

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1. Abu Boiler Industri *Pulp and Paper*

Boiler adalah alat yang digunakan untuk menghasilkan uap air untuk sumber tenaga atau untuk proses pemanasan (Chattopadhyay, 2000). Sisa hasil pembakaran pada boiler akan menghasilkan limbah padat berupa abu boiler. Abu boiler yang dihasilkan memiliki karakteristik berbeda tergantung dari jenis bahan bakar yang digunakan. Berbagai macam jenis bahan bakar yang dapat digunakan sebagai bahan bakar boiler antara lain seperti kayu, batubara, solar/minyak bumi, gas dan biomassa seperti cangkang dan tandan kosong kelapa sawit serta kulit kayu.



Gambar 2.1 Abu Boiler Bahan Bakar Kayu dan Kulit kayu



Gambar 2.2 Abu Boiler Bahan Bakar Batubara



Gambar 2.3 Abu Boiler Bahan Bakar Cangkang dan *Fiber* Kelapa Sawit

Boiler di unit *power plant* pada PT Tanjungenim Lestari *pulp and paper* memanfaatkan limbah biomassa dari bahan baku pembuatan *pulp* berupa kulit kayu (*bark*) yang didapatkan dari hasil pengulitan di *drum barker* dan kayu (*chip*) yang tidak lolos *screening*. Abu yang dihasilkan dari unit pengadaan energi dengan bahan bakar non-batubara berkisar antara 0,5 - 2,0 % dari kapasitas produksi (Linderoth, 1989). Hal ini dapat menimbulkan permasalahan bila tidak dikelola dengan baik, abu dari unit *power plant* dibedakan atas *fly ash* dan *bottom ash*. *Fly ash* berupa partikel halus dan ringan yang keluar dari *furnace* bersama gas buang, sedangkan *Bottom ash* mempunyai ukuran partikel lebih besar dan berat yang terbawa keluar oleh pasir yang berfungsi sebagai media pembakaran (Bradley & Kane, 1991).

Menurut Penelitian yang telah dilakukan Rini (2014), Nurdin, dkk (2015), dan Purwati, dkk (2017) saat ini pemanfaatan abu boiler industri *pulp and paper* hanya sebatas bahan campuran untuk pembuatan bahan bangunan atau bahan konstruksi serta sebagai pengondisian tanah gambut.

Karakteristik umum abu boiler industri *pulp and paper* yang berkaitan dengan potensi pemanfaatannya ditampilkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Karakteristik Umum Abu Boiler Industri *Pulp and Paper* dan Potensi Pemanfaatan

Komponen/ Parameter	Nilai Uji	
	Fly Ash	Bottom Ash
<b>Elemen Agregat (%)</b>		
Silikat (SiO <sub>2</sub> )	55,38	71,78
Aluminium dan besi (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	22,34	18,84
Kalsium (CaO)	11,38	4,90
Magnesium (MgO)	3,48	2,17
<b>Makro &amp; Mikro Nutrien (%)</b>		
Kalium (K)	0,2	0,2-0,8
Sulfur (S)	0	0
Natrium (Na)	0,2-1,0	0,1-0,4
Mangan (Mn)	0,01-0,1	0,001

(Sumber : Jurnal BS, Vol. 41, No. 2 , Desember 2006 : 68 – 79)

Berdasarkan hasil uji karakteristik abu pembakaran yang dibedakan atas *fly ash* dan *bottom ash* pada Tabel 2.1, menunjukkan adanya kandungan unsur-unsur sebagai bahan agregat, salah satunya adalah kandungan unsur silika (SiO<sub>2</sub>) yang cukup tinggi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku alternatif dalam pembuatan silika gel.

## 2.2. Silika Gel

Silika gel merupakan suatu molekul berbasis silika dengan rumus umum SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, Silika gel dapat disintesis dari reaksi antara SiO<sub>2</sub> dengan natrium silikat (Oscik, 1982). Silika gel sebagai adsorben telah dikenal luas dalam dunia kimia, karena struktur polimernya yang amorf, gabungan dari agregat-agregat Si-OH yang membentuk polimer terarah Si-O-Si, menjadikan senyawa adsorben ini memiliki kestabilan yang cukup baik (Hadi dkk., 2013) serta mudahnya silika diproduksi dan sifat permukaan yang dapat dengan mudah dimodifikasi (Fahmiati

dkk., 2004) menyebabkan silika gel menjadi salah satu adsorben yang paling sering digunakan dalam proses adsorpsi.

Porositas silika dipengaruhi oleh kondisi pembuatannya, sedangkan sifat adsorpsi silika gel tergantung pada arah atau orientasi permukaan tetrahedral  $\text{SiO}_4$  tempat terikatnya gugus hidroksil (Meilina, 2010). Pori-pori silika gel tergantung pada kondisi preparasinya, rata-rata berdiameter 7,103-18,103 Å sedangkan luas permukaan silika gel antara 450-530  $\text{m}^2/\text{g}$ , dan densitasnya sekitar 0,67-0,75  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Luas permukaan silika gel biasanya akan bertambah dengan kenaikan ukuran pori-pori silika gel (Hadi dkk., 2013). Silika gel dapat digolongkan menjadi 3 macam, yakni :

- a) Hidrogel yaitu silika gel yang pori-porinya terisi oleh air
- b) Xerogel yaitu silika gel kering yang dihasilkan dengan mengeringkan air dalam pori-pori melalui proses evaporasi
- c) Aerogel yaitu silika gel yang dihasilkan dengan mengeringkan fase air dalam pori-pori melalui ekstraksi superkritikal.

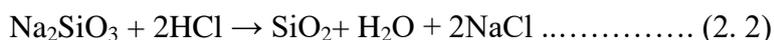
Menurut Yusuf (2014) pada penelitiannya menyatakan bahwa pembuatan silika gel dapat dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu:

- a) Pembentukan natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) dari reaksi  $\text{SiO}_2$  dengan  $\text{NaOH}$ .
- b) Reaksi pembentukan silika hidrosol dari reaksi antara  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dengan asam.
- c) Polimerisasi asam silikat membentuk silika hidrogel.
- d) Pemanasan silika hidrogel menjadi silika gel.

Dari reaksi silika dengan natrium hidroksida akan dihasilkan natrium silikat yang larut dalam air, reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Pengasaman terhadap larutan natrium silikat dengan asam klorida akan membentuk silika hidrosol yang apabila didiamkan akan membentuk hidrogel, reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Pemanasan pada suhu 110°C mengakibatkan dehidrasi pada hidrogel dan terbentuklah silika gel ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) dengan kandungan air yang bervariasi.

Silika gel memiliki standar teknis seperti MIL-D-3464-E, DIN 55473, JIS Z 0701.

Tabel 2.2. Spesifikasi Silika Gel Standar JIS Z 0701

Item Test	Standar JIS Z 0701
Butir Diameter (mm)	2,0-5,0
Kerugian Pengeringan pada 180 °C (%)	5,0 max.
pH	4,0 – 8,0
Kadar Air (%)	2,5 max.
Densitas (g/ml)	0,73
Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	650
Pori Volume (ml/g)	0,36
Diameter Pori Rata-rata (nm)	22
Kapasitas Panas Spesifik (kcal/kg.C)	0,22
Konduktivitas Termal (kcal/m.Hr.C)	0,15
Specific Resistance (Ω/cm)	3000 min
Kelembaban :	
RH = 20%	8% min
RH=40%	20% min
Penyerapan Kadar Air (%)	41

Sumber: (Badan Standardisasi Nasional, 2015)

### 2.2.1. Jenis – jenis Silika Gel

#### a. Silika Gel G

Silika gel G adalah silika gel yang mengandung kalsium sulfat (CaSO<sub>4</sub>) 5-15% sebagai zat pengikat. Jenis silika gel ini biasanya mengandung ion logam, terutama ion besi. Kandungan ion besi ini dapat dihilangkan dengan mengembangkan plat TLC silika gel G dengan sistem pelarut metanol : HCl pekat 9 : 1. Ion besi akan bergerak bersama zat pelarut sampai ke ujung plat. Untuk selanjutnya plat tersebut dikeringkan dan diaktifkan kembali.

#### b. Silika Gel H

Silika gel H adalah silika gel tanpa zat pengikat atau tidak mengandung kalsium sulfat. Silika gel H menunjukkan hasil yang lebih stabil daripada silika gel yang mengandung Kalsium Sulfat. Silika gel H dipakai untuk memisahkan yang bersifat spesifik, terutama lipida netral. Dengan menggunakan silika gel ini dapat dipisahkan berbagai digliserida, seperti 1,2-digliserida dari 1,3-digliserida. Begitu juga Fosfatidil gliserol dari polifliserida fosfat.

c. Silika Gel GF 254

Silika Gel GF 254 adalah silika gel dengan zat pengikat dan indikator fluoresensi. Jenis silika gel ini biasanya berfluoresensi kehijauan jika dilihat pada sinar ultra violet panjang gelombang pendek. Sebagai indikator biasanya digunakan Timah Kadmium Sulfida atau Mangan Timah Silika aktif.

d. Silika gel HF 254

Silika gel HF 254 adalah silika gel tanpa pengikat tetapi dengan indikator fluoresensi.

e. Silika Gel PF

Silika gel PF adalah silika gel untuk keperluan pemisahan preparatif. Jenis silika gel ini dibuat sedemikian rupa sehingga senyawa – senyawa organik yang terikat pada plat ini dapat mengadakan fluoresensi. Oleh karena itu visualisasinya dapat dikerjakan dengan menempatkan plat yang telah dikembangkan di dalam ruangan gelap atau dengan sinar ultra violet yang bergelombang pendek.

### 2.3. Silika (SiO<sub>2</sub>)

Silikon dioksida atau silika adalah salah satu senyawa kimia yang paling umum. Silika murni terdapat dalam dua bentuk yaitu kuarsa dan kristobalit. Dalam kristobalit, atom-atom silikon ditempatkan seperti halnya atom-atom karbon dalam intan dengan atom-atom oksigen berada di tengah dari setiap pasangan. Dalam kuarsa, terdapat heliks sehingga terbentuk kristal enansiomorf. Silika relatif tidak reaktif terhadap Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, asam-asam dan sebagian besar logam pada suhu 25°C atau pada suhu yang lebih tinggi, tetapi dapat diserang oleh F<sub>2</sub>, HF aqua, hidroksida alkali dan leburan-leburan karbonat. Adapun sifat fisik dan kimia SiO<sub>2</sub> adalah sebagai berikut, sifat fisik silika dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Sifat Fisik SiO<sub>2</sub>

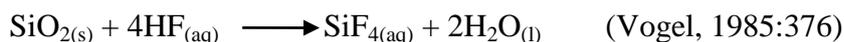
Sifat Fisik	
Nama IUPAC	Silikon dioksida
Nama lain	Kuarsa, Silika, Silikat oksida
Rumus Molekul	Silikon (IV) oksida SiO <sub>2</sub>
Massa Molar	60,08 g/mol
Penampilan	Kristal Transparan
Kepadatan	2,648 g/cm
Titik Lebur	1600-1725 °C
Titik Didih	2230 °C

(Sumber : Retnosari, 2013)

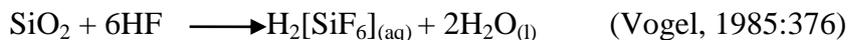
Adapun sifat kimia dari silika (SiO<sub>2</sub>) yaitu:

a) Reaksi Asam

Silika relatif tidak reaktif terhadap asam kecuali terhadap asam hidrofluorida dan asam fospat.



Dalam asam berlebih reaksinya adalah:



b) Reaksi Basa

Silika dapat bereaksi dengan basa, terutama dengan basa kuat, seperti dengan hidroksida alkali.



Adapun manfaat silika secara umum, diantaranya:

- 1) Sebagai antiacking (anti gempal) pada pangan
- 2) Sebagai penjernih minuman
- 3) Pemurnian minyak
- 4) Pembersih pada pasta gigi
- 5) Bahan kosmetika
- 6) Pembersih deterjen
- 7) Bahan pengisi cat

#### 2.4. Natrium Hidroksida (NaOH)

Natrium Hidroksida atau soda kaustik merupakan jenis basa logam kaustik yang terbentuk dari oksida basa Natrium Oksida dilarutkan dalam air. Natrium Hidroksida murni berbentuk putih padat dan tersedia dalam bentuk pelet, serpihan, butiran ataupun larutan jenuh 50 %. Natrium Hidroksida sangat larut dalam air dan akan melepaskan panas ketika dilarutkan (menimbulkan reaksi eksotermis), Natrium Hidroksida juga larut dalam etanol dan metanol, walaupun kelarutan NaOH dalam kedua cairan ini lebih kecil daripada kelarutan KOH (Kirk & Othmer, 1981).

NaOH bersifat sangat korosif terhadap kulit. NaOH merupakan zat berwarna putih dan rapuh dengan cepat dapat mengabsorpsi uap air dan CO<sub>2</sub> dari udara, kristal NaOH berserat membentuk anyaman. NaOH mudah larut dalam air, jika kontak dengan udara akan mencair dan jika dibakar akan meleleh (Kirk & Othmer, 1981). Adapun sifat fisik natrium hidroksida (NaOH) ditunjukkan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Sifat Fisik NaOH

Karakteristik	Nilai
Berat Molekul	40 g/ mol
Titik Leleh	323 °C
Titik Didih	1390 °C
Temperatur Kritis	2546,85 °C
Tekanan Kritis	249,998 atm
Kapasitas Panas	-36,56 Kkal/kg °C
Densitas	1090,41 kg/m <sup>3</sup>
Panas Pembentukan	-47,234 Kkal/kmol
Wujud	Padat, kristal higroskopis
Warna	Putih

(Sumber :Perry,1984)

Natrium Hidroksida digunakan di berbagai macam bidang industri, kebanyakan digunakan sebagai basa dalam proses produksi *pulp* dan kertas, tekstil, air minum, sabun dan deterjen. Industri *pulp* dan kertas Industri pulp dan kertas merupakan salah satu pengguna terbesar produk NaOH di seluruh dunia,

dimana NaOH digunakan sebagai bahan baku dalam proses pulping dan bleaching, NaOH juga digunakan sebagai bahan baku atau bahan kimia proses yang menghasilkan berbagai produk kimia hilir, seperti bahan plastik, obat-obatan, pelarut, kain sintetik, adesif, zat pewarna, cat, tinta, dan lain-lain. NaOH juga digunakan secara luas untuk menetralisasi limbah yang bersifat asam dan juga untuk menyerap komponen dalam gas buang yang bersifat asam.

### 2.5. Asam Klorida (HCl)

Asam Klorida adalah asam kuat, dan terbentuk dari atom Hidrogen dan Klorin. Asam Klorida berwujud cairan bening dan tidak berwarna ketika ditambahkan ke air. Namun, Asam Klorida memiliki bau yang kuat, dan mengandung rasa asam yang khas dari kebanyakan asam. Asam Klorida mudah larut dalam air pada semua konsentrasi, dan memiliki titik didih sekitar 110°C. Asam klorida bersifat korosif, yang berarti akan merusak dan mengikis jaringan biologis bila tersentuh.

Tabel 2.5. Sifat Fisik HCl

Sifat Fisik HCl	
Rumus Molekul	HCl
Bentuk	Cairan
Warna	Bening (Tak Berwarna)
Bau	Berbau Khas
pH	1
Titik Lebur	-27,32 °C
Titik Didih	110 °C
Densitas	1,18 g/cm <sup>3</sup>
Berat Molekul	36,46 g/mol

(Sumber : Yansyah, 2015)

### 2.6. Ekstraksi

Ekstraksi adalah suatu proses pemisahan dari bahan padat maupun cair dengan bantuan pelarut. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak substansi yang diinginkan tanpa melarutkan material lainnya. Terdapat dua tipe ekstraksi pelarut yaitu ekstraksi padat-cair (*leaching*) dan ekstraksi cair-cair.

Ekstraksi padat cair atau *leaching* adalah proses pemisahan bahan dari campuran zat padat dengan cara melarutkannya dalam suatu pelarut dimana bahan yang diinginkan untuk dipisahkan akan terlarut, sedangkan ekstraksi cair-cair adalah pemisahan larutan yang mengandung bahan terlarut dicampurkan dan diaduk dengan pelarut yang lain. Jika kedua cairan bersifat tidak dapat bercampur maka akan terbentuk lapisan pemisah antara kedua cairan setelah terbentuknya endapan dalam campuran. Cairan dengan bahan-bahan terlarut didalamnya dinyatakan dengan lapisan jenuh (ekstrak) dan lapisan yang bersisa dinyatakan dengan rafinat. Ekstraksi silika dari abu boiler akan dilakukan dengan ekstraksi padat-cair yakni dengan mencampurkan abu boiler ( $\text{SiO}_2$ ) dengan pelarut NaOH.

#### 2.6.1 Ekstraksi Padat - Cair

Ekstraksi padat - cair atau *leaching* adalah transfer difusi komponen terlarut dari padatan inert ke dalam pelarutnya. Pada umumnya proses *leaching* berlangsung dalam tiga tahap, yaitu:

- a. Perubahan fasa dari zat terlarut yang diambil pada saat zat pelarut meresap masuk.
- b. Proses difusi pada cairan dalam partikel padat menuju keluar.
- c. Perpindahan zat terlarut dari padatan ke zat pelarut.

Ekstraksi silika dari abu boiler akan dilakukan dengan ekstraksi padat-cair yakni dengan mencampurkan abu boiler dengan pelarut NaOH. Untuk mempercepat pencampuran antara NaOH dan abu boiler, maka dilakukan pengadukan selama proses ekstraksi. Hasil dari proses ekstraksi adalah larutan natrium silikat, yang mana larutan ini selanjutnya akan dipresipitasi menggunakan larutan HCl agar membentuk gel. Untuk memperoleh efisiensi yang tinggi pada proses ekstraksi, perlu diusahakan agar kuantitas cairan yang tertinggal sedikit mungkin. Adapun hal-hal yang perlu diperhatikan dalam proses ekstraksi padat-cair diantaranya sebagai berikut:

- a. Ukuran partikel

Semakin kecil ukuran bahan maka luas permukaan bahan akan semakin besar. Luas permukaan yang besar akan meningkatkan laju ekstraksi.

b. Waktu ekstraksi

Semakin lama waktu ekstraksi maka jumlah bahan yang terekstrak akan semakin besar

c. Suhu

Dalam banyak hal, kelarutan zat terlarut (pada partikel yang di ekstraksi) didalam pelarut akan naik bersamaan dengan kenaikan temperatur untuk memberikan laju ekstraksi yang lebih tinggi. Semakin tinggi suhu ekstraksi maka semakin besar viskositas fasa cair dan semakin besar kelarutan ekstrak dalam pelarut.

d. Zat Pelarut

Larutan yang akan dipakai sebagai zat pelarut seharusnya merupakan larutan pilihan yang terbaik dan viskositasnya harus cukup rendah agar dapat bersirkulasi dengan mudah.

e. Pengadukan Fluida

Pengadukan pada zat pelarut sangat penting karena akan menaikkan proses difusi, sehingga menaikkan perpindahan material dari permukaan partikel ke zat pelarut.

## 2.7. Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan metode yang digunakan untuk membuat suatu material padat dari nanopartikel atau molekul yang berukuran kecil terutama digunakan untuk fabrikasi dari oksida logam seperti Silikon (Si) dan Titanium (Ti) (Catauro et al., 2014).

Sol merupakan suatu suspensi koloid dimana fasa terdispersinya berupa zat padat yang masih mengalami *Brownian motion* (gerak Brownian) atau *diffusion Brownian* (difusi Brownian) dan pendispersinya berupa zat cair. Sedangkan gel merupakan suatu zat yang memiliki pori semirigid yang terdiri dari jaringan kontinu dalam tiga dimensi yang terbentuk dari rantai polimer (Liza dkk., 2018).

Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis nanopartikel yang cukup sederhana dan mudah. Metode ini merupakan salah satu “*wet method*” atau metode basah karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai

medianya. Pada metode sol-gel, sesuai dengan namanya larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) dan kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar daripada sol (Phumying et al., 2010).

Silika gel dapat disintesis melalui proses sol-gel dengan melakukan kondensasi larutan natrium silikat dalam suasana asam (Mujiyanti dkk., 2010). Proses sol-gel telah banyak dikembangkan terutama untuk pembuatan hibrida, kombinasi oksida anorganik (terutama silika) dengan alkoksilsilan. Metode sol-gel terus berkembang dan yang dihasilkan sangat banyak mulai dari serbuk hingga padatan yang keras.

Proses sol-gel berlangsung melalui tahap-tahap sebagai berikut:

1. Hidrolisis

Pada tahap hidrolisis terjadi reaksi penggantian gugus alkoksida –OR oleh gugus karboksil –OH. Hidrolisis ini dapat terjadi dalam kondisi asam dan basa.

2. Kondensasi

Umumnya reaksi kondensasi ini akan terjadi sebelum reaksi hidrolisis selesai. Molekul yang sudah terhidrolisis akan membentuk ikatan siloksan (Si-O-Si). Pada kondisi asam, silanol akan terprotonasi yang menyebabkan silikon lebih elektrofilik sehingga lebih mudah diserang oleh nukleofilik. Pada kondisi basa nukleofilik akan menyerang silanol yang terdeprotonasi pada asam silika netral menghasilkan ikatan siloksan.

3. *Aging* (Pematangan)

Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan. Fase cair yang masih mengandung partikel padat dan menggumpal akan terus bereaksi dan akan mengembun saat gel mengering.

4. *Drying* (Pengeringan)

Fase cair atau pelarut yang tersisa perlu dihilangkan melalui proses drying yang disertai dengan penyusutan dan densifikasi. Jika gel dikeringkan dengan penguapan maka jaringan gel akan runtuh dan menghasilkan *xerogel*. Jika pengeringan terjadi pada kondisi superkritis, maka struktur

jaringan dapat dipertahankan, dan akan membentuk gel dengan pori-pori yang besar yang disebut aerogel (Liza dkk., 2018).

Reaksi kimia yang menyertai proses sol-gel adalah sebagai berikut : (Schubert & Husing, 2019)



## 2.8. Logam Berat

Logam berat merupakan logam yang mempunyai berat jenis (*specific gravity*)  $5,0 \text{ g/cm}^3$  atau lebih, dengan nomor atom antara 21 (Scandium) dan 92 (Uranium) dari Sistem Periodik Bahan Kimia (BPOM RI, 2010). Logam berat dalam suatu perairan dibutuhkan oleh makhluk hidup untuk berbagai proses metabolisme tetapi jika logam berat tersebut berlebihan akan menyebabkan keracunan (Permata dkk., 2018). Di perairan, logam berat berada dalam bentuk ion-ion, baik sebagai pasangan ion ataupun bentuk ion-ion tunggal.

Pencemaran logam berat meningkat sejalan dengan perkembangan industri. Pencemaran logam berat di lingkungan dikarenakan tingkat keracunannya yang sangat tinggi dalam seluruh aspek kehidupan makhluk hidup. Menurut Ali, dkk (2013) secara umum logam berat alami masuk ke lingkungan dengan cara yaitu adanya pelapukan mineral, erosi serta aktivitas vulkanik. Jalur masuk logam berat dalam suatu perairan dapat berasal dari sumber-sumber alamiah dan juga dari aktivitas-aktivitas yang dilakukan oleh manusia.

Menurut Kementrian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990) unsur Hg, Cd, Pb, Cu, dan Zn adalah logam berat yang bersifat toksik tinggi. Logam berat dapat dibedakan atas tiga bagian ditinjau dari segi potensi pencemaran lingkungan sebagai berikut:

1. Logam berat bersifat racun kritis adalah Na, K, Mg, Ca, Fe, S, C, P, Cl, Br, Li, Rb, Sr, Al, dan Si.
2. Logam berat beracun tetapi jarang ditemukan adalah Ti, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, dan Ba.

3. Logam berat sangat beracun dan relatif sering ditemukan adalah Be, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Sb, Bi.

Salah satu logam berat yang termasuk bahan beracun dan berbahaya adalah Tembaga(II) merupakan salah satu logam berat yang banyak dimanfaatkan dalam industri, terutama dalam industri elektroplating, tekstil dan industri logam (alloy). Ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat terakumulasi di otak, jaringan kulit, hati, pankreas dan miokardium (Fitriyah dkk., 2013).

#### 2.8.1 Logam Tembaga ( $\text{Cu}^{2+}$ )

Logam Tembaga ( $\text{Cu}^{2+}$ ) merupakan salah satu bentuk logam berat esensial untuk kebutuhan makhluk hidup sebagai elemen mikro. Logam ini dibutuhkan sebagai unsur yang berperan dalam pembentukan enzim oksidatif dan pembentukan 8 kompleks Cu-protein yang dibutuhkan untuk pembentukan hemoglobin, kolagen dan pembuluh darah (Darmono, 1995).

Tembaga kadang-kadang ditemukan secara alami, seperti yang ditemukan dalam mineral-mineral seperti *cuprite*, *malachite*, *azurite*, *chalcopyrite*, dan *bornite*. Toksikitas logam tembaga yang terjadi pada manusia khususnya terjadi pada anak-anak yang biasanya terjadi karena adanya tembaga sulfat, beberapa gejala keracunan tembaga adalah sakit perut, mual, muntah, diare dan beberapa kasus yang parah yang dapat menyebabkan gagal ginjal dan kematian (Darmono, 2001).

Tembaga(II) di perairan alami terdapat dalam bentuk partikulat, koloid dan terlarut. Tembaga yang masuk kedalam tatanan lingkungan perairan dapat berasal dari peristiwa-peristiwa alamiah dan sebagai efek samping dari aktivitas yang dilakukan oleh manusia, seperti buangan industri, pertambangan Tembaga, industri galangan kapal dan bermacam-macam aktivitas pelabuhan lainnya merupakan salah satu jalur yang mempercepat terjadinya peningkatan kelarutan Cu dalam badan perairan.

Kandungan logam Tembaga dalam limbah elektroplating memiliki kandungan yang besar. Menurut Kep-Men LH/51/2014 ambang batas konsentrasi yang di perbolehkan untuk logam tembaga adalah 2 mg/L (Viraro et al, 2016). Logam Tembaga bersifat racun terhadap semua tumbuhan pada konsentrasi larutan di atas 0,1 mg/L. Konsentrasi yang aman bagi air minum manusia tidak

lebih dari 1 mg/L. Konsentrasi normal komponen ini di tanah berkisar 20 mg/L dengan tingkat mobilitas sangat lambat karena ikatan yang sangat kuat dengan material. Adapun sifat fisik Tembaga ditunjukkan pada Tabel 2.6

Tabel 2.6 Sifat Fisik Tembaga

Karakteristik	Nilai
Lambang	Cu
Nomor Atom	29
Golongan, Periode	14, 4
Warna	Kemerah-merahan
Berat Molekul	63,546 g/mol
Konfigurasi Elektron	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Fase	Padat
Densitas (suhu kamar)	8,94 g/cm <sup>3</sup>
Titik Lebur	1084,62 °C
Titik Didih	2562 °C
Kapasitas Kalor	24,44 J/ mol K

(Sumber : Satria, 2015)

## 2.9. 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 kedalam (Atkins, 1999).

Adsorpsi dapat terjadi pada antarfasa padat-cair, padat-gas atau gas-cair. Molekul yang terikat pada bagian antarmuka disebut adsorbat, sedangkan permukaan yang menyerap molekul-molekul adsorbat disebut adsorben. Pada adsorpsi, interaksi antara adsorben dengan adsorbat hanya terjadi pada permukaan adsorben (Tampieri et al., 2012).

Daya adsorpsi merupakan ukuran kemampuan suatu adsorben menarik sejumlah adsorbat. Proses adsorpsi tergantung pada luas spesifik padatan atau luas permukaan adsorben, konsentrasi keseimbangan zat terlarut atau tekanan adsorpsi gas, temperatur pada saat proses berlangsung dan sifat adsorbat atau adsorben itu

sendiri. Makin besar luas permukaannya, maka daya adsorpsinya akan makin kuat (Laksono, 2002).

Menurut Nurdila, dkk (2015) Metode adsorpsi sensitif terhadap zat-zat beracun, sehingga sangat efektif untuk menurunkan kadar logam, menghilangkan zat warna, dan unsur-unsur yang terdapat di dalam air. Keberhasilan metode adsorpsi bergantung pada kemampuan dan jenis adsorben yang digunakan untuk mengikat molekul-molekul zat yang akan dipisahkan dari campuran.

Gaya tarik-menarik dari suatu padatan dibedakan menjadi dua jenis gaya, yaitu gaya fisika dan gaya kimia yang masing-masing menghasilkan adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*) (Oscik, 1982). Adsorpsi fisika adalah proses interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya van der Waals, sedangkan adsorpsi kimia terjadi jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Dalam adsorpsi fisika, molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan dengan ikatan yang lemah. Adsorpsi ini umumnya bersifat reversibel sehingga substansi yang telah teradsorpsi relatif mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut. Energi yang menyertai fisisorpsi adalah rendah berkisar antara 10 kJ/mol dan lebih rendah dari energi adsorpsi kimia (Adamson & Gast, 1997).

Pada adsorpsi kimia terjadi pembentukan dan pemutusan ikatan, sehingga energi adsorpsinya berada pada kisaran yang sama dengan reaksi kimia. Ikatan antara adsorben dan adsorbat cukup kuat sehingga tidak terjadi spesiasi, karena zat teradsorpsi menyatu dengan adsorben membentuk lapisan tunggal dan relatif reversibel. Batas minimal suatu adsorpsi dikategorikan sebagai kemisorpsi adalah memiliki harga energi adsorpsi sebesar 20,92 kJ/mol (Adamson & Gast, 1997). Energi yang menyertai adsorpsi kimia relatif tinggi yaitu berkisar 42-420 kJ/mol. Adapun perbedaan antara adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia ditunjukkan pada Tabel 2.7

Tabel 2.7 Perbedaan antara Adsorpsi Fisika dan Adsorpsi Kimia

Adsorpsi Fisika	Adsorpsi Kimia
Molekul terikat pada adsorben oleh gaya van der waals	Molekul terikat pada adsorben oleh ikatan kimia

Mempunyai Entalpi $\pm 4 - 40$ kJ/mol	Mempunyai Entalpi reaksi sekitar $\pm 40 - 800$ kJ/mol
Membentuk lapisan <i>multilayer</i> dibawah titik didih adsorbat	Membentuk lapisan <i>monolayer</i> terjadi pada suhu tinggi
Tidak melibatkan energi aktivasi	Melibatkan energi aktivasi tertentu
Bersifat tidak spesifik	Bersifat sangat spesifik

(Sumber : Satria, 2015)

## 2.10. Adsorben

Adsorben merupakan padatan yang berfungsi untuk mengadsorpsi (menyerap). Adsorben tersebut dapat berbentuk serbuk (powder) atau butiran (granular) dan penggunaannya tergantung operasi yang akan dilakukan. Pada umumnya, partikel adsorben tersebut berdiameter antara 0,005 cm hingga 1,27 cm. Pemakaiannya antara lain adalah untuk mengadsorpsi berbagai zat pengotor yang umumnya meliputi zat-zat organik, bau dan warna, koloid dan senyawa nitrit yang berada di dalam fluida cair serta ion-ion logam dalam air. Selain itu, juga dapat digunakan untuk mengadsorpsi suatu gas yang tidak dikehendaki yang berada di dalam campuran gas. Salah satu faktor yang penting dalam proses adsorpsi adalah luas permukaan adsorben. Bila dibandingkan terhadap ukuran partikel, luas permukaan internal pada pori-pori partikel lebih berpengaruh pada proses adsorpsi. Jenis adsorben yang biasa digunakan dalam metode adsorpsi adalah karbon aktif, silika gel, alumina, dan zeolit.

Silika gel banyak digunakan sebagai adsorben maupun padatan pendukung pada pembuatan adsorben. Hal ini tidak terlepas dari sifat silika gel yang memiliki sisi aktif pada permukaan, seperti adanya gugus silanol, siloksan, struktur mikropori yang memberikan luas permukaan yang besar serta memiliki keunggulan yakni sifat yang stabil pada kondisi asam, non swelling, memiliki karakteristik pertukaran massa yang tinggi, porositas dan luas permukaan spesifik serta memiliki daya tahan yang tinggi terhadap panas (Buhani dan Suharso, 2010).

### 2.11. Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi merupakan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi pada fase cair dan konsentrasi pada partikel adsorben pada suhu tertentu. Adsorben yang baik memiliki kapasitas adsorpsi dan efisiensi adsorpsi yang tinggi, kapasitas adsorpsi dan efisiensi adsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan rumus :

$$Q = \left( \frac{C_1 - C_2}{m} \right) \times V \quad (\text{kapasitas adsorpsi})$$

$$\% E = \left( \frac{C_{awal} - C_{akhir}}{C_{awal}} \right) \times 100\% \quad (\text{efisiensi adsorpsi})$$

Dimana : Q = kapasitas adsorpsi per bobot molekul (mg/g)

$C_1$  = konsentrasi awal larutan (mg/L)

$C_2$  = konsentrasi akhir larutan (mg/L)

V = volume larutan (mL)

m = massa adsorben yang digunakan (g)

%E = Efisiensi adsorpsi

Tipe isoterm adsorpsi dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi fase cair-padat pada umumnya menganut tipe Isotherm Freudlich dan Langmuir (Atkins, 1999). Model Isotherm Langmuir dan Freudlich umum digunakan pada adsorpsi cairan dengan konsentrasi rendah (Suarsa, 2016).

#### a) Model Isoterm Langmuir

Menurut Oscik (1982) teori Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diadsorpsi. Model Isoterm Langmuir dapat dinyatakan dalam persamaan:

$$q_c = \frac{Q_b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Sedangkan bentuk liniernya dapat terlihat dalam persamaan :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_b} + \frac{C_e}{Q} \quad (2)$$

Nilai  $q_e$  adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi per berat adsorben (mg/g).  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan dari adsorbat (mg/L). Konstanta Q adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi, dan b adalah

kapasitas adsorpsi, Nilai dari Q dan b dapat dihitung dari intersep dan slop dari plot  $\frac{Q_e}{C_e}$  dan  $C_e$ .

b) Model Isoterm Freundlich

Model Isoterm Freundlich menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan adalah heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi.

Bentuk persamaan Freundlich adalah sebagai berikut:

$$q_c = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Sedangkan bentuk liniernya dapat terlihat dalam persamaan :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Konstanta  $K_f$  dan  $n$  adalah konstanta Freundlich yang nilainya signifikan terhadap kapasitas adsorpsi dan intensitas dari adsorpsi. Nilai  $K_f$  dan  $n$  dapat diketahui dari nilai intersep dan slope dari plot  $\log q_e$  dan  $\log C_e$  (Mondal et al., 2018).

## 2.12. Analisis Kadar Silika Hasil Ekstraksi dengan Gravimetri

Analisis secara kuantitatif menggunakan metode gravimetri diperlukan untuk mengetahui kadar silika yang terdapat pada silika gel hasil ekstraksi. Metode gravimetri merupakan suatu metode analisis yang didasarkan pada pengukuran massa analit atau senyawa. Pemisahan unsur-unsur atau senyawa yang dikandung dilakukan dengan beberapa cara, dalam hal ini gravimetri dilakukan dengan cara penguapan. Prinsip metode gravimetri dengan cara penguapan yaitu analit diuapkan, ditimbang dan bagian yang hilang ditentukan.

Kadar silika yang dapat dihitung dengan menggunakan persamaan :

$$(i) \text{SiO}_2 \text{ hasil gravimetri (g)} = \frac{A \times B}{C}$$

dimana : A = Berat residu (gram)

B = Berat silika hasil ekstraksi (gram)

C = Bobot sampel (0,5 gram)

Kemudian hasil persamaan (i) disubstitusikan ke dalam persamaan (ii) yaitu :

$$(ii) \text{ Kadar SiO}_2 (\%) = \frac{(i) \times 100}{B}$$

### 2.13. Analisis Ion Logam dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Metode analisis dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Prinsip dasar spektrofotometri serapan atom adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) juga dapat digunakan untuk mengetahui kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi.



(Sumber: Suryati, 2011)

Gambar 2.4 Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) adalah suatu metode yang digunakan untuk menentukan unsur-unsur dalam suatu sampel/cuplikan yang berbentuk larutan. Metoda SSA mempunyai beberapa keunggulan, yakni :

1. Spesifik.
2. Batas deteksi yang rendah.
3. Dari larutan yang sama, beberapa unsur yang dapat diukur.
4. Pengukuran dapat langsung dilakukan terhadap larutan.
5. Output data (Absorbansi) dapat dibaca langsung.
6. Cukup ekonomis.
7. Dapat diaplikasikan kepada banyak jenis unsur.

8. Batas kadar-kadar yang dapat ditentukan adalah amat luas.

Cara kerja spektrofotometri serapan atom ini adalah berdasarkan atas penguapan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung di dalam sampel diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan dari lampu katoda (*Hollow Cathode Lamp*) yang mengandung unsur yang akan ditentukan. Panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi adalah sama dengan panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom dalam nyala. Absorpsi mengikuti hukum Lambert-Beer, yaitu absorbansi berbanding lurus dengan panjang nyala yang dilalui sinar dan konsentrasi uap atom dalam nyala.

Hubungan serapan dengan konsentrasi atom dirumuskan dalam hukum Lambert Beer yaitu :

$$\text{Log } I_0/I_t = A \dots\dots\dots (1)$$

$$A = a.b.c \dots\dots\dots(2)$$

dengan :

$I_0$  = intensitas mula-mula

$I_t$  = intensitas sinar yang diteruskan

Dari persamaan (2) tersebut di atas menunjukkan bahwa absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi atom pada tingkat tenaga dasar. Besarnya konsentrasi atom-atom ini sebanding dengan konsentrasi unsur dalam larutan yang dianalisis. Dengan demikian dalam analisis ini dengan membuat kurva kalibrasi hubungan konsentrasi terhadap absorbansi larutan standar akan diperoleh garis lurus (pada konsentrasi tertentu), yang disebut dengan kurva kalibrasi. Dari kurva kalibrasi akan mempunyai persamaan garis lurus sebagai berikut :

$$Y = a + b X \dots\dots\dots (3)$$

dengan :

$Y$  = Absorbansi unsur dalam cuplikan (ppm)

$X$  = Absorbansi hasil pengukuran cuplikan (ppm)

$a$  = slope

$b$  = gradien

Dengan menginterpolasikan absorbansi unsur dalam larutan sampel ke kurva kalibrasi atau dengan memasukan absorbansi tersebut ke dalam persamaan regresi linier untuk masing-masing unsur, maka konsentrasi unsur dalam larutan cuplikan tersebut dapat ditentukan.