat dari logam alkali, dan asam-asam organik. Pada prinsipnya aktivasi secara kimia dilakukan dengan cara merendam arang yang telah dihaluskan pada bahan kimia (zat aktivator) seperti : H₃PO₄, ZnCl₂, CaCl₂, NaCl, Na₂CO₃, HCL, HNO₃, H₂SO₄, KOH, NaOH, dan lain-lain. Kemudian diaduk yang bertujuan agar seluruh arang

terativasi secara merata, dan didiamkan selama jangka waktu tertentu.

Proses aktivasi arang dengan menggunakan bahan-bahan kimia seringkali mengalami kesulitan pada saat proses pencucian arang aktif setelah direndam dalam zat aktivator selama jangka waktu tertentu. Pencucian ini bertujuan untuk membersihkan pori-pori arang aktif dari sisa aktivator yang masih menempel, membuang senyawa pengganggu, dan menetralkan arang aktif (Alfiany, et al., 2013). Pada pencucian ini bahan-bahan mineral sebagai pengaktif yang terdapat pada arang aktif kadang-kadang sulit dihilangkan lagi sehingga dalam proses pencucian harus dilakukan berkali-kali sampai pH arang aktif netral, karena dengan masih adanya bahan-bahan mineral yang terdapat pada arang aktif itu akan menutup pori-pori arang sehingga daya serapnya menurun. Namun, proses aktivasi dengan menggunakan bahan-bahan kimia juga memberikan beberapa keuntungan diantaranya: waktu aktivasi yang relatif pendek, karbon aktif yang dihasilkan lebih banyak, dan daya adsorpsi terhadap suatu adsorbat akan lebih baik (Jankowska, et al., 1991). Daya serap karbon aktif semakin kuat bersamaan dengan meningkatnya konsentrasi dari aktivator yang ditambahkan. Hal ini memberikan pengaruh yang kuat untuk mengikat senyawa-senyawa tar keluar melewati mikro pori-pori karbon aktif sehingga permukaan dari karbon aktif tersebut semakin lebar atau luas yang mengakibatkan semakin besar pula daya serap karbon aktif tersebut (Tutik M dan Fauziah H, 2001).

Penggunaan zat aktivator yang berbeda akan menghasilkan pori yang berbeda. Sesuai dengan teori yang dikemukakan Hsu dan Teng (2000) dalam pembuatan karbon aktif dengan aktivasi kimia, aktivator yang lebih baik digunakan untuk material lignoselulosa, seperti pelepah kelapa sawit, ialah aktivator yang bersifat asam, seperti HNO₃ dan H3PO4, dibandingkan dengan aktivator yang bersifat basa, seperti KOH. Hal ini dikarenakan aktivator asam mampu membuka pori arang yang lebih besar dibandingkan dengan aktivator basa yang hanya mampu membuka pori arang yang kecil sehingga daya serap dengan menggunakan aktivator asam lebih besar dengan menggunakan aktivator basa. Selain itu juga aktivator asam memiliki stabilitas termal yang baik dan memiliki karakter kovalen yang tinggi. Arang yang tersusun dari atom- atom C yang secara

kovalen membentuk struktur heksagonal datar dengan satu atom C pada tiap sudut, akan berinteraksi lebih baik dengan zat yang memiliki karakter kovalen. Jadi, aktivator asam memiliki kemampuan berinteraksi lebih baik dengan arang (Koleangan dan Wuntu, 2008).

Beberapa penelitian yang telah dilakukan juga menyebutkan bahwa aktivator asam lebih baik daripada aktivator basa salah satunya penelitian yang dilakukan oleh Esterlita, MO dan Herlina, N (2015) mengenai pengaruh penambahan aktivator ZnCl₂, KOH, dan H₃PO₄ dalam pembuatan karbon aktif dari pelepah aren. Dari hasil penelitian bahwa karbon aktif terbaik dihasilkan dengan aktivasi menggunakan aktivator H₃PO₄ 1 M dengan waktu karbonisasi 500°C didapatkan kadar air sebesar 6% dan daya serap terhadap iodin sebesar 767,45 mg/g sedangkan dengan aktivator ZnCl₂ didapatkan kadar air sebesar 16% dan daya serap terhadap iodin sebesar 499 mg/g, dan untuk aktivator KOH didapatkan kadar air sebesar 18% dengan daya serap iodin sebesar 500 mg/g.

Penelitian yang berbeda juga dilakukan oleh Farid, Faizar (2013) mengenai adsorpsi ion timbal dengan menggunakan karbon aktif dari batubara yang diaktivasi dengan aktivator H₃PO₄ dan KOH. Dari hasil penelitian penyerapan logam timbal yang lebih baik didapatkan dengan akivator H₃PO₄ yaitu sebesar 99.43% sedangkan dengan aktivator KOH sebesar 89,21%.

Dilihat dari tinjauan diatas maka peneliti akan melakukan penyisihan logam Pb (II) dengan adsoprsi menggunakan karbon aktif dari pelepah kelapa sawit ditinjau dari pengaruh waktu aktivasi dan konsentrasi aktivator H₃PO₄.

2.3.7 Aktivator Asam Fosfat (H₃PO₄)

Aktivator adalah zat atau senyawa kimia yang berfungsi sebagai reagen pengaktif dan zat ini akan mengaktivasi arang sebelum menjadi arang aktif sehingga dapat berfungsi sebagai adsorben. aAktivator bersifat mengikat air yang menyebabkan air yang terikat kuat pada pori-pori karbon yang tidak hilang pada saat karbonisasi menjadi lepas. Selanjutnya zat aktivator tersebut akan memasuki pori dan membuka permukaan arang yang tertutup. Dengan demikian pada saat dilakukan pemanasan, senyawa pengotor yang berada dalam pori menjadi lebih

mudah terserap sehingga luas permukaan karbon aktif semakin besar dan meningkatkan daya serapnya menjadi lebih baik (Hessler, 1951 dan Smith 1992).

Asam fosfat juga dikenal sebagai *orthofhosphoric acid*. Asam fosfat merupakan asam anorganik yang memiliki rumus kimia H₃PO₄. Peneliti sebelumnya telah melakukan penelitian tentang pemakaian berbagai aktivator dalam pembuatan arang aktif dan diperoleh bahwa asam fosfat (H₃PO₄) merupakan aktivator yang baik karena lebih efektif untuk menghasilkan arang aktif dengan daya serap yang tinggi bila dibandingkan dengan aktivator lain seperti H₂SO₄, ZnCl₂, KOH, NaOH, dan lain-lain (Silalahi,1996).

Penggunaan H₃PO₄ sebagai aktivator lebih efektif dalam membuat karbon aktif dikarenakan H₃PO₄ merupakan aktivator yang baik karena lebih efektif menghasilkan arang aktif yang memiliki daya adsorpsi yang tinggi (Nur, 2012). Selain itu, H₃PO₄ memiliki stabilitas termal yang baik dan memiliki karakter kovalen yang tinggi. Stabilitas termal berperan dalam mempertahankan kestabilan zat pengaktif dalam proses aktivasi yang dilakukan pada suhu tinggi sedangkan karakter kovalen berkaitan dengan interaksi kovalen antara arang dengan zat pengaktif yang berlangsung pada suhu tinggi. Unsur-unsur yang menyusun H₃PO₄ berikatan secara kovalen polar. Dengan demikian, senyawa H₃PO₄ lebih didominasi oleh karakter kovalen. Arang yang tersusun dari atom-atom C yang secara kovalen membentuk struktur heksagonal datar dengan satu atom C pada tiap sudut, akan berinteraksi lebih baik dengan zat yang memiliki karakter kovalen. Jadi, H₃PO₄ memiliki kemampuan berinteraksi lebih baik dengan arang (Koleangan dan Wuntu, 2008).

Beberapa penelitian terdahulu menggunakan H₃PO₄ sebagai aktivator dalam pembuatan karbon aktif. Yustinah dan Hartini (2011) menggunakan H₃PO₄ sebagai aktivator dalam pembuatan arang aktif serabut kelapa. Darmawan *et al.* (2009) menggunakan H₃PO₄ sebagai aktivator dalam pembuatan arang aktif tempurung kemiri (Kurniawan, *et all.*, 2014) menggunakan H₃PO₄ sebagai aktivator dalam pembuatan arang aktif tempurung kelapa dan arang aktif tandan kosong kelapa sawit.

H₃PO₄ merupakan *activating agent* yang bersifat asam. Activating agent yang bersifat asam, lebih baik digunakan untuk material lignoselulosa. Hal ini dikarenakan material lignoselulosa mengandung banyak oksigen. Asam akan bereaksi baik dengan oksigen pada lignoselulosa sehingga aktivator H₃PO₄ cocok untuk digunakan dalam pembuatan karbon aktif dari pelepah kelapa sawit, karena pelepah kelapa sawit merupakan bahan baku yang mengandung material lignoselulosa (Budiarti, 2013). Proses aktivasi menggunakan H₃PO₄ bertujuan untuk memperbesar pori sehingga luas permukaannya bertambah besar seiring dengan meningkatnya konsentrasi H₃PO₄ yang digunakan (Darmayanti, 2012).

2.3.8 Mekanisme Pembentukan Pori Karbon Aktif

Aktivasi arang berarti penghilangan zat-zat yang menutupi pori-pori pada permukaan arang. Tujuan utama dari proses aktivasi adalah menambah atau mengembangkan volume pori dan memperbesar diameter pori yang telah terbentuk pada proses karbonisasi serta untuk membuat beberapa pori baru pada karbon aktif. Zat aktivator bersifat mengikat air yang menyebabkan air yang terikat kuat pada pori-pori karbon yang tidak hilang pada saat karbonisasi menjadi lepas. Selanjutnya zat aktivator tersebut akan memasuki pori dan membuka permukaan arang yang tertutup. Dengan demikian pada saat dilakukan aktivasi, senyawa pengotor yang berada dalam pori menjadi lebih mudah terserap sehingga luas permukaan karbon aktif semakin besar dan meningkatkan daya serapnya. Pada penelitian ini akan dilakukan aktivasi dengan menggunakan aktivator H₃PO₄, mekanisme aktivasi arang dengan larutan H₃PO₄ ditunjukkan pada Gambar 9.

Sumber: Jagtoyen, Marit dkk., 2006

Gambar 9. Mekanisme Aktivasi Karbon Aktif dengan Larutan H₃PO₄

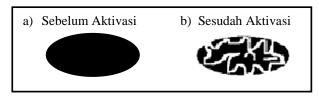
Menurut Hsu dan Teng (2000) dalam pembuatan karbon aktif dengan aktivasi kimia, aktivator yang lebih baik digunakan untuk material lignoselulosa, seperti pelepah kelapa sawit, ialah aktivator yang bersifat asam dibandingkan dengan aktivator yang bersifat basa. Hal ini dikarenakan material lignoselulosa memiliki kandungan oksigen yang tinggi dan aktivator yang bersifat asam tersebut bereaksi dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Gugus OH yang terikat pada selulosa apabila dipanaskan pada suhu tinggi akan kehilangan atom-atom hidrogen dan oksigen sehingga tinggal atom karbon yang terletak pada setiap sudutnya.

Gugus fungsional misalnya gugus karboksilat, gugus hidroksifenol, gugus kuinon tipe karbonil, gugus normalakton, lakton tipe *flueresence*, asam karboksilat anhidrida dan peroksida siklis dibentuk selama proses aktivasi oleh interaksi radikal bebas pada permukaan karbon dengan atom-atom seperti oksigen dan nitrogen. Kedua unsur tersebut berasal dari bahan baku yang tertinggal akibat tidak sempurnanya karbonisasi atau dapat juga terjadi ikatan pada proses aktivasi. Adanya hidrogen dan oksigen mempunyai pengaruh yang besar pada sifat-sifat karbon aktif (Jankowski, et al; 1991). Gugus fungsi ini menyebabkan permukaan karbon aktif menjadi reaktif secara kimiawi dan mempengaruhi sifat adsorpsinya.

Adanya interaksi antara aktivator H₃PO₄ dengan sturuktur atom-atom karbon hasil karbonisasi adalah mekanisme dari proses aktivasi. Selama proses aktivasi, aktivator menembus celah atau pori-pori di antara 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. *Amorphous* carbon yang menghalangi pori bereaksi pada tahap oksidasi awal dan sebagai hasilnya *closed pore* akan terbuka. Selanjutnya reaksi akan berlanjut dengan mengikis dinding karbon untuk membentuk pori-pori baru (Gambar 10).

H₃PO₄ yang merupakan *activating agent* akan mengoksidasi karbon dan merusak permukaan bagian dalam karbon sehingga akan terbentuk pori dan meningkatkan daya adsorpsi. *Activating agent* ini berperan sebagai *dehydrating agent* yang akan mempengaruhi dekomposisi pirolisis, menghambat pembentukan

tar, dan mengurangi pembentukan asam asetat, metanol, dan lain-lain (Ahmadpour, 1995; Lillo dkk, 2003; Manocha, 2003). Arang atau karbon semakin banyak mempunyai mikro pori-pori setelah dilakukan aktivasi, hal ini karena aktivator telah mengikat senyawa-senyawa tar sisa karbonisasi keluar dari mikropori arang, sehingga permukaanya semakin *porous* (Tutik & Faizah, 2001)



Sumber: Sontheimer, 1985

Gambar 10. Struktur Karbon Aktif Sebelum dan Sesudah Aktivasi

Seiring bertambahnya konsentrasi aktivator dan waktu aktivasi dicapai, H₃PO₄ sebagai *activating agent* akan bereaksi dengan karbon dan merusak bagian dalam karbon sehingga membentuk pori-pori yang semakin banyak (Gambar 11).

Gambar 11. Ilustrasi Pembentukan Pori Karbon Aktif melalui Aktivasi

Peningkatan daya serap ini memperlihatkan bahwa atom karbon yang membentuk kristalit heksagonal makin banyak sehingga celah atau pori yang terbentuk di antara lapisan kristalit juga makin besar. Hasil ini sesuai dengan pernyataan Yue, et al (2003) yang menyimpulkan bahwa adanya senyawa P₂O₅ hasil dekomposisi H₃PO₄ yang terperangkap di dalam arang akan menimbulkan struktur mikropori dan mesopori pada struktur bagian dalam. Selain itu semakin tinggi konsentrasi H₃PO₄ juga menghasilkan struktur mesopori yang mempunyai luas permukaan dan volume pori yang besar (Baquero, *et al.* 2003).

2.3.9 Kualitas Karbon Aktif

Karbon aktif yang baik tentu saja mempunyai kualitas yang baik juga. Kualitas karbon aktif yang baik tentunya sesuai dengan SNI (Standar Nasional

Indonesia) yang meliputi:

1. Kadar Air Terikat (*Inherent Moisture*)

Kandungan air terikat merupakan banyaknya air yang terkandung dalam karbon aktif setelah karbon aktif melalui tahap karbonisasi dan aktivasi kimia, baik terikat secara kimiawi maupun akibat pengaruh kondisi luar seperti iklim, ukuran butiran maupun proses penyaringan. Pada dasarnya penentuan kadar air adalah dengan menguapkan air dari karbon aktif dengan pemanasan 100-150°C sampai didapatkan berat konstan (Jankowska, *et al.*, 1991).

Penetapan kadar air bertujuan untuk mengetahui sifat higroskopis, dimana karbon aktif mempunyai sifat afinitas yang besar terhadap air. Karbon aktif yang berkualitas baik mempunyai kadar air maksimal 15%.

2. Zat Terbang (*Volatile Matter*)

Zat terbang merupakan nilai yang menunjukkan persentase jumlah zat-zat terbang yang terkandung dalam karbon aktif seperti H₂, CO, CH₄, dan uap-uap yang mengembun seperti gas CO₂ dan H₂O. Pada prinsipnya penetapan zat terbang dilakukan dengan pemanasan karbon aktif di dalam *furnace* pada suhu 900°C selama 7 menit. Karbon aktif yang berkualitas baik mempunyai kadar zat terbang maksimal 15%.

3. Kadar Abu (*Ash Content*)

Abu di dalam karbon aktif merupakan kadar mineral *matter* yang terkandung di dalamnya yang tidak terbakar pada proses karbonisasi dan tidak terpisah pada proses aktivasi (Jankowska, *et al.*, 1991). Pada prinsipnya penetapan kadar abu dilakukan dengan cara pembakaran di dalam *furance* pada suhu 500-700°C selama 2 jam. Karbon aktif yang berkualitas baik mempunyai kadar abu maksimal 10%.

4. Karbon Terikat (*Fixed Carbon*)

Karbon dalam arang adalah zat yang terdapat pada fraksi padat hasil pirolisis selain abu (zat anorganik) dan zat-zat yang masih terdapat pada pori-pori arang. Penetapan karbon terikat bertujuan untuk mengetahui kandungan karbon setelah proses karbonisasi dan aktivasi. Menurut Panrich (1981), besar kecilnya kadar karbon terikat karbon aktif dipengaruhi oleh variasi kadar air, abu, dan zat

terbang. Karbon aktif yang berkualitas baik mempunyai kadar karbon terikat minimal 65%.

5. Daya Serap Iodin pada Karbon Aktif

Adsorpsi iodin telah banyak dilakukan untuk menentukan kapasitas adsorpsi karbon aktif. Penetapan ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan karbon aktif dalam menyerap larutan berwarna. Angka iodin didefinisikan sebagai jumlah miligram iodin yang diadsoprsi oleh satu gram karbon aktif (Jankowska, *et al.*, 1991). Karbon aktif yang baik mempunyai daya serap iodin minimal 750 mg/gram.

2.3.10 Kegunaan Karbon Aktif

Kegunaan karbon aktif dalam industri bermacam-macam misalnya untuk pemurnian gas, pengolahan air, penghilang bau, dan lain-lain. (Tabel 4)

Tabel 4. Kegunaan Karbon Aktif

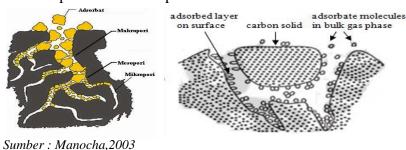
Tujuan	Kegunaan
Fasa Gas	
Pemurnian gas	 Desulfurisasi, menghilangkan gas beracun, bau busuk dan asap, menyerap racun.
• Pengolahan LNG	 Desulfurisasi dan penyaringan berbagai bahan mentah dan reaksi gas.
• Katalisator	 Reaksi katalisator atau pengangkutan vinil klorida dan vinil asetat.
• Lain-lain	 Menghilangkan bau dalam kamar dan mobil berpendingin.
<u>Fasa Cair</u>	
Industri obat dan makanan	 Menyaring dan menghilangkan warna, bau, dan rasa yang tidak enak pada makanan.
Industri minuman	 Menghilangkan warna, bau, dan rasa pada minuman, baik minuman ringan maupun minuman keras.
Kimia perminyakan	 Penyulingan bahan mentah dan zat perantara.
Pemurnian Air	 Menghilangkan bau, warna, dan zat pencemar dalam air, sebagai pelindung dan penukar resin dalam penyulingan air.

Tabel 5. Sambungan Kegunaan Karbon Aktif

Tujuan	Kegunaan
Fasa Cair	
Pembersih air buangan	 Mengatur dan membersihkan air buangan dan pencemar serta menghilangkan warna, bau dan
 Penambakan udang 	logam berat.
dan benur	• Pemurnian air, menghilangkan bau
 Pelarut yang 	dan warna.
digunakan kembali	 Penarikan kembali berbagai pelarut, sisa metanol, etil asetat dan lain-lain.
<u>Lain-lain</u>	
Pengolahan pulp	
 Pengolahan emas dan 	Pemurnian dan penghilangan bau
pupuk	 Pemurnian
 Penyaringan minyak makan 	• Menghilangkan bau, warna, dan rasa.
Sumber : LIPI, 1997	

2.4 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu proses penyerapan oleh padatan tertentu terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan zat padat karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan zat padat tanpa meresap ke dalam (Atkins, 1999). Pada ilustrasi proses adsorpsi (Gambar 12), terjadi gaya tarik-menarik antara substansi terserap (adsorbat) dan penyerapnya (adsorben), molekul adsorbat bergerak melalui bulk fasa gas menuju permukaan padatan dan berdifusi pada permukaan pori padatan adsorben. Proses adsorpsi hanya terjadi pada permukaan, tidak masuk dalam fasa bulk/ruah. Proses adsorpsi terutama terjadi pada mikropori (pori-pori kecil), sedangkan tempat transfer adsorbat dari permukaan luar ke permukaan mikropori ialah makropori.



Gambar 12. Ilustrasi Proses Adsorpsi

Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Adanya gaya ini, padatan cenderung menarik molekul-molekul lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan, baik fasa gas atau fasa larutan ke dalam permukaannya. Akibatnya konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar dari pada dalam fasa gas zat terlarut dalam larutan. Pada adsorpsi interaksi antara adsorben dengan adsorbat hanya terjadi pada permukaan adsorben (Tandy, E., 2012). Menurut Giles dalam Osipow (1962), yang bertanggung jawab terhadap adsorpsi adalah gaya tarik Van der Waals, pembentukan ikatan hidrogen, pertukaran ion, dan pembentukan ikatan koyalen.

Adosrpsi dapat terjadi pada antarfasa padat-cair, padat-gas, atau gas-cair. Bila gas atau cairan bersentuhan dengan permukaan padatan yang bersih, maka gas atau cairan tadi akan teradsorpsi pada permukaan padatan tersebut. Molekul yang terikat pada bagian antarmuka (zat yang diserap) disebut adsorbat, sedangkan permukaan yang menyerap molekul-molekul adsorbat disebut adsorben. Pada adsorpsi, interaksi antara adsorben dengan adsorbat hanya terjadi pada permukaan adsorben. Adsorpsi adalah gejala pada permukaan, sehingga makin besar permukaan, maka makin banyak zat yang teradsorpsi. Padatan yang paling efisien adalah padatan yang sangat *porous* seperti arang dan butiran padatan yang sangat halus (Bird,T., 1993).

Berdasarkan besarnya interaksi molekular antara adsorben dan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu :

a. Adsorpsi Fisika

Dalam adsorpsi fisika, molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan adsorben dengan ikatan yang lemah. Adsorpsi fisika terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik-menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, gaya ini disebut dengan gaya Van der Waals sehingga adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben.

Pada adsorpsi fisika, gaya tarik menarik antara molekul fluida dengan molekul pada permukaan padatan (intermolekuler) lebih kecil dari pada gaya tarik

menarik antar molekul fluida tersebut sehingga gaya tarik menarik antara adsorbat dengan permukaan adsorben relatif lemah pada adsorpsi fisika, adsorbat tidak terikat kuat dengan permukaan adsorben sehingga adsorbat dapat bergerak dari suatu bagian permukaan ke permukaan lainnya dan pada permukaan yang ditinggalkan oleh adsorbat tersebut dapat digantikan oleh adsorbat lainnya. Adsorpsi ini berlangsung cepat, dapat membentuk lapisan jamak (*multilayer*), dan dapat bereaksi balik (*reversible*), sehingga molekul-molekul yang teradsorpsi mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut.

b. Adsorpsi Kimia

Pada adsorpsi kimia, molekul-molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben bereaksi secara kimia, karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben dimana terbentuk ikatan kovalen dengan ion, sehingga terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan (Reza, 2002). Teradsorpsinya molekul pada antar muka, menyebabkan pengurangan tegangan permukaan dan adsorpsi akan berlangsung terus sampai energi bebas permukaan mencapai minimum (Adamson, 1990). Proses adsorpsi secara kimia memerlukan energi aktivasi dan nilai kalor adsorpsi lebih besar daripada adsorpsi fisika yaitu mencapai 100 kj/mol, ini dibutuhkan agar terjadi interaksi ikatan-ikatan kimia sehingga molekul yang teradsorpsi pada permukaan bereaksi secara kimia. Adsorpsi kimia bersifat *irreversibel*, hanya dapat membentuk lapisan tunggal (monolayer) dan diperlukan energi yang banyak untuk melepaskan kembali adsorbat dalam proses adsorpsi.

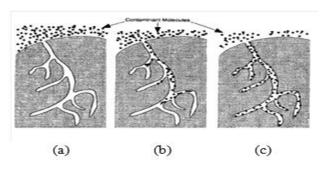
Pada umumnya, dalam adsorpsi kimia jumlah (kapasitas) adsorpsi bertambah besar dengan naiknya temperatur. Zat yang teradsorpsi membentuk suatu lapisan monomolekuler dan relatif lambat tercapai kesetimbangan karena dalam adosprsi kimia melibatkan energi aktivasi (Oscik, 1982).

2.4.1 Mekanisme Adsorpsi

Menurut Reynolds (1982), mekanisme penyerapan karbon aktif terhadap zat terlarut terbagi menjadi 4 tahap diantaranya :

1. Transfer molekul-molekul zat terlarut yang teradsorpsi menuju lapisan film

- yang mengelilingi adsorben.
- 2. Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui lapisan film yang mengelilingi adsorben (*film diffusion process*).
- 3. Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui kapiler atau pori dalam adsorben (pore diffusion pocess).
- 4. Adsorpsi zat terlarut yang teradsoprsi pada dinding pori atau permukaan adsorben.



a) Difusi pada permukaan adsorben, b) Migrasi ke dalam pori adsorben, c)

Pembentukan monolayer adsorben

Sumber: Stefanno Widy, 2012

Gambar 13. Proses Adsorpsi Karbon Aktif

Metode adsorpsi dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu :

- 1. Cara statis yaitu ke dalam wadah yang berisi adsorben dimasukkan larutan yang mengandung komponen yang diinginkan, selanjutnya diaduk dalam waktu tertentu, kemudian dipisahkan dengan cara penyaringan atau dekantasi. Komponen yang telah terikat pada adsorben dilepaskan kembali dengan melarutkan adsorben dalam pelarut tertentu dan volumenya lebih kecil dari volume larutan mula-mula.
- 2. Cara dinamis (kolom), yaitu ke dalam kolom yang telah diisi dengan adsorben dilewatkan larutan yang mengandung komponen tertentu selanutnya komponen yang telah terserap dilepaskan kembali dengan mengalirkan pelarut sesuai yang volumenya lebih kecil.

Karena selektivitasnya yang tinggi, proses adsorpsi sangat sesuai untuk memisahkan bahan dengan konsentrasi yang lebih kecil dari campuran yang mengandung bahan lain yang berkonsentrasi tinggi.

2.4.2 Faktor yang Mempengaruhi Daya Adsorpsi Karbon Aktif

Menurut Hessler, *et all.*, (2010) faktor-faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi karbon aktif, antara lain :

1. Sifat Adsorben

Arang aktif yang merupakan adsorben adalah suatu padatan berpori, yang sebagian besar terdiri dari unsur karbon bebas dan masing-masing berikatan secara kovalen. Dengan demikian, permukaan arang aktif bersifat non polar. Selain komposisi dan polaritas, struktur pori juga merupakan faktor yang penting diperhatikan. Adanya pori-pori mikro yang jumlahnya besar pada karbon aktif sehingga menimbulkan gejala kapiler yang menyebabkan adanya daya serap. Struktur pori berhubungan dengan luas permukaan, semakin kecil diameter pori-pori arang aktif, mengakibatkan luas permukaan semakin besar. Dengan demikian kecepatan adsorpsi bertambah. Untuk meningkatkan kecepatan adsorpsi, dianjurkan agar menggunakan arang aktif yang telah dihaluskan. Jumlah atau dosis arang aktif yang digunakan, juga diperhatikan.

2. Sifat Serapan

Banyak senyawa yang dapat diadsorpsi oleh arang aktif, tetapi kemampuannya untuk mengadsorpsi berbeda untuk masing-masing senyawa. Adsorpsi akan bertambah besar sesuai dengan bertambahnya ukuran molekul serapan dari sturktur yang sama, seperti dalam deret homolog. Adsorsi juga dipengaruhi oleh gugus fungsi, posisi gugus fungsi, ikatan rangkap, struktur rantai dari senyawa serapan.

3. Temperatur

Oleh karena proses adsorpsi adalah proses yang eksotermis, maka adsorpsi akan berkurang pada temperatur lebih tinggi. Jika terdapat reaksi antara kontaminan yang teradsorpsi dan permukaan adsorben antara 2 atau lebih kontaminan kimia tersebut maka laju reaksinya akan meningkat pada temperatur yang lebih tinggi. Jadi kecepatan adsorpsi akan naik pada temperatur yang lebih rendah dan akan berkurang pada temperatur yang lebih tinggi.

4. Kelembapan

Uap air mudah diadsorpsi oleh jenis adsorben polar sehingga kelembapan

yang tinggi dapat mempengaruhi dan mengurangi kemampuan adsorben tersebut untuk mengadsorpsi kontaminan.

5. Adanya Kontaminan Lain

Adanya kontaminan lain dapat mengurangi efisiensi adsorpsi karena adanya kompetisi antar kontaminan tersebut pada bagian adsorpsi. Reaksi antar senyawaan juga mungkin terjadi, sehingga diperoleh hasil konsentrasi yang lebih rendah yang seharusnya.

6. pH (Derajat Keasaman)

Asam organik lebih mudah teradsorbsi pada pH rendah, sedangkan adsorbsi basa organik efektif pada pH tinggi. Ini disebabkan karena kemampuan asam mineral untuk mengurangi ionisasi asam organik tersebut. Sebaliknya bila Ph asam organik dinaikkan yaitu dengan menambahkan alkali, adsorpsi akan berkurang sebagai akibat terbentuknya garam.

7. Waktu Kontak dan Pengadukan

Bila arang aktif ditambahkan dalam suatu cairan, dibutuhkan waktu untuk mencapai kesetimbangan. Waktu yang dibutuhkan berbanding terbalik dengan jumlah arang yang digunakan. Selain ditentukan oleh dosis arang aktif, pengadukan juga mempengaruhi waktu singgung. Pengadukan dimaksudkan untuk memberi kesempatan pada partikel arang aktif untuk bersinggungan dengan senyawa serapan. Untuk larutan yang mempunyai viskositas tinggi, dibutuhkan waktu singgung yang lebih lama (Sembiring, 2003). Jika fase cair yang berisi adsorben dalam keadaan diam, maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat, oleh karena itu diperlukan pengadukan untuk mempercepat proses adsropsi.

8. Konsentrasi

Pada konsentrasi larutan rendah, jumlah bahan diserap sedikit sedangkan pada konsentrasi tinggi, jumlah bahan yang diserap semakin banyak. Hal ini disebabkan karena kemungkinan frekuensi tumbukan antara partikel semakin besar.

Untuk mendapatkan daya adsorpsi yang besar maka dalam pembuatan karbon aktif harus memperhatikan faktor-faktor diatas. Dalam penelitian ini akan

dilakukan penyisihan logam berat Pb (II) dengan adsorpsi menggunakan karbon aktif karena mengingat perkembangan industri yang ada saat ini telah mengalami perkembangan yang sangat pesat. Akibat proses industrialisasi tersebut maka akan dihasilkan limbah buangan industri baik limbah padat, cair, maupun gas. Volume limbah sebagai hasil sisa produksi semakin bertambah sebanding dengan pesatnya pertumbuhan industri. Lingkungan dipaksa untuk menerima limbah, bila limbah tidak dikelola dengan baik dan melebihi daya dukung lingkungan maka lingkungan akan tercemar. Limbah yang dihasilkan dari industri berpotensi besar memiliki sifat beracun misalnya limbah yang dihasilkan dari industri pelapisan logam, baterai, keramik, dan cat. Bahan pencemar dalam limbah yang sering menjadi perhatian adalah ion-ion logam berat salah satunya logam Pb(II).

Adsorben yang baik memiliki kapasitas adsorpsi dan presentase penyerapan yang tinggi. Kapasitas adsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan rumus (Diapati Maipa, 2009):

Kapasitas adsorpsi (Q) =
$$\frac{(C_1 - C_2)}{m} \times V$$

Sedangkan presentase adsorpsi (efisiensi adsorpsi) dapat dihitung dengan menggunakan dengan rumus :

Efisiensi adsorpsi (%E) =
$$\frac{(C_{awal} - C_{akhir})}{C_{awal}} \times 100\%$$

Keterangan:

Q = Kapasitas adsorpsi per bobot molekul (mg/g)

 C_1 = Konsentrasi awal larutan (mg/L) m = Massa adsorben (gram)

 C_2 = Konsentrasi akhir larutan (mg/L) V = Volume sampel (liter)

m = Massa adsorben (g)

V = Volume sampel (liter)

2.5 Logam Berat

Secara umum diketahui bahwa logam berat merupakan unsur yang berbahaya di permukaan bumi, sehingga kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan masalah besar dunia saat ini. Persoalan spesifik di lingkungan terutama akumulasinya sampai pada rantai makanan dan keberadaannya di alam,

serta meningkatnya sejumlah logam berat yang menyebabkan keracunan terhadap tanah, udara, dan air meningkat. Proses industri dan urbanisasi memegang peranan penting terhadap peningkatan kontaminan tersebut (Onrizal, 2005).

Logam berat di suatu lahan secara umum bisa berasal dari proses alam atau akibat kegiatan manusia. Proses alam seperti perubahan siklus alamiah mengakibatkan batuan-batuan dan gunung berapi memberikan kontribusi yang sangat besar ke lingkungan. Namun apabila proses alam tersebut tidak mengalami perubahan siklus, jarang yang sampai pada tingkat toksik. Sedangkan kegiatan-kegiatan manusia yang dapat menyebabkan masuknya logam berat ke lingkungan antara lain adalah pertambangan (minyak, emas, batubara, dll), pembangkit tenaga listrik, peleburan logam, pabrik-pabrik pupuk, kegiatan-kegiatan industri lainnya, dan penggunaan produk sintetik (misalnya pestisida, cat, baterai, limbah industri, dll). Kontaminasi ini akan terus meningkat sejalan dengan meningkatnya usaha eksploitasi berbagai sumber alam di mana logam berat terkandung di dalamnya (Suhendrayatna, 2001).

Salah satu indikator yang digunakan untuk mendeteksi pencemaran air adalah cemaran logam berat di dalamnya. Disebut logam berat berbahaya karena umumnya memiliki rapat massa tinggi (5 g/cm³) dan sejumlah konsentrasi kecil dapat bersifat racun dan berbahaya. Di antara semua unsur logam berat, Hg menduduki urutan pertama dalam hal sifat racunnya kemudian diikuti oleh logam berat antara lain Cd, Ag, Ni, Cu, Pb, As, Cr, Sn, dan Zn.

Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat terbagi ke dalam dua jenis yaitu: pertama logam berat esensial di mana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh setiap organisme hidup, seperti antara lain Zn, Cu, Fe, Co, Mn, dan lain-lain. Kedua logam berat tidak esensial atau beracun, di mana keberadaan dalam tubuh organisme hidup hingga saat ini masih belum diketahui manfaatnya bahkan justru dapat bersifat racun, seperti misalnya; Hg, Cd, Pb, Cr, dan lain-lain.

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 gr/cm3, terletak di sudut kanan bawah sistem periodik, mempunyai afinitas yang tinggi terhadap unsur S dan biasanya bernomor atom 22 sampai 92 dari perioda 4

sampai 7 (Miettinen, 1977). Sebagian logam berat seperti timbal (Pb), kadmium (Cd), dan merkuri (Hg) merupakan zat pencemar yang berbahaya. Afinitas yang tinggi terhadap unsur S menyebabkan logam ini menyerang ikatan belerang dalam enzim, sehingga enzim bersangkutan menjadi tak aktif. Gugus karboksilat (-COOH) dan amina (-NH₂) juga bereaksi dengan logam berat. Kadmium, timbal, dan tembaga terikat pada sel-sel membran yang menghambat proses transpormasi melalui dinding sel. Logam berat juga mengendapkan senyawa fosfat biologis atau mengkatalis penguraiannya (Manahan, 1977).

Berdasarkan sifat kimia dan fisikanya, maka tingkat atau daya racun logam berat terhadap hewan air dapat diurutkan (dari tinggi ke rendah) sebagai berikut merkuri (Hg), kadmium (Cd), seng (Zn), timah hitam (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), dan kobalt (Co) (Sutamihardja dkk, 1982). Menurut Darmono (1995) daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkomsumsi ikan adalah sebagai berikut Hg²⁺>Cd²⁺>Ag²⁺>Ni²⁺>Pb²⁺ >As²⁺>Cr²⁺>Sn²⁺>Zn²⁺. Sedangkan menurut Kementrian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) sifat toksisitas logam berat dapat dikelompokan ke dalam 3 kelompok, yaitu bersifat toksik tinggi yang terdiri dari atas unsur-unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn. Bersifat toksik sedang terdiri dari unsur-unsur Cr, Ni, dan Co, sedangkan bersifat tosik rendah terdiri atas unsur Mn dan Fe.

Adanya logam berat di perairan, berbahaya baik secara langsung terhadap kehidupan organisme, maupun efeknya secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Hal ini berkaitan dengan sifat-sifat logam berat (Sutamihardja dkk, 1982) yaitu:

- Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaannya secara alami sulit terurai (dihilangkan).
- Dapat terakumulasi dalam organisme termasuk kerang dan ikan, dan akan membahayakan kesehatan manusia yang mengkomsumsi organisme tersebut.
- 3. Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya selalu lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air. Di samping itu sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan masa air yang akan melarutkan kembali logam yang

dikandungnya ke dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu.

2.6 Timbal (Pb)

Timbal atau plumbum (Gambar 14) dalam keseharian lebih dikenal dengan timah hitam merupakan logam yang lunak dan tahan terhadap korosi atau karat sehingga logam timbal sering digunakan sebagai bahan *coating* atau bahan pelapis. Timbal digunakan untuk berbagai kegunaan terutama sebagai bahan perpipaan, bahan aditif untuk bensin, baterai, pigmen dan amunisi.



Sumber: Chemy, 2012

Gambar 14. Logam Timbal (Pb)

Pb dan persenyawaannya dapat berada dalam badan perarian secara alamiah dan sebagai dampak terhadpap aktivitas manusia. Secara alamiah, Pb dapat masuk ke badan peraian melalui pengkristalan Pb di udara dengan bantuan air hujan. Pb yang masuk ke dalam badan perairan sebagai dampak aktivitas manusia diantaranya adalah air buangan limbah dari industri yang berkaitan dengan Pb, misalnya pertambangan biji timah hitam dan buangan sisa industri baterai.

Senyawa Pb yang ada dalam badan perairan dapat ditemukan dalam bentuk ion-ion divalen atau ion-ion tetravalen (Pb²⁺, Pb⁴⁺). Ion Pb tetravalen mempunyai daya racun yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan ion Pb divalen. Timbal bersifat toksik bagi semua organisme hidup, bahkan juga sangat berbahaya untuk manusia. Dalam badan perairan, konsentrasi Pb yang mencapai 188 mg/L dapat membunuh ikan-ikan. Keracunan timbal bersifat akut dan kronis. Hal itu

disebabkan senyawa-senyawa Pb dapat memberikan racun terhadap banyak fungsi organ dan sistem saraf yang terdapat dalam tubuh (Palar, 1994)

Keracunan akut dapat terjadi jika Pb masuk dalam tubuh seseorang melalui makanan atau menghirup gas Pb dalam waktu relatif pendek dengan dosis atau kadar relatif tinggi. Pb bisa merusak jaringan saraf, fungsi ginjal, sistem reproduksi, sistem endokrin dan jantung, serta gangguan pada otak sehingga anak mengalami gangguan kecerdasan dan mental. Sedangkan paparan Pb secara kronis bsa mengakibatkan kelelahan lesu, gangguan iritabilitas, kehilangan libido, infertilitas pada laki-laki, gangguan menstruasi, depresi, sakit kepala, sulit berkonsentrasi, daya ingat terganggu dan sulit tidur. (Widowati dkk., 2008).

2.6.1 Sifat dan Karaktersitik Logam Timbal

Beberapa sumber menyebutkan bahwa plumbum (Pb) adalah logam lunak berwarna abu-abu kebiruan mengkilat, memiliki titik lebur rendah, mudah dibentuk, memiliki sifat kimia yang aktif, sehingga bisa digunakan untuk melapisi logam agar tidak timbul perkaratan. Pb dicampur dengan logam lain akan terbentuk logam campuran yang lebih bagus daripada logam murninya.

Pb adalah logam lunak berwarna abu-abu kebiruan mengkilat serta mudah dimurnikan dari pertambangan. Pb meleleh pada suhu 328°C (622,4°F), titik didih 1.740°C (3.164°F), bentuk sulfid dan memiliki gravitasi 11,34 dengan berat atom 207,20. Timbal (Pb) termasuk ke dalam logam golongan IV-A pada tabel periodik unsur kimia, mempunyai nomor atom (NA) 82 dengan bobot atau berat atom (BA) 207,2.

Timbal termasuk logam berat "trace metals" karena mempunyai berat jenis lebih dari lima kali berat jenis air. Bentuk kimia senyawa Pb yang masuk ke dalam tubuh melalui makanan akan mengendap pada jaringan tubuh, dan sisanya akan terbuang bersama bahan sisa metabolisme.

Menurut Palar (2004), logam timbal (Pb) mempunyai sifat-sifat yang khusus seperti berikut :

1. Merupakan logam yang lunak, sehingga dapat dipotong dengan menggunakan pisau atau dengan tangan dan dapat dibentuk dengan mudah.

- 2. Merupakan logam yang tahan terhadap peristiwa korosi atau karat, sehingga logam timbal sering digunakan sebagai bahan *coating*.
- 3. Mempunyai titik lebur rendah hanya 327,5°C.
- 4. Mempunyai kerapatan yang lebih besar dibandingkan dengan logam-logam, kecuali emas dan merkuri.
- 5. Merupakan pengantar listrik yang baik.

2.6.2 Sumber Pencemaran Logam Timbal

Pencemaran logam timbal dapat juga berasal dari beberapa sumber diantaranya:

1. Sumber Alami

- a. Kadar timbal (Pb) yang secara alami dapat ditemukan dalam bebatuan sekitar 13 mg/kg. Khusus timbal (Pb) yang tercampur dengan batu fosfat dan terdapat di dalam batu pasir (sand stone) kadarnya lebih besar yaitu 100 mg/kg.
- b. Timbal (Pb) yang terdapat di tanah berkadar sekitar 5-25 mg/kg dan di air bawah tanah (*ground water*) berkisar antara 1-60 μg/liter. Secara alami timbal (Pb) juga ditemukan di air permukaan. Kadar timbal (Pb) pada air telaga dan air sungai adalah sebesar 1-10 μg/liter. Dalam air laut kadar timbal (Pb) lebih rendah dari dalam air tawar. Laut Bermuda yang dikatakan terbebas dari pencemaran mengandung Pb sekitar 0,07 μg/liter. Kandungan Pb dalam air danau dan sungai di USA berkisar antara 1-10 μg/liter.
- c. Secara alami Pb juga ditemukan di udara yang kadarnya berkisar antara 0,0001 0,001 µg/m3. Tumbuh-tumbuhan termasuk sayur-mayur dan padipadian dapat mengandung Pb, penelitian yang dilakukan di USA kadarnya berkisar antara 0,1 -1,0 µg/kg berat kering.

Logam berat Pb yang berasal dari tambang dapat berubah menjadi PbS (golena), PbCO₃ (cerusite) dan PbSO₄ (anglesite) dan ternyata golena merupakan sumber utama Pb yang berasal dari tambang. Logam berat Pb yang berasal dari tambang tersebut bercampur dengan Zn (seng) dengan kontribusi 70%, kandungan Pb murni sekitar 20% dan sisanya 10% terdiri dari campuran seng dan tembaga.

2. Sumber dari Industri

Industri yang perpotensi sebagai sumber pencemaran timbal (Pb) adalah semua industri yang memakai Timbal (Pb) sebagai bahan baku maupun bahan penolong, misalnya:

- a. Industri pengecoran maupun pemurnian. Industri ini menghasilkan timbal konsentrat (*primary lead*), maupun *secondary lead* yang berasal dari potongan logam (*scrap*).
- b. Industri baterai. Industri ini banyak menggunakan logam timbal (Pb) terutama *lead antimony alloy* dan *lead oxides* sebagai bahan dasarnya.
- c. Industri bahan bakar. Timbal (Pb) berupa *tetra ethyl lead* dan *tetra methyl lead* banyak dipakai sebagai anti *knock* pada bahan bakar, sehingga baik industri maupun bahan bakar yang dihasilkan merupakan sumber pencemaran timbal (Pb).
- d. Industri kabel. Industri kabel memerlukan timbal (Pb) untuk melapisi kabel. Saat ini pemakaian timbal (Pb) di industri kabel mulai berkurang, walaupun masih digunakan campuran logam Cd, Fe, Cr, Au dan arsenik yang juga membahayakan untuk kehidupan makluk hidup.
- e. Industri kimia, yang menggunakan bahan pewarna. Pada industri ini seringkali dipakai timbal (Pb) karena toksisitasnya relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan logam pigmen yang lain. Sebagai pewarna merah pada cat biasanya dipakai *red lead*, sedangkan untuk warna kuning dipakai *lead chromate* (Sudarmaji, dkk, 2006).

3. Sumber dari Transportasi

Timbal, atau *tetra etil lead* (TEL) yang banyak pada bahan bakar terutama bensin, diketahui bisa menjadi racun yang merusak sistem pernapasan, sistem saraf, serta meracuni darah. Penggunaan timbal (Pb) dalam bahan bakar semula adalah untuk meningkatkan oktan bahan bakar.

Penambahan kandungan timbal (Pb) dalam bahan bakar, dilakukan sejak sekitar tahun 1920-an oleh kalangan kilang minyak. *Tetra Etil Lead* (TEL), selain meningkatkan oktan, juga dipercaya berfungsi sebagai pelumas dudukan katup

mobil (produksi di bawah tahun 90-an), sehingga katup terjaga dari keausan, lebih awet, dan tahan lama.

Penggunaan timbal (Pb) dalam bensin lebih disebabkan oleh keyakinan bahwa tingkat sensitivitas timbal (Pb) tinggi dalam menaikkan angka oktan. Setiap 0,1 gram timbal (Pb) perliter bensin, menurut ahli tersebut mampu menaikkan angka oktan 1,5 sampai 2 satuan. Selain itu, harga timbal (Pb) relatif murah untuk meningkatkan satu oktan dibandingkan dengan senyawa lainnya (Santi, 2001).

Hasil pembakaran dari bahan tambahan (*aditive*) timbal (Pb) pada bahan bakar kendaraan bermotor menghasilkan emisi timbal (Pb) in organik. Logam berat timbal (Pb) yang bercampur dengan bahan bakar tersebut akan bercampur dengan oli dan melalui proses di dalam mesin maka logam berat timbal (Pb) akan keluar dari knalpot bersama dengan gas buang lainnya (Sudarmaji, dkk, 2006).

Menurut Soetarto (2008), semua organisme selalu membutuhkan air untuk kelangsungan hidupnya. Hal ini disebabkan semua reaksi biologis yang berlangsung di dalam tubuh makhluk hidup berlangsung dalam medium air. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa tidak mungkin ada kehidupan tanpa adanya air. Tetapi sering sekali terjadi pengotoran dan pencemaran air dengan kotorankotoran dan sampah. Oleh karena itu air dapat menjadi sumber atau perantara berbagai penyakit. Berdasarkan keputusan Menteri Negara KLH Kep.03/Men-KLH/2010 tentang penetapan baku mutu lingkungan keberadaan logam Pb dalam lingkungan diharapkan nihil, sedangkan batas minimum yang diperbolehkan adalah 2 ppm atau 2 mg/L. Untuk batasan Pb yang diperbolehkan di perairan pelabuhan adalah 0,05 pPm serta penetapan dari Direktorat Jenderal Pengawasan Obat dan Makanan (POM) nomor 03725/B/SK/VII/89 membatasi kandungan logam berat Pb pada sumber daya ikan dan olahnnya adalah 2 mg/L atau 2 ppm, oleh karena itu kandungan ion logam berat Pb (II) dalam air limbah yang melewati ambang batas harus diminimalkan karena dapat berdampak bagi kesehatan manusia. Dalam pencegahan guna menanggulangi terjadinya pencemaran logam berat timbal telah dikembangkan beberapa metode yang dapat menanggulangi hal tersebut salah satunya adalah adsorpsi dengan media karbon aktif atas dasar itu peneliti melakukan pemanfaatan pelepah kelapa sawit sebagai karbon aktif dengan menggunakan aktivator H₃PO₄. Diharapkan karbon aktif dari pelepah kelapa sawit dengan aktivator H₃PO₄ tersebut dapat memberikan kapasitas adsorpsi yang besar terhadap penyisihan logam Pb (II).

2.6.3 Proses Adsorpsi Ion Logam Pb Oleh Karbon Aktif

Adsorpsi adalah pengikatan molekul atau partikel ke sebuah permukaan zat padat. Peristiwa adsorpsi terjadi karena permukaan adsorben mengalami ketidakseimbangan gaya, akibatnya permukaan adsorben tersebut mudah menarik zat lain, sehingga kesetimbangan gaya tercapai. Daya adsorpsi karbon aktif disebabkan karena karbon aktif mempunyai pori-pori dalam jumlah besar dan adsorpsi terjadi karena adanya perbedaan energi potensial antara permukaan karbon aktif dan zat yang teradsorpsi.

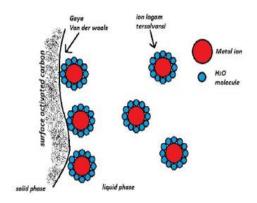
Karbon aktif yang digunakan sebagai adsorben dapat mengadsorpsi logam Pb (II) dikarenakan karbon aktif tersebut merupakan karbon amorf yang pada pembentukannya (pada saat pirolisis) atom karbon yang dihasilkan terikat membentuk struktur segi enam dengan atom-atom karbon terletak pada setiap sudutnya. Ketidaksempurnaan penataan antar lapisan maupun cincin segi enam yang dimiliki, mengakibatkan ruang-ruang dalam struktur karbon aktif yang menyebabkan adsorbat masuk ke dalam struktur arang berpori.

Mekanisme dalam peristiwa adsoprsi adalah molekul adsorbat berdifusi melalui lapisan batas ke permukaan luar adsorben, sebagian ada yang teradsorpsi dipermukaan luar dan sebagian besar berdifusi lanjut ke dalam pori-pori adsorben. Apabila kapasitas adsorpsi masih besar maka sebagian besar akan teradsoprsi di permukaan.

Proses adsorpsi pada adsorbat terjadi karena gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben yang melibatkan gaya Van Der Waals dan ikatan hidrogen (Atkins,1999). Sehingga, molekul asing akan berusaha untuk memenuhi ketidakseimbangan ini bisa tertarik ke permukaan karbon aktif.

Adsorbat (ion logam) membentuk lapisan tunggal (monolayer) pada permukaan adsorben. Ion logam berdifusi menuju pori-pori karbon aktif karena adanya perbedaan konsentrasi adsorbat yang terdapat pada larutan dengan pori-pori karbon aktif.

Eva Herlita (2012) menjelaskan proses adsorpsi yang terjadi antara karbon aktif dan logam Pb diawali oleh difusi adsorbat ke adsorben. Pada saat ion logam yang tersolvansi menempel pada permukaan karbon aktif (Gambar 15), maka akan terjadi ikatan dipol-dipol induksian. Ikatan dipol-dipol induksian merupakan ikatan yang terjadi antara molekul non polar dengan molekul polar. Struktur dari karbon aktif sebagian besar terdiri atas cincin aromatis (gugus non polar) dan logam Pb yang bersifat polar sehingga keduanya terjadi interaksi melalui dipol induksian. Selain itu muatan positif pada logam Pb mengalami gaya tarik elektrostatik dengan muatan negatif pada permukaan karbon aktif. Interaksi antara ion positif logam Pb dengan polimer karbon aktif pada karbon aktif bersifat non polar. Ion positif timbal menginduksi polimer karbon aktif tersebut dan menyebabkan terjadinya dipol sesaat pada polimer karbon yang mengakibatkan gaya tarik-menarik antara muatan positif timbal dengan polimer karbon. Pada saat dipol induksian terbentuk, muatan positif timbal akan menarik elektron dari gugus non polar tersebut. Berdasarkan interaksi tersebut yang mana antara logam timbal dan karbon aktif terjadi karena adanya dipol induksian sesaat dengan ikatan yang tidak terlalu kuat dengan energi ikat yang rendah menyebabkan reaksi yang terjadi bersifat reversible, sehingga jenis adsorpsinya adalah adsorpsi fisika.



Sumber: Nidya Alverina B.R.S, dkk, 2014

Gambar 15. Ikatan Permukaan Karbon Aktif dengan Ion Logam