

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karbon Aktif



Gambar 2.1 Karbon Aktif

Sumber: Radedave, 2006

Karbon aktif atau sering juga disebut sebagai arang aktif, adalah suatu jenis karbon yang memiliki luas permukaan sangat besar. Arang merupakan suatu padatan berpori yang mengandung 85-95% karbon, dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon dengan pemanasan pada suhu tinggi. Ketika pemanasan berlangsung, diusahakan agar tidak terjadi kebocoran udara di dalam ruangan pemanasan sehingga bahan yang mengandung karbon tersebut hanya terkarbonisasi dan tidak teroksidasi. Arang selain digunakan sebagai bahan bakar, juga dapat digunakan sebagai adsorben (penyerap).

Karbon aktif secara luas digunakan sebagai adsorben karena karbon aktif merupakan material yang unik yaitu berisi dengan rongga-rongga (kosong, pori, spaces) yang berukuran molekul. Hal ini dapat dikatakan bahwa walaupun densitas elektronnya nol, pori-porinya memiliki gaya van der Waals yang kuat dan sangat mendukung pada proses adsorpsi. Pori-pori karbon aktif mempunyai bentuk dan ukuran yang bervariasi dan tidak teratur. Ukuran pori karbon dibagi ke dalam tiga kategori yaitu mikropori < 2 nm, mesopori 2-50 nm, dan makropori > 50 nm (Marsh 2006). Ukuran pori ini dapat menentukan bagaimana adsorpsi terjadi sehingga dapat menangkap atau menjerap partikel-partikel sangat halus (molekul). Semakin banyak zat-zat yang diadsorpsi maka pori-pori ini pada akhirnya akan jenuh sehingga karbon aktif tidak akan berfungsi lagi.

Karbon aktif yang telah jenuh dapat direaktivasi kembali, meskipun demikian tidak jarang yang disarankan untuk sekali pakai. Oleh karena itu, agar karbon aktif mempunyai keterulangan yang tinggi, para peneliti memodifikasi karbon aktif baik

secara fisik atau kimia. Lu et al. (2014) melakukan modifikasi karbon aktif secara fisik dan kimiawi yang menghasilkan distribusi ukuran dari karbon aktif berubah setelah proses modifikasi. Karbon aktif yang telah dimodifikasi mempunyai luas permukaan, volume mikropori dan mesopori yang lebih tinggi dibandingkan karbon aktif yang belum dimodifikasi.

Menurut SII No.0258 -79, karbon aktif yang baik mempunyai persyaratan seperti yang tercantum pada tabel berikut ini:

Tabel 2.1 Spesifikasi Karbon Aktif

Standar Industri Indonesia (SII No.0258-79) Syarat Mutu Arang Aktif

Uraian	Satuan	Persyaratan	
		Butiran	Serbuk
Bagian yang hilang pada pemanasan 950	%	Maks 15	Maks 25
Air	%	Maks 4,4	Maks 15
Abu	%	Maks 2,5	Maks 10
Daya serap terhadap I ₂	Mg/g	Min 750	Min 750
Karbon aktif murni	%	Min 80	Min 65
Daya serap terhadap benzene	%	Min 25	-
Daya serap terhadap methylene blue	Mg/g	Min 60	Min 120
Kerapatan jenis curah	-	0,45-0,55	0,30-0,35
Lolos ukuran mesh 325	%	-	Min 90
Jarak mesh	%	90	-
Kekerasan	%	80	-

Sumber: Standar Industri Indonesia, Mutu dan Cara Uji Karbon Aktif

2.1.1 Kegunaan Karbon Aktif

Umumnya karbon aktif atau arang aktif memiliki fungsi sebagai berikut:

1. Sebagai filter untuk menjernihkan air.
2. Sebagai adsorben pemurnian gas.
3. Sebagai filter industri minuman.
4. Sebagai pemucat atau penghilang warna kuning pada gula pasir.

5. Untuk mengolah limbah B3 (Bahan Beracun Berbahaya).
6. Sebagai penyegar/ pembersih udara ruangan dari kandungan uap air.

2.1.2 Arang Tempurung Kelapa

Kelapa merupakan salah satu komoditas perkebunan yang memiliki peran penting dalam menyumbang perolehan devisa ekspor nasional. Komoditas ini secara dominan dihasilkan dari perkebunan rakyat. Areal pertanaman kelapa diperkirakan seluas 3.198.384 ha. Dari luas areal tersebut 98% merupakan perkebunan rakyat yang melibatkan kurang lebih 3 juta kepala keluarga petani (Akuba, 1990).

Tempurung kelapa kebanyakan hanya dianggap sebagai limbah industri pengolahan kelapa, ketersediaannya yang melimpah dianggap masalah lingkungan, namun renewable, dan murah. Padahal arang tempurung kelapa ini masih dapat diolah lagi menjadi produk yang mempunyai nilai ekonomis tinggi yaitu sebagai karbon aktif atau arang aktif (Dhidan dkk, 2012).

Di daerah penghasil kelapa seperti Sulawesi Utara, karbon aktif dibuat dari tempurung kelapa dan telah menjadi salah satu produk ekspor andalan daerah ini. Meskipun karbon aktif telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri namun penelitian yang mengevaluasi penggunaan karbon aktif tempurung kelapa untuk menghilangkan senyawa organik volatil dari lingkungan ruangan tertutup masih jarang dilakukan. Gaikwad (2004) bahkan menyebut karbon aktif tempurung kelapa sebagai suatu adsorben non-konvensional. Penelitian-penelitian seperti ini akan memberi nilai tambah bagi produk karbon aktif dari tempurung kelapa.

Pada umumnya pembuatan arang aktif dari tempurung kelapa dimulai dengan pirolisis tempurung kelapa untuk menghasilkan arang, proses selanjutnya adalah pembuatan arang aktif dapat dilakukan secara kimiawi maupun fisika. Secara kimiawi, aktivasi arang tempurung kelapa dengan perendaman bahan kimia seperti ZnCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 , NaOH , H_2SO_4 , KOH dan lain-lainnya (Jamilatun, 2015).

Tempurung kelapa yang memiliki kualitas yang baik yaitu tempurung kelapa tua dan kering yang ditunjukkan dengan warna yang gelap kecoklatan. Tempurung kelapa dikategorikan sebagai kayu keras tapi memiliki kadar lignin yang cukup tinggi dan kadar selulosa yang lebih rendah dengan kadar air sekitar 6-9%. Secara

kimia tempurung kelapa memiliki komposisi yang tersusun atas lignin 36,51%, selulosa 33,61% dan hemiselulosa 19,27% (Maryono dkk, 2013). Menurut Hoque, karbon aktif dari tempurung kelapa, memiliki beberapa kelebihan daripada bahan lain, yaitu tingkat kekerasan yang tinggi sehingga mempermudah karakteristik penanganannya, luas permukaannya di atas 1500 m²/g, daya serapnya tinggi, abunya sedikit, dan kemurniannya tinggi.

2.1.3 Aktivasi Secara Fisika

Pada umumnya aktivasi dengan secara fisika menggunakan oksidator lemah, misalnya uap air, gas CO₂, N₂, dan O₂. Pada proses ini tidak terjadi oksidasi terhadap atom-atom karbon yang tersusun pada arang tetapi oksidator tersebut hanya mengoksidasi komponen yang menutupi permukaan dari pori-pori arang. Prinsip pada proses aktivasi ini ialah dengan mengalir gas ringan seperti uap air, karbon dioksida, atau udara ke dalam silinder tertutup yang berisi arang lalu dipanaskan dengan menggunakan suhu sekitar 800-1000°C. Akan tetapi pemanasan pada suhu diatas 1000°C dapat menyebabkan kerusakan struktur kisi heksagonal dari arang tersebut (Manocha, 2003 dalam Lempang, 2014).

Berikut merupakan struktur karbon aktif sebelum dan sesudah aktivasi:



Gambar 2.2 Struktur Karbon Aktif Sebelum dan Sesudah Aktivasi

Sumber: Atmayuda, 2007

Arang aktif memiliki beberapa kegunaan yaitu sebagai berikut:

- a. Berfungsi sebagai filter.
- b. Dapat mengurangi zat beracun.
- c. Dapat menyerap emisi gas formaldehida dari formalin.
- d. Dapat menetralkan dari keracunan.
- e. Digunakan sebagai pengawet bahan pangan.

- f. Dapat dibuat menjadi sabun, cat tembok dan pakan ternak.

2.2 Silika



Gambar 2.3 Pasir Silika

Sumber: LhcheM, 2012

Silika adalah senyawa kimia dengan rumus molekul SiO_2 (silicon dioxida) yang dapat diperoleh dari silika mineral, nabati dan sintesis kristal. Silika mineral adalah senyawa yang banyak ditemui dalam bahan tambang/galian yang berupa mineral seperti pasir kuarsa, granit, dan feldspar yang mengandung kristal-kristal silika (SiO_2) (Bragmann and Goncalves, 2006; Della et al, 2002). Di alam, silika sulit didapatkan sebagai unsur dengan kemurnian tinggi, karena memiliki afinitas tinggi terhadap oksida dan atom lain dengan elektronegativitas tinggi. Secara kimia, ikatan antara oksigen dengan silikon bersifat 50% kovalen dan 50% ionik, sehingga membentuk ikatan yang kuat (White, 2005).

Selain terbentuk secara alami, silika dengan struktur kristal tridimit dapat diperoleh dengan cara memanaskan pasir kuarsa pada suhu 870°C dan bila pemanasan dilakukan pada suhu 1470°C dapat diperoleh silika dengan struktur kristobalit (Cotton and Wilkinson, 1989). Silika juga terbentuk dari hasil pelapukan batuan yang mengandung mineral utama, seperti kuarsa dan feldspar, yang berwujud bubuk putih. Silika merupakan senyawa yang tidak reaktif dan hanya dapat dilarutkan dalam asam kuat, contohnya dengan menggunakan asam klorida (HCl). Silika mempunyai tiga bentuk kristal yaitu quartz, kristobalit dan tridimit (Hadi, dkk., 2011).

Silika memiliki sifat non konduktor, memiliki ketahanan terhadap oksidasi dan degegrasi termal yang baik (Hidayati et al., 2009). Silika memiliki tiga

bentuk kristal utama yaitu kristobalit, tridimit, dan kuarsa seperti diperlihatkan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Bentuk Kristal Utama Silika

Bentuk	Rentang Stabilitas (°C)	Modifikasi	Kerapatan (kgm⁻³)
Kristobalit	1470 – 1723	β-(kubik)	2210
		α-(tetragonal)	2330
Tridmit	870 – 1470	γ-(?)	-
		β-(heksagonal)	2300
		α-(ortorombik)	2270
Kuarsa	<870	β-(heksagonal)	2600
		α-(trigonal)	2650

Sumber: Smallman and Bishop, 2000

2.2.1 Silika Amorf

Silika kristalin maupun non kristalin (amorf) banyak ditemukan di alam seperti di tanah, batu batuan, dan pasir. Kedua bentuk silika ini banyak dimanfaatkan dalam industri kaca, bangunan, dan elektronik. Akan tetapi karena silika kristalin bersifat karsinogenik bagi manusia maka penggunaannya sangat dibatasi. Oleh karena itu, silika non kristalin lebih aman dan banyak digunakan dalam industri. Kirk and Othmer (1984) menyatakan bahwa silika amorf telah diklasifikasi sebagai material tidak beracun. Tidak seperti silika kristalin, silika amorf tidak menyebabkan silikosis bahkan bagi para pekerja yang telah terpapar lama oleh silika amorf. Akan tetapi silika amorf yang terhirup selama 12 hingga 18 bulan dengan kadar 6,9-9,9 mg/m³ dapat menyebabkan gangguan pada alat pernapasan. Silika non kristalin atau amorf memiliki susunan atom dan molekul berbentuk pola acak dan tidak beraturan. Akibat pola acak dan tidak beraturan tersebut, silika amorf memiliki struktur sferikal yang rumit. Struktur rumit tersebut menyebabkan luas area permukaan yang tinggi, biasanya diatas 3 m²/g (Kirk and Othmer, 1984). Silika amorf dalam berbagai kondisi dianggap lebih reaktif dibanding silika kristalin. Tingkat kereaktifan dari silika amorf disebabkan karena adanya gugus hidroksil (silanol) yang didapat setelah pemanasan mencapai temperatur 400°C. Gugus silanol (Si-OH) ini dapat ditemukan di atas permukaan dari sampel silika yang menyebabkan terbentuknya daerah yang reaktif (Kirk and Othmer, 1984). Karakteristik silika amorf diperlihatkan dalam Tabel 2.3

Tabel 2.3 Karakteristik Silika Amorf

Nama lain	Silikon Dioksida
Rumus Molekul	SiO ₂
Berat Jenis (g/cm ³)	2,6
Bentuk	Padat
Daya larut dalam air	Tidak larut
Titik cair (°C)	1610
Titik didih (°C)	2230
Kekerasan (Kg/mm ²)	650
Kekuatan tekuk (Mpa)	70
Kekuatan tarik (Mpa)	110
Modulus elastisitas (Gpa)	73 – 75
Resistivitas (m)	>10 ¹⁴
Koordinasi geometri	Tetrahedral
Struktur kristal	Kristobalit, Tridimit, Kuarsa

Sumber: Surdia dkk, 2000

2.3 Komposit

Komposit merupakan kata sifat yang berarti susunan atau gabungan. Komposit ialah kombinasi antara dua material atau lebih yang berbeda sifat dimana material yang satu berfungsi sebagai komponen matriks (bahan pengikat) sedangkan material satu berfungsi sebagai komponen filler (bahan pengisi) (Chung, 2010).

Keunggulan dari material komposit adalah penggabungan unsur-unsur yang unggul dari masing-masing unsur pembentuknya. Sifat material hasil penggabungan ini diharapkan dapat melengkapi kelemahan yang ada pada material penyusunnya (Mardiyanto, 2009).

2.3.1 Nanokomposit

Nanokomposit adalah struktur padat dengan dimensi berskala nanometer yang pada jarak antara bentuk penyusun struktur material yang berbeda. Bahan nanokomposit biasanya terdiri dari padatan anorganik yang mengandung komponen zat organik atau sebaliknya. Nanokomposit dapat digunakan sebagai media berpori, koloid, gel maupun kopolimer (Ajayan, 2014).

Nanokomposit dibuat dengan menyisipkan nanopartikel (nanofiller) ke dalam sebuah material makroskopik (matriks). Filler merupakan bahan pengisi untuk

meningkatkan sifat mekanik komposit yang mendapatkan ukuran skala hingga skala nanometer, biasanya berupa serat maupun serbuk.

2.3.2 Faktor-Faktor yang Menentukan Sifat Komposit

a. Material Penyusun

Sifat dari komposit merupakan gabungan dari sifat-sifat komponen material penyusunnya, sehingga sifat-sifat yang dimiliki oleh material penyusun memegang peranan penting dan sangat besar pengaruhnya dalam menentukan sifat komposit.

b. Bentuk atau Susunan Struktur Komponen

Bentuk atau karakteristik struktur dan geometri komponen juga memberikan pengaruh yang besar bagi sifat komponen. Hal ini terjadi karena bentuk dan ukuran setiap komponen penyusun, struktur dan distribusinya berbeda.

c. Hubungan Antar Komponen

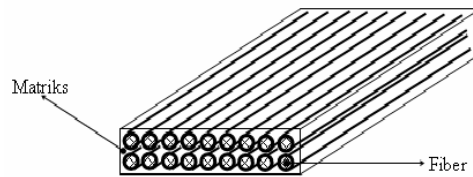
Komposit merupakan campuran atau kombinasi bahan –bahan yang berbeda, baik dalam hal sifat bahan maupun bentuk bahan, maka sifat kombinasi yang diperoleh pasti akan berbeda. Prinsip yang mendasari perancangan, pengembangan dan penggunaan dari komposit adalah pemakaian komponen yang sesuai dengan aplikasinya.

2.3.3 Klasifikasi Komposit

Komposit dapat diklasifikasikan kedalam tiga kelompok besar yaitu:

a. *Fibrous Composite Material* (Komposit Serat)

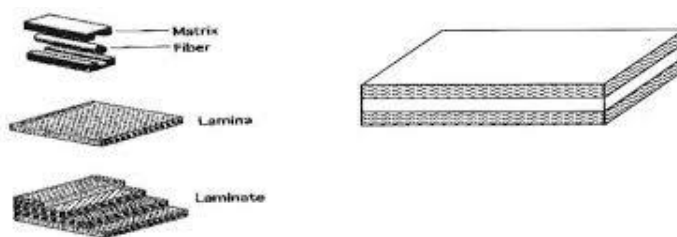
Komposit serat merupakan komposit yang terdiri dari fiber di dalam matrik. Klasifikasi serat dibagi menjadi 2, antara lain: serat alam (serat pisang, sabut, rami, atau hemp, kenaf, flax, jute, dsb) dan serat kimia atau serat buatan (serat karbon, gelas, rayon, nilon, dsb). Secara alami serat yang panjang mempunyai kekakuan yang lebih tinggi dibandingkan dengan serat yang berbentuk curah (bulk).



Gambar 2.4 Komposit Serat

b. *Laminate Composites* (Komposit Lapis)

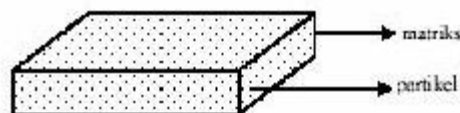
Komposit lapis merupakan komposit yang terdiri dari bermacam-macam lapisan material dalam satu matrik.



Gambar 2.5 Komposit Lapis

c. *Particulate Composites* (Komposit Partikel)

Partikel komposit merupakan komposit yang menggunakan partikel / serbuk sebagai penguatnya dan terdistribusi secara merata dalam matriksnya.



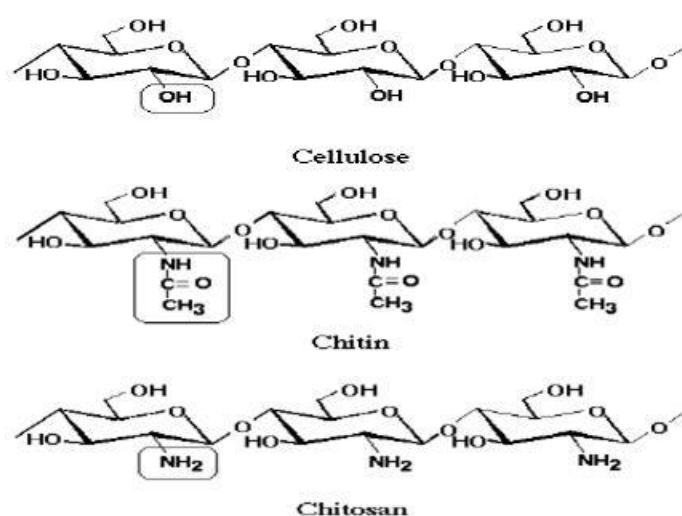
Gambar 2.6 Komposit Partikel

Komposit dapat diartikan sebagai dua macam atau lebih dari suatu material yang digabungkan dalam skala makroskopis atau dapat dilihat langsung secara kasat mata sehingga menjadi suatu material baru yang lebih bermanfaat. Komposit terdiri dari 2 bagian utama yaitu:

- Matriks merupakan perekat atau pengikat dan pelindung *filler* (pengisi) dari kerusakan eksternal. Matriks yang sering digunakan yaitu *carbon*, *glass* dan *kevlar*.
- Filler* (pengisi) merupakan penguat dari matriks itu. *Filler* yang sering digunakan yaitu *carbon*, *glass*, *aramid* dan *kevlar*

2.4 Kitosan

Kitosan dihasilkan dari kitin yang mempunyai struktur kimia yang sama pula dengan kitin, terdiri dari rantai molekul yang panjang dan berat molekul yang tinggi. Kitosan dapat dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi yaitu dengan cara mereaksikan menggunakan alkali berkonsentrasi tinggi dengan waktu yang relatif lama dan suhu yang tinggi. Kitosan merupakan biopolimer yang memiliki keunikan karakteristik kation dan bermuatan positif, sedangkan didalam larutan alkali kitosan akan mengendap (Pratiwi, 2014). Kitin merupakan polisakarida terbesar kedua setelah selulosa yang mempunyai rumus kimia poli(2-asetamido-2-deoksi- β -(1-4)-D-glukopiranos) dengan ikatan β -glikosidik (1,4) yang menghubungkan antar unit ulangnya. Struktur kimia kitin mirip dengan selulosa, hanya dibedakan oleh gugus yang terikat pada atom C kedua. Jika pada selulosa gugus yang terikat pada atom C kedua adalah OH, maka pada kitin yang terikat adalah gugus asetamida (Muzzarelli, 1985). Perbedaan struktur kimia dari selulosa, kitin dan kitosan dapat dilihat pada Gambar 2.6



Gambar 2.7 Struktur Kimia Selulosa, Kitin dan Kitosan

Sumber: Toharisman, 2007

Kitosan merupakan polimer rantai panjang yang disusun oleh monomer-monomer glukosamin (2-amino-2-deoksi-D-glukosa). Biopolimer ini disusun oleh dua jenis amino yaitu glukosamin (2-amino-2-deoksi-D-glukosa, 70-80%) dan N-asetilglukosamin (2-asetamino-2-deoksi-D-glukosa, 20-30%) (Goosen, 1997).

Kitosan telah digunakan secara luas dalam bidang medis terutama sebagai biopolimer yang biasanya digabungkan dengan material pengganti tulang dan gigi karena bersifat *biocompatible*, *biodegradable*, *bioresorbable* dan non-toksik (Nather *et al*, 2005). Kitosan juga bersifat *osteoconduktive*, bioaktif, dapat meningkatkan persembuhan luka dan mempunyai sifat antimikroba yang membuatnya menarik untuk digunakan sebagai pelapis bioaktif dalam meningkatkan *osseointegrasi* dari implan tulang. Kitosan biasanya digabungkan dengan senyawa kalsium fosfat seperti HAp untuk dibentuk menjadi pelet berpori yang menyediakan jaringan untuk migrasi sel sehingga memungkinkan terjadinya pertumbuhan jaringan (Zhao *et al*, 2002).

Pemanfaatan kitosan dalam bidang adsorben banyak diaplikasikan sebagai atom penjerap ion logam berat dalam pengolahan air, pengawet, aditif makanan, pewarna, pigmen dalam rekayasa limbah, imobilisasi enzim, dan anti kolesterol.

Pemanfaatan dari kitosan dalam bidang ilmu pengetahuan sebagai studi kinetika yang terjadi dalam proses pembuatan kitosan melalui reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan.

Mutu kitosan yang diperdagangkan secara komersial tergantung pada penggunaannya, misalnya pada penanganan limbah diperlukan kitosan dengan kemurnian yang rendah, sedangkan jika untuk obat-obatan diperlukan kitosan dengan kemurnian yang tinggi. Mutu kitosan tersebut dipengaruhi oleh beberapa parameter yaitu kadar air, kadar abu, derajat deasetilasi (Bastman 1989 diacu dalam Subtijah *et al*, 1992). Karakteristik kitosan berdasarkan standar mutu yang ditetapkan *ProtanLaboratories* dapat dilihat pada Tabel 2.4

Tabel 2.4 Spesifikasi Kitosan

Jenis Organisme	Kandungan Kitosan
Ukuran partikel	Serbuk sampai bubuk
Kadar air	$\leq 10\%$
Kadar abu	$\leq 2\%$
Warna larutan	Jernih
Derajat deaetilasi	$\geq 70\%$
Viskositas (cPs)	< 200
Rendah	< 200
Medium	200-799
Tinggi	800-2000
Sangat tinggi	> 2000

Sumber: *Protan Laboratories*, 1992

Kitosan berbentuk spesifik dan mengandung gugus amino dalam rantai panjangnya. Kitosan adalah polisakarida yang unik, karena polimer ini mempunyai gugus amin bermuatan positif, sedangkan polisakarida lain umumnya bersifat netral atau bermuatan negatif (Angka dan Suhartono, 2000). Grup amin kitosan dapat berinteraksi dengan muatan negatif suatu molekul seperti protein dan polimer yang lain (Goosen, 1997).

Sifat yang penting dari kitosan adalah *biokompatibel*, *biodegradabel*, *biofungsional* dan tidak toksik. Berdasarkan sifat tersebut kitosan banyak digunakan di bidang kesehatan dan obat seperti untuk bahan pelepas obat dan sebagai *growth factor* pada pelapis obat. Kitosan dapat digabungkan dengan hidroksiapatit sehingga memiliki dual fungsi yaitu kitosan yang bersifat *osteoinduktif* karena mengandung *growth factor* dan hidroksiapatit yang bersifat *osteokonduktif* yang menyediakan pertumbuhan bagi sel osteoblast sehingga penambahan kitosan dapat memperbaiki sifat mekanik dan kekuatan dari hidroksiapatit (Feng *et al*, 2010). Sebagai *growth factor*, kitosan dapat mempercepat pembentukan tulang baru karena strukturnya sama dengan *glycosamino glycans* dan *hyaluronic acid* yang terdapat pada *kartilago* (Suh *et al* 2000; Seo *et al* 2004; Di *et al* 2005).

Kitosan yang memiliki struktur mirip dengan selulosa merupakan biopolimer yang dapat meningkatkan rasio penyembuhan luka, mendukung pertumbuhan sel dan memberikan hasil yang baik dalam aplikasi pada bidang rekayasa jaringan.

Kitosan juga menunjukkan sifat bakterostatik dan fungistatik yang mencegah infeksi (Aprilia, 2008).

2.4.1 Karakteristik Kitosan

Karakteristik dari kitosan diantaranya struktur yang tidak teratur, bentuknya kristalin atau semikristalin. Selain itu dapat juga berbentuk padatan amorf berwarna putih dengan struktur kristal tetap dari bentuk awal kitin murni. Kitosan mempunyai rantai yang lebih pendek daripada rantai kitin. Kelarutan kitosan dalam larutan asam serta viskositas larutannya tergantung dari derajat deasetilasi dan derajat degradasi polimer.

Kitosan kering tidak mempunyai titik lebur. Bila disimpan dalam jangka waktu yang relatif lama pada suhu sekitar 100°F maka sifat keseluruhannya dan viskositasnya akan berubah. Bila kitosan disimpan lamadalam keadaan terbuka maka akan terjadi dekomposisi warna menjadi kekuningan dan viskositasnya menjadi berkurang.

Kitosan tidak larut dalam air namun larut dalam asam, memiliki viscositas cukup tinggi ketika dilarutkan, sebagian besar reaksi karakteristik kitosan merupakan reaksi karakteristik kitin. Adapun berbagai solvent yang digunakan umumnya tidak beracun untuk aplikasi dalam bidang makanan. Solvent yang digunakan untuk melarutkan kitosan adalah asam format/air, asam asetat/air, asam laktat/air dan asam glutamate/air.

Pada proses deasetilasi kitin akan menghilangkan gugus asetil dan menyisakan gugus amino yang bermuatan positif jika berada pada kondisi asam (bersifat kationik) dan sangat menentukan sifat fungsional dari kitosan (Shahidi *et al*, 1999).

2.4.2 Manfaat Kitosan

Selain pemanfaatan kitosan dalam bidang medis dewasa ini kitosan sudah dapat diaplikasikan dalam bidang lingkungan. Dengan aplikasi terbaru tersebut kitosan telah membawa keuntungan yang sangat signifikan. Salah satu pemanfaatan kitosan dalam bidang lingkungan tersebut adalah sebagai adsorben atau atom penjerap logam berat, seperti timbal (Pb), krom (Cr) dan raksa (Hg) yang terdapat pada air yang tercemar (Sri *et al*, 2013).

Beberapa metode dalam mengelola limbah cair yang mengandung pencemaran logam adalah dengan perlakuan melalui pengendapan, koagulasi atau flokulasi, filtrasi, proses membran, pertukaran ion, proses biologi dan reaksi-reaksi kimia. Dalam penerapannya setiap metode memiliki keunggulan dan keterbatasan masing-masing dari aspek teknis, ekonomis dan dampak ikutannya (Alimuniar, 1998).

Kitosan telah digunakan secara meluas sebagai penukar kation dengan cara pengompleksan pada perawatan air atau limbah. Kitosan dikenal juga sebagai penghelat logam-logam beracun. Serbuk atau larutan kitosan dapat menghilangkan atau mengurangi logam atau ion logam yang terdapat dalam air sungai, air laut dan air limbah (Muzarelli, 1985).

Kitosan merupakan biopolimer alam yang bersifat polielektrolit kationik yang berpotensi tinggi untuk penyerapan logam dengan mudah terbiodegradasi serta tidak beracun. Muzarelli (1977) melaporkan bahwa kitosan sudah pernah digunakan untuk menyerap logam-logam seperti tembaga (Cu), timbal (Pb), besi (Fe), nikel (Ni) dan semua logam tersebut didapati mudah terserap dengan baik.

Menurut beberapa peneliti seperti Hutahean (2001) menggunakan kitosan sebagai adsorben logam seng (Zn) dan krom (Cr) dan didapati telah berhasil menurunkan kadar logam tersebut. Amelia (1991) melaporkan larutan kitosan yang dibuatnya mampu menurunkan kadar logam Cu pada limbah cair industri pelapisan logam sebesar 60%.

2.5 Adsorbsi

Adsorbsi adalah peristiwa penyerapan atau pengayaan (enrichment) bahan dari suatu komponen campuran gas/cair di daerah antar fasa dimana bahan yang akan dipisahkan ditarik oleh permukaan zat padat. Bahan penyerap berupa zat padat, penyerap hanya dipermukaan zat penyerap. Pada peristiwa adsorbsi, komponen akan berada di daerah antar muka, tetapi tidak masuk ke dalam fase. Komponen yang terserap disebut adsorbat (adsorbate), sedangkan daerah tempat terjadinya penyerapan disebut adsorben (substrate). Ada dua jenis adsorbsi berdasarkan penyerapannya, yaitu: (kipling, 1965)

1. Adsorbsi fisika

Adsorpsi jenis ini bersifat reversible, berlangsung secara cepat dengan penyerapan kalor kecil, interaksi dianggap hanya menghasilkan gaya van der Waals dan terjadi pada semua proses adsorpsi serta berlangsung pada temperatur rendah. Reaksi kesetimbangan dinamis dapat terjadi bila reaksi yang terjadi merupakan reaksi bolak-balik. Reaksi ditulis dengan dua anak panah yang berlawanan. Reaksi berlangsung dari dua arah, yaitu dari kiri ke kanan dan dari kanan ke kiri, zat hasil reaksi dapat dikembalikan seperti zat mula-mula. Reaksi tidak pernah berhenti karena komponen zat tidak pernah habis.

Contoh:

Adsorpsi oleh karbon aktif. Aktivasi karbon aktif pada temperatur yang tinggi akan menghasilkan struktur berpori dan luas permukaan adsorpsi yang besar. Semakin besar luas permukaan, maka semakin banyak substansi terlarut yang melekat pada permukaan media adsorpsi.

2. Adsorpsi kimia

Terjadi dalam bentuk reaksi kimia, membutuhkan energi aktivasi. Kalor penyerapan tinggi karena reaksi-reaksi yang membentuk reaksi kimia. Waktu penyerapan lebih lama dari adsorpsi fisika dan sulit diregenerasi. Pada peristiwa reaksi satu arah, zat-zat hasil reaksi tidak dapat bereaksi kembali membentuk zat pereaksi. Reaksi berlangsung satu arah dari kiri ke kanan. Zat hasil reaksi tidak dapat dikembalikan seperti zat mula-mula. Reaksi baru berhenti apabila salah satu atau semua reaktan habis.

Hubungan antara banyak zat yang teradsorpsi per satuan luas atau per satuan berat adsorben dengan konsentrasi zat terlarut di temperatur tertentu dinamakan dengan isoterm adsorpsi. Pada umumnya terdapat 3 jenis isoterm adsorpsi yaitu:

a. Isoterm Adsorpsi Langmuir

Secara terminologi adsorpsi pertama kali dikenalkan oleh Kayser pada tahun 1853-1940, namun penemu teori adsorpsi ini adalah Irving Langmuir (1881-1957), Nobel laureate in Chemistry 1932. Pada dasarnya isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu:

- (1) Adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal.
- (2) Panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan.

(3) Semua situs dan permukaannya.

Dalam bentuk secara umum, persamaan isoterm langmuir sebagai berikut (Siswoyo,2014):

$$\frac{C_e}{q_e} = q_e + \frac{1}{K_L - q_m} \dots\dots\dots (2.1)$$

Dimana : C_e = konsentrasi equilibrium (mg/l)
 Q_e = adsorbat yang terserap pada saat equilibrium (mg/g)
 K_L = konstanta Langmuir (l/mg)
 Q_m = kapasitas adsorpsi

Pada grafik isoterm langmuir dengan $1/Q_e$ sebagai sumbu y dan $1/C_e$ sebagai sumbu x akan diperoleh persamaan garis $y=bx + a$ yang akan menentukan nilai Q_m dan K_L , dimana Q_m adalah $1/a$ sedangkan K_L adalah nilai b.

b. Isoterm Adsorpsi Freundlich

Isoterm freundlich merupakan adsorpsi jenis fisika dimana adsorpsi terjadi pada beberapa lapis dan ikatannya tidak kuat. Isoterm freundlich juga mengasumsikan bahwa tempat adsorpsi bersifat heterogen. Untuk menyatakan isoterm freundlich diberikan persamaan sebagai berikut, (Sawyer dkk, 1994):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (2.2)$$

Dimana:

Q_e = jumlah adsorbat pada permukaan (mg/g)
 C_e = konsentrasi equilibrium (mg/l)
 K_f dan n = konstanta

Konstanta freundlich menunjukkan ikatan antara adsorbat dengan adsorben dan diperoleh dengan cara eksperimen. Untuk mendapatkan konstanta K_f dan $1/n$, maka perlu dilakukan linearisasi terhadap persamaan berikut:

$$\ln(Q_e) = \ln K_f + 1/n \ln C_e \dots\dots\dots (2.3)$$

Diperoleh $\ln Q_e$ sebagai sumbu y dan $\ln C$ sebagai sumbu x. Grafik u yang diperoleh adalah garis linear dengan *slope* = $1/n$ dan *intercept* = $\ln K_f$.

c. Isoterm Adsorpsi BET (*Brunauer Emmet Teller*)

Isoterm adsorpsi BET merupakan hasil kerja dari S. Brunaeur, P.H. Emmet, dan E. Teller. Teori ini menganggap bahwa adsorpsi juga dapat terjadi di atas lapisan adsorbat *monolayer*, sehingga isoterm BET dapat diaplikasikan untuk adsorpsi

multilayer. Pada pendekatan ini, perbandingan kekuatan ikatan pada permukaan adsorben dan lapisan adsorbat *monolayer* didefinisikan sebagai konstanta c . Lapisan adsorbat akan terbentuk sampai tekanan uapnya mendekati tekanan uap dari gas yang teradsorpsi. Isoterm adsorpsi BET dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x+cx)} \dots\dots\dots (2.4)$$

Keseimbangan antara fasa gas dan senyawa yang teradsorpsi dapat dibandingkan dengan kesetimbangan antara fasa gas dan cairan dari suatu senyawa. Dengan menggunakan analogi persamaan Clasiuss-Clapeyron, maka

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \dots\dots\dots (2.5)$$

Dimana ΔH_{ads} adalah entalpi adsorpsi. Sehingga dapat disimpulkan bahwa tekanan keseimbangan dari gas teradsorpsi bergantung pada permukaan dan entalpi adsorpsi.

2.5.1 Mekanisme Adsorpsi

Proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben akibat kimia dan fisika (Reynolds, 1982).

Proses adsorpsi tergantung pada sifat zat padat yang mengadsorpsi, sifat atom/molekul yang diserap, konsentrasi, temperatur dan lain-lain. Pada proses adsorpsi terbagi menjadi 4 tahap yaitu:

1. Transfer molekul-molekul zat terlarut yang teradsorpsi menuju lapisan film yang mengelilingi adsorben.
2. Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui lapisan film (film diffusion process).
3. Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui kapiler/pori dalam adsorben (pore diffusion process).
4. Adsorpsi zat terlarut yang teradsorpsi pada dinding pori atau permukaan adsorben (proses adsorpsi sebenarnya), (Reynolds, 1982).

Operasi dari proses adsorpsi dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu:

1. Proses adsorpsi dilakukan dalam suatu bak dengan sistem pengadukan, dimana penyerap yang biasanya berbentuk serbuk dibubuhkan, dicampur dan diaduk dengan air dalam suatu bangunan sehingga terjadi penolakan antara partikel penyerap dengan fluida.

2. Proses adsorpsi yang dijalankan dalam suatu bejana dengan sistem filtrasi, dimana bejana yang berisi media penjerap di alirkan air dengan model pengaliran gravitasi. Jenis media penyerap sering digunakan dalam bentuk bongkahan atau butiran/granular dan proses adsorpsi biasanya terjadi selama air berada di dalam media penyerap (Reynold, 1982).

2.5.2 Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi, yaitu:

1. Agitation (Pengadukan)

Tingkat adsorpsi dikontrol baik oleh difusi film maupun difusi pori, tergantung pada tingkat pengadukan pada sistem.

2. Karakteristik Adsorban

Ukuran partikel dan luas permukaan merupakan karakteristik penting karbon aktif sesuai dengan fungsinya sebagai adsorban. Ukuran partikel karbon mempengaruhi tingkat adsorpsi; tingkat adsorpsi naik dengan adanya penurunan ukuran partikel. Oleh karena itu adsorpsi menggunakan karbon PAC (Powdered Activated Carbon) lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan karbon GAC (Granular Activated Carbon).

3. Kelarutan Adsorbat

Senyawa terlarut memiliki gaya tarik-menarik yang kuat terhadap pelarutnya sehingga lebih sulit diadsorpsi dibandingkan senyawa tidak larut.

4. Ukuran Molekul Adsorbat

Tingkat adsorpsi pada aliphatic, aldehyde, atau alkohol biasanya naik diikuti dengan kenaikan ukuran molekul. Hal ini dapat dijelaskan dengan kenyataan bahwa gaya tarik antara karbon dan molekul akan semakin besar ketika ukuran molekul semakin mendekati ukuran pori karbon. Tingkat adsorpsi tertinggi terjadi jika pori adsorben cukup besar untuk dilewati oleh molekul.

5. pH

Asam organik lebih mudah teradsorpsi pada pH rendah, sedangkan adsorpsi basa organik efektif pada pH tinggi.

6. Temperatur

Tingkat adsorpsi naik diikuti dengan kenaikan temperatur dan turun diikuti dengan penurunan temperatur (Benefield, 1982).

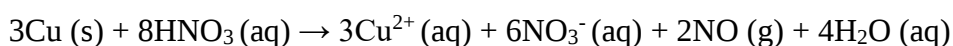
2.6 Tembaga (Cu)



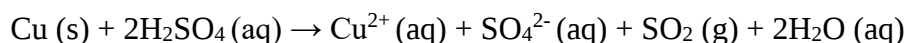
Gambar 2.8 Logam Tembaga (Cu)

Sumber: Jonathan Zander, 2009

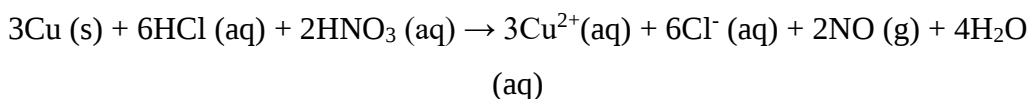
Tembaga adalah logam yang ditemukan sebagai unsur atau berasosiasi dengan tembaga dan perak. Tembaga ini terdapat dalam jumlah yang relatif besar dan ditemukan selama pemisahan dari bijihnya (coal) pada elektrolisis dan pemurnian tembaga (Hartati, 1996). Tembaga adalah logam merah muda yang lunak, dapat ditempa, dan liat. Ia melebur pada 1038°C. Karena potensial elektrode standarnya positif, (+0,34V untuk pasangan Cu/Cu²⁺), tembaga tak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer, meskipun dengan adanya oksigen tembaga bisa larut sedikit. Asam nitrat yang sedang pekatnya (8 M) dengan mudah melarutkan tembaga:



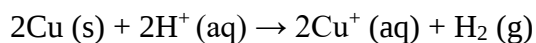
Asam sulfat pekat panas juga melarutkan tembaga:



Tembaga mudah pula larut dalam air raja:



Tembaga tidak larut dalam air atau uap air dan asam-asam encer seperti HCl encer dan H₂SO₄ encer, tetapi asam klorida pekat dan mendidih melarutkan logam tembaga dan membebaskan gas hidrogen. Hal ini disebabkan oleh terbentuknya ion kompleks CuCl₂⁻ (aq) yang mendorong reaksi kesetimbangan bergeser ke arah produk.



Ada dua deret senyawa tembaga. Senyawa-senyawa tembaga(I) diturunkan dari senyawa tembaga(I) oksida (Cu_2O) yang berwarna merah, dan mengandung ion tembaga(I), Cu^+ . Senyawa-senyawa ini tak berwarna, kebanyakan garam tembaga(I) tak larut dalam air, perilakunya mirip perilaku senyawa perak(I). Senyawa tembaga(I) mudah dioksidasikan menjadi senyawa tembaga(II), yang dapat diturunkan dari tembaga(II) oksida, CuO , hitam. Garam-garam tembaga(II) umumnya berwarna biru, baik dalam bentuk hidrat, padat, maupun dalam larutan air. Warna ini benar-benar khas hanya untuk ion tetraakuokuprat(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ saja. Garam-garam tembaga(II) anhidrat, seperti tembaga(II) sulfat anhidrat CuSO_4 , berwarna putih (atau sedikit kuning). Dalam larutan air selalu terdapat ion kompleks tetraakuo (Vogel, 1990:229).

Tabel 2.5 Sifat-sifat Fisika Tembaga (Cu)

Sifat Fisika Tembaga	Keterangan
Warna	Jingga Kemerahan
Nama, Lambang, Nomor Atom	Tembaga, Cu, 29
Massa Atom	63,546 g/mol
Konfigurasi Elektron	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
Fase	Padat
Massa Jenis (sekitar suhu kamar)	$8,94 \text{ g/cm}^3$
Titik Lebur	1357,77 K
Titik Didih	2835 K
Bilangan Oksidasi	1,2,3,4
Elektronegativis	1,90
Jari-jari Atom	128 ppm

2.7 Scanning Electron Microscopy (SEM)



Gambar 2.9 Alat SEM

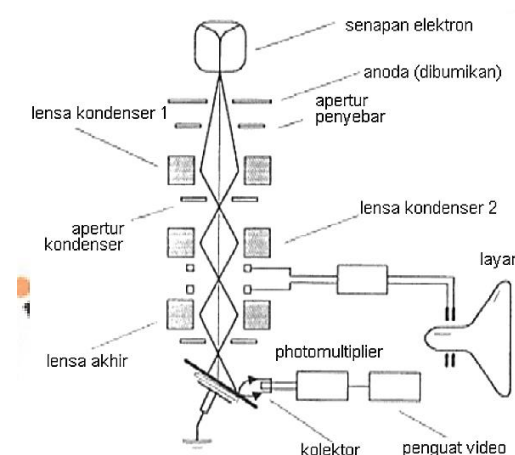
Sumber: Directindustry, 2011 dalam Ayu, 2013

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah salah satu jenis mikroskop electron yang menggunakan berkas electron untuk menggambarkan bentuk permukaan dari material yang dianalisis. Prinsip kerja dari SEM ini adalah dengan menggambarkan permukaan benda atau material dengan berkas electron yang dipantulkan dengan energy tinggi. Permukaan material yang disinari atau terkena berkas electron akan memantulkan kembali berkas electron atau dinamakan berkas electron sekunder ke segala arah. Tetapi dari semua berkas electron yang dipantulkan terdapat satu berkas electron yang dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Detector yang terdapat di dalam SEM akan mendeteksi berkas electron berintensitas tertinggi yang dipantulkan oleh benda atau material yang dianalisis. Elektron memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada cahaya. Cahaya hanya mampu mencapai 200nm sedangkan elektron bisa mencapai resolusi sampai 0,1 – 0,2 nm (Ayu, 2013).

2.7.1 Peralatan SEM

SEM terdiri dari sebuah senapan elektron yang memproduksi berkas elektron pada tegangan dipercepat sebesar 2 – 30 kV. Berkas elektron tersebut dilewatkan pada beberapa lensa elektromagnetik untuk menghasilkan image berukuran $< \sim 10\text{nm}$ pada sampel yang ditampilkan dalam bentuk film fotografi atau ke dalam tabung layar. [Trewin, 1988].

Diagram skematik dan cara kerja SEM digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.10 Diagram skematik fungsi dasar dan cara kerja SEM
Sumber: Nuha Desi Anggraeni, 2008

SEM sangat cocok digunakan dalam situasi yang membutuhkan pengamatan permukaan kasar dengan pembesaran berkisar antara 20 kali sampai 500.000 kali.

2.8 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri serapan atom, sering disingkat sebagai AAS atau SSA adalah suatu bentuk spektrofotometri dimana spesies pengabsorbsiannya adalah atom-atom. (Underwood, 1996:430).

Sejarah SSA berkaitan erat dengan observasi sinar matahari. Pada tahun 1802 Wollaston menemukan garis hitam pada spektrum cahaya matahari yang kemudian diselidiki lebih lanjut oleh Fraunhofer pada tahun 1820. Brewster mengemukakan pandangan bahwa garis Fraunhofer ini diakibatkan oleh proses absorpsi pada atmosfer matahari. Prinsip absorpsi ini kemudian mendasari Kirchhoff dan Bunsen untuk melakukan penelitian yang sistematis mengenai spektrum dari logam alkali dan alkali tanah. Kemudian Planck mengemukakan hukum kuantum dari absorpsi dan emisi suatu cahaya. Menurutnya, suatu atom hanya akan menyerap cahaya dengan panjang gelombang tertentu (frekwensi), atau dengan kata lain ia hanya akan mengambil dan melepas suatu jumlah energi tertentu, ($\epsilon = h\nu = hc/\lambda$). Kelahiran SSA sendiri pada tahun 1955, ketika publikasi yang ditulis oleh Walsh dan Alkemade & Milatz muncul. Dalam publikasi ini SSA direkomendasikan sebagai metode analisis yang dapat diaplikasikan secara umum (Weltz, 1976).

Apabila cahaya dengan panjang gelombang tertentu dilewatkan pada suatu sel yang mengandung atom-atom bebas yang bersangkutan maka sebagian cahaya tersebut akan diserap dan intensitas penyerapan akan berbanding lurus dengan banyaknya atom bebas logam yang berada dalam sel. Hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi diturunkan dari:

1. Hukum Lambert

Bila suatu sumber sinar monokromatik melewati medium transparan, maka intensitas sinar yang diteruskan berkurang dengan bertambahnya ketebalan medium yang mengabsorpsi.

2. Hukum Beer

Intensitas sinar yang diteruskan berkurang secara eksponensial dengan bertambahnya konsentrasi spesi yang menyerap sinar tersebut.

Dari kedua hukum tersebut diperoleh suatu persamaan:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-(\epsilon bc)}, \text{ atau } A = -\log I_t/I_0 = \epsilon bc$$

Dimana:

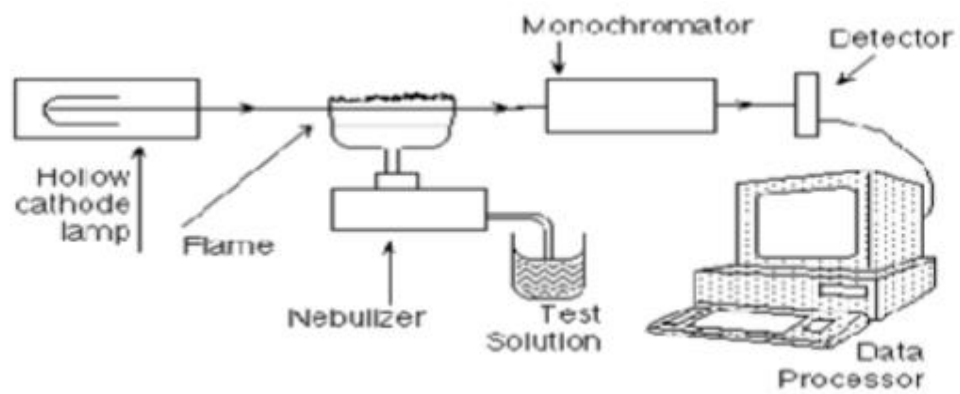
- I_0 = Intensitas sumber sinar
- I_t = Intensitas sinar yang diteruskan
- ϵ = Absorptivitas molar
- b = Panjang medium
- c = Konsentrasi atom-atom yang menyerap sinar
- A = Adsorbans

Dari persamaan di atas, dapat disimpulkan bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi atom (Day & Underwood, 1989).

Prinsip dasar SSA adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. SSA merupakan metode yang sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini adalah teknik yang paling umum dipakai untuk analisis unsur yang didasarkan pada emisi dan absorbansi dari uap atom. Komponen kunci pada metode ini adalah sistem (alat) yang dipakai untuk menghasilkan uap atom dalam sampel.

Cara kerja SSA berdasarkan atas penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung didalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan dari lampu katoda yang mengandung unsur yang akan ditentukan. Banyaknya penyerapan radiasi kemudian diukur pada panjang gelombang tertentu menurut jenis logamnya. Jika radiasi elektromagnetik dikenakan kepada suatu atom maka akan terjadi eksitasi elektron dari tingkat dasar ke tingkat tereksitasi, setiap panjang gelombang memiliki energi yang spesifik untuk dapat tereksitasi ke tingkat yang lebih tinggi.

Berikut merupakan skema instrumentasi spektrofotometer serapan atom (Slavin, 1987).



Gambar 2.11 Skema Instrumentasi Spektrofotometer Serapan Atom
Sumber: (Slavin, 1987)