

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

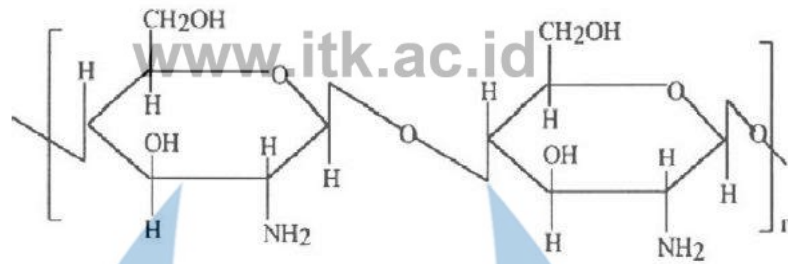
Pada bab 2, akan menjelaskan beberapa referensi yang berkaitan dengan penelitian yang akan dilaksanakan. Bab 2 meliputi beberapa aspek bahasan diantaranya yaitu kitosan, timbal, adsorpsi, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Brunauer – Emmet – Teller* (BET), *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *Atomic Adsorption Spectrophotometry* (AAS) dan penelitian terdahulu.

2.1 Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan dari hasil deasetilasi kitin yang banyak terkandung di dalam hewal laut seperti udang dan kepiting. Kitosan merupakan biopolimer yang banyak digunakan di berbagai industri kimia antara lain sebagai koagulan dalam pengolahan limbah air, bahan pelembab, pelapis benih yang akan ditanam, adsorben ion logam, bidang farmasi, pelarut lemak dan pengawet makanan (Mekawati, 2000).

Kitosan merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, larutan basa kuat, larut dalam HCl dan HNO₃, 0.5% H₃PO₄ sedangkan dalam H₂SO₄ tidak larut. Kitosan tidak beracun dan mudah terbiodegradasi serta mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi logam dengan membentuk kompleks kitosan dengan logam dan dapat digunakan untuk mengolah limbah (Meriatna, 2008).

Kitosan merupakan suatu biopolimer alam yang reaktif yang dapat melakukan perubahan - perubahan kimia. Hal tersebut menyebabkan banyak turunan kitosan dapat dibuat dengan mudah. Beberapa turunan kitosan yang telah dihasilkan dan juga telah diketahui kegunaannya antara lain yaitu N-karboksialkil kitosan, digunakan sebagai pengumpul ion logam. Asetil kitosan, digunakan dalam industri tekstil dan membran. Kitosan glukon, digunakan sebagai pengkelat ion logam dan agen penggumpal (Robert, 1992).



Gambar 2.1 Struktur Molekul Kitosan (Rahayu, 2016)

Kitosan merupakan produk deasetilasi kitin yang merupakan polimer rantai panjang glukosamin dengan bobot molekul $2,5 \times 10^5$ Dalton dan rumus kimia poli(2-amino-2-deoksi-D-Glukosa), memiliki rumus molekul $[C_6H_{11}NO_4]_n$. Beberapa diantara keunggulan kitosan yakni mempunyai massa molekul besar sehingga memiliki daya absorpsi besar dan non toksik karena kitosan memiliki gugus asam amino dan gugus hidroksil (Pebriani, 2012).

Tabel 2.1 Karakteristik Kitosan (Robert, 1992)

Karakteristik	Ukuran
Bentuk partikel	Serpihan – bubuk
Kadar air	$\leq 10\%$
Kadar abu	$\leq 2\%$
Kadar nitrogen	$\leq 5\%$
Persen deasetilasi	$\geq 70\%$
Warna larutan	Bening
Viskositas:	
- Rendah	< 200
- Medium	$200 - 799$
- Tinggi	$800 - 2000$
- Sangat Tinggi	> 2000
Berat Molekul	$< 10^6$

Kitosan mempunyai gugus aktif amina ($-NH_2$) dan hidroksil ($-OH$) sehingga dapat digunakan sebagai adsorben ion logam berat, yang menyebabkan kitosan mempunyai reaktivitas kimia yang tinggi dan menyebabkan sifat polielektrolit kation. Akibatnya, kitosan dapat berperan sebagai penukar ion (*ion exchanger*) dan dapat berperan sebagai adsorben terhadap logam berat (Iriana, 2018).

Kemampuan kitosan untuk mengikat logam dengan cara pengkhelat adalah dihubungkan dengan kadar nitrogen yang tinggi pada rantai polimernya. Kitosan mempunyai satu kumpulan amino linier bagi setiap unit glukosa. Kumpulan amino ini mempunyai sepasang elektron yang dapat berkoordinat atau membentuk ikatan - ikatan aktif dengan kation - kation logam. Unsur nitrogen pada setiap

monomer kitosan dikatakan sebagai gugus yang aktif berkoordinat dengan kation logam (Hutahaean, 2001).

2.1.1 Kitosan Cangkang Rajungan

Rajungan (*Portunus pelagicus*) merupakan salah satu komoditas ekspor sektor perikanan Indonesia yang dijual dalam bentuk rajungan beku atau kemasan dalam kaleng. Dari aktivitas pengambilan dagingnya oleh industri pengolahan rajungan menghasilkan limbah kulit keras atau cangkang cukup banyak yang jumlahnya mencapai sekitar 40-60 % dari total berat rajungan. Cangkang rajungan ini dapat dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak, tetapi pemanfaatan ini belum dapat mengatasi limbah cangkang rajungan secara maksimal. Pada limbah cangkang rajungan masih mengandung senyawa kimia cukup banyak, diantaranya adalah protein 30 – 40 %, mineral (CaCO_3) 30 – 50 % dan kitin 20 – 30 % (Srijanto, 2003).



Gambar 2.2 Kepiting Rajungan (*P. Palagicus*) (Susanti, 2019).

Tabel 2.2 Persentase Kitin pada Cangkang Kepiting Rajungan dan Bakau (Das, 1996)

No.	Organisme	% Kitin
1.	Kepiting Rajungan (<i>Portunus pelagicus</i>)	
	Badan	13,5
	Capit	11,7
	Kaki	20,2
2.	Kepiting Bakau (<i>Scylla serrata</i>)	
	Badan	11,7
	Capit	10,4
	Kaki	16,1

Kitin yang terkandung dalam cangkang rajungan tersebut dapat diproses lebih lanjut menghasilkan kitosan yang mempunyai banyak manfaat di bidang industri.

Adapun tahapan dalam menghasilkan kitosan yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Proses deproteinasi bertujuan mengurangi kadar protein dengan menggunakan larutan alkali encer dan pemanasan yang cukup. Proses demineralisasi dimaksudkan untuk mengurangi kadar mineral (CaCO_3) dengan menggunakan asam konsentrasi rendah untuk mendapatkan kitin, sedangkan proses deasetilasi bertujuan menghilangkan gugus asetil dari kitin melalui pemanasan dalam larutan alkali kuat dengan konsentrasi tinggi (Rahayu, 2007).

2.1.2 Derajat Deasetilasi

Mutu kitosan dipengaruhi oleh derajat deasetilasi yang merupakan salah satu karakteristik kimia yang paling penting. Derajat deasetilasi kitosan ditentukan oleh beberapa faktor yaitu konsentrasi NaOH, temperatur dan lama proses deasetilasinya (Prasetyo, 2004).

Derajat deasetilasi kitosan yang dihasilkan sangat dipengaruhi konsentrasi NaOH. Larutan NaOH konsentrasi tinggi ($> 40\%$) akan memutuskan ikatan gugus asetil dengan atom nitrogen dari kitin. Tingginya konsentrasi NaOH menyebabkan gugus fungsional amino ($-\text{NH}^{3+}$) yang mensubstitusi gugus asetil kitin di dalam sistem larutan semakin aktif sehingga proses deasetilasi semakin baik (Tobing, 2011).

Pada perhitungan derajat deasetilasi (% DD) menggunakan persamaan sebagai berikut

$$\% DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right] \quad (2.1)$$

Dimana, A_{1655} adalah absorbansi pada daerah 1655 cm^{-1} yang menunjukkan gugus amina dan A_{3450} adalah absorbansi pada daerah 3450 cm^{-1} yang menunjukkan gugus asetamida dan 1,33 adalah proses deasetilasi sempurna (Dompeipen, 2016).

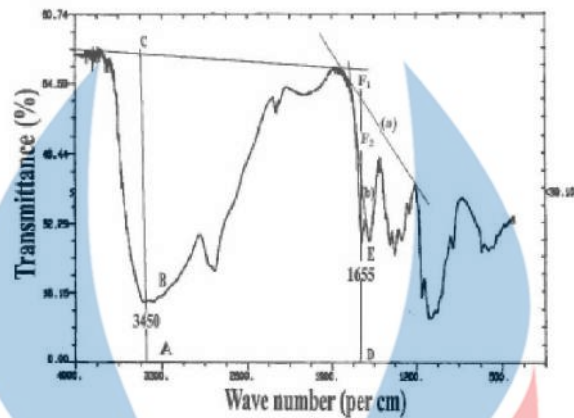
Nilai Absorbansi untuk gugus amina dan asetamida dapat diperoleh dari persamaan matematis yang dikemukakan oleh Sabnis & Block dalam Khan (2002).

$$A_{1655} = \log \frac{DF_2}{DE} \quad (2.2)$$

dan

$$A_{3450} = \log \frac{AC}{AB} \quad (2.3)$$

Dengan nilai DF2, DE, AC dan AB diperoleh dari spektra IR seperti tampak pada Gambar 2.3 (Basuki, 2009)



Gambar 2.3 Metode *Base Line* (Basuki, 2009)

Kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin. Deasetilasi merupakan proses penghilangan gugus asetil pada kitin, sehingga menjadi kitosan. Kitosan yang mempunyai derajat deasetilasi lebih dari 60% maka kitosan tersebut siap digunakan sebagai adsorban (Supriyantini, 2018).

2.2 Timbal (Pb)

Logam berat merupakan istilah yang digunakan secara umum pada kelompok logam berat dan metaloid dimana densitasnya lebih besar dari 5 gr/cm^3 (Hutagalung, 1997). Logam berat diketahui dapat terakumulasi di dalam tubuh makhluk hidup dan tetap tinggal dalam tubuh dalam jangka waktu lama sebagai racun yang terakumulasi. Kondisi perairan yang terkontaminasi oleh berbagai macam logam akan berpengaruh pada ekosistem perairan. Timbal (Pb) merupakan logam yang banyak dimanfaatkan oleh manusia sehingga logam ini juga menimbulkan dampak kontaminasi terhadap lingkungan (Wulandari, 2012).

Timbal (Pb) termasuk ke golongan IV-A pada tabel periodik, dengan nomor atom 82 dan berat atom 207,2 gr/mol dimana timbal (Pb) termasuk dalam kelompok logam yang beracun dan berbahaya bagi kehidupan makhluk hidup. Limbah timbal (Pb) dapat masuk ke badan perairan secara alamiah yaitu dengan pengkristalan Pb di udara dengan bantuan air hujan. Penggunaan Pb dalam skala

yang besar dapat mengakibatkan polusi baik di daratan maupun perairan (Budiastuti, 2016). www.itk.ac.id

Logam Pb merupakan logam berat yang sangat beracun dan tidak dibutuhkan oleh manusia, sehingga bila makanan tercemar oleh logam tersebut, tubuh akan mengeluarkannya. Di dalam tubuh manusia, logam Pb dapat menghambat aktivitas enzim yang terlibat dalam pembentukan hemoglobin (Hb) dan sebagian kecil logam Pb dieksresikan lewat urin atau feses karena sebagian terikat oleh protein, sedangkan sebagian lagi terakumulasi dalam ginjal, hati, kuku, jaringan lemak, dan rambut (Arsad, 2012)

Timbal dapat terakumulasi dalam tubuh organisme air. Jika organisme air tersebut dikonsumsi oleh manusia, maka timbal akan memasuki tubuh manusia dan menyebabkan gangguan. Beberapa peneliti telah melaporkan beberapa efek timbal terhadap kesehatan manusia. Timbal dapat mengganggu sistem reproduksi pria dengan menurunkan kualitas semen. Paparan timbal sebesar 5,29–7,25 $\mu\text{g}/\text{dL}$ dapat menurunkan kualitas semen pada pria. Bila konsentrasi timbal dalam darah lebih besar dari 20 $\mu\text{g}/\text{dL}$ dapat menurunkan hemoglobin dan meningkatkan risiko terkena anemia serta mengakibatkan gangguan fungsi hati (Pratiwi, 2020).

2.3 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses akumulasi substansi dipermukaan antara dua fasa yang terjadi secara fisika dan atau kimia, atau proses terserapnya molekul - molekul pada permukaan suatu padatan. Akumulasi yang terjadi dapat berlangsung pada proses cair - cair, cair - padat dan padat - padat. Komponen yang menyerap disebut dengan adsorban, sedangkan komponen - komponen yang diserap disebut adsorbat (Mc. Cabe, 1999).

Proses adsorpsi berlangsung dalam tiga tahap yaitu, pergerakan molekul – molekul adsorbat menuju permukaan adsorben, penyebaran molekul – molekul adsorbat kedalam rongga – rongga adsorben dan penarikan molekul – molekul adsorbat oleh permukaan aktif membentuk ikatan yang berlangsung sangat cepat (sorpsi) (Metcalf and Eddy, 1979).

2.3.1 Jenis Adsorpsi

Adsorpsi yang umum dikenal adalah adsorpsi kimia (kemisorpsi) dan adsorpsi fisika (fisorpsi). Adsorpsi kimia (kemisorpsi) terjadi karena adanya gaya-gaya kimia dan diikuti oleh reaksi kimia. Pada adsorpsi kimia hanya satu lapisan gaya yang terjadi. Besarnya energi adsorpsi kimia sekitar 100 kJ/mol. Adsorpsi jenis ini menyebabkan terbentuknya ikatan secara kimia sehingga diikuti dengan reaksi kimia, maka adsorpsi jenis ini akan menghasilkan produksi reaksi berupa senyawa yang baru. Ikatan kimia yang terjadi pada kemisorpsi sangat kuat mengikat molekul gas atau cairan dengan permukaan padatan sehingga sangat sulit untuk dilepaskan kembali. Artinya pelepasan kembali molekul yang terikat di adsorben pada kemisorpsi sangat kecil (Masruhin, 2018).

Adsorpsi Fisika (Fisorpsi) terjadi karena adanya gaya-gaya fisika. Molekul-molekul yang diadsorpsi secara fisika tidak terikat kuat pada permukaan, dan biasanya terjadi proses balik yang cepat, sehingga mudah untuk diganti dengan molekul yang lain. Adsorpsi fisika didasarkan pada gaya Van Der Waals, dan dapat terjadi pada permukaan yang polar dan non polar. Adsorpsi juga mungkin terjadi dengan mekanisme pertukaran ion. Permukaan padatan dapat mengadsorpsi ion-ion dari larutan dengan mekanisme pertukaran ion. Karena itu ion pada gugus senyawa permukaan padatan adsorbennya dapat bertukar tempat dengan ion-ion adsorbat. Mekanisme pertukaran ini merupakan penggabungan dari mekanisme kemisorpsi dan fisorpsi, karena adsorpsi jenis ini akan mengikat ion-ion yang diadsorpsi dengan ikatan secara kimia, tetapi ikatan ini mudah dilepas kembali untuk dapat terjadinya pertukaran ion (Masruhin, 2018).

2.3.2 Isotermal Adsorpsi

Dalam sistem cair, isoterm adsorpsi menyatakan variasi adsorben dan adsorbat yang terjadi dalam larutan pada temperatur konstan. Pada kondisi kesetimbangan terjadi distribusi larutan antara fasa cair dengan fasa padat. Rasio dari distribusi tersebut merupakan fungsi konsentrasi dari larutan. Pada umumnya jumlah material yang diserap persatuan berat dari adsorben bertambah sejalan dengan bertambahnya konsentrasi meskipun hal tersebut tidak selalu berbanding lurus. Beberapa jenis adsorpsi isoterm yang dikenal adalah isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich (Masruhin, 2018).

Tipe isotermal adsorpsi dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi. Adsorpsi fase padat-cair pada umumnya menganut tipe isotermal Freundlich dan Langmuir. Ikatan yang terjadi antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben dapat terjadi secara fisisorpsi kimisorpsi. Nilai k menunjukkan kapasitas dari adsorpsi dimana semakin besar nilai k pada persamaan Langmuir dan Freundlich menunjukkan kapasitas maksimum makin besar pula (Wijayanti, 2018).

Isoterm adsorpsi Langmuir dianggap bahwa hanya sebuah adsorpsi tunggal yang terjadi. Adsorpsi tersebut terlokalisasi, artinya molekul-molekul zat hanya dapat diserap pada tempat-tempat tertentu dan panas adsorpsi tidak tergantung pada permukaan yang tertutup oleh adsorben. Isoterm adsorpsi Langmuir digunakan untuk menggambarkan adsorpsi kimia (Marsuhin, 2018). Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir menggambarkan hubungan antara konsentrasi zat terlarut dalam fasa cair dan fasa padat pada kondisi kesetimbangan, dapat dituliskan seperti persamaan sebagai berikut

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_a q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (2.4)$$

Dimana C_e merupakan konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan adsorpsi (mg/L), q_e adalah jumlah adsorbat yang terjerap per gram adsorben (mg/g), K_a adalah konstanta yang berhubungan dengan afinitas adsorpsi dan q_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben (mg/g) (Wijayanti, 2019).

Isoterm adsorpsi Freundlich menggambarkan adsorpsi jenis dimana adsorpsi terjadi pada beberapa lapis dan ikatannya tidak kuat. Persamaan isotermal Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan-lapisan dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben yang menghubungkan jumlah zat teradsorpsi dengan jumlah zat tersisa dalam larutan berair (Marsuhin, 2018). Dapat dituliskan dalam persamaan sebagai berikut

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

Dimana, q_e adalah jumlah adsorbat teradsorpsi per bobot adsorben (mg/g), K_f adalah kapasitas adsorpsi (mg/g) dan n adalah koefisien adsorpsi Freundlich (Wijayanti, 2019).

Jika reaksi adsorpsi dipandang sebagai reaksi kesetimbangan maka pada keadaan kesetimbangan ΔG berharga nol sehingga energi adsorpsi dirumuskan dalam persamaan (2.6)

$$E = -\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (2.6)$$

Diketahui E adalah energi adsorpsi, ΔG° adalah perubahan energi bebas Gibbs standar, R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), dan T adalah temperatur (K) (Azmiyawati, 2006).

Adsorpsi dikategorikan sebagai adsorpsi kimia jika energinya lebih dari 20,92 kJ / mol, dan jika kurang dari itu dikategorikan sebagai adsorpsi fisik (Adamson, 1990).

2.3.3 Faktor Adsorpsi

Secara umum, faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah sebagai berikut

1. Luas Permukaan

Semakin luas permukaan adsorben, maka makin banyak zat yang teradsorpsi. Luas permukaan adsorben ditentukan oleh ukuran partikel dan jumlah dari adsorben.

2. Jumlah Adsorben

Semakin banyaknya jumlah kitosan maka semakin besar pula kemampuan mengikat ion logam yang ada dalam larutan. Pada banyaknya jumlah kitosan maka jumlah gugus amina ($-\text{NH}_2$) akan semakin banyak sehingga kemampuan dalam mengikat ion logam semakin besar.

3. Jenis adsorbat

Peningkatan polarisabilitas adsorbat akan meningkatkan kemampuan adsorpsi molekul yang mempunyai polarisabilitas yang tinggi (polar) memiliki kemampuan tarik menarik terhadap molekul lain dibandingkan molekul yang tidak dapat membentuk dipol (non polar).

4. Konsentrasi Adsorbat

Semakin besar konsentrasi adsorbat dalam larutan maka semakin banyak jumlah substansi yang terkumpul pada permukaan adsorben.

5. Temperatur

www.itk.ac.id

Pemanasan atau pengaktifan adsorben akan meningkatkan daya serap adsorben terhadap adsorbat menyebabkan pori-pori adsorben lebih terbuka pemanasan yang terlalu tinggi menyebabkan rusaknya adsorben sehingga kemampuan penyerapannya menurun.

6. pH

pH larutan mempengaruhi kelarutan ion logam, aktivitas gugus fungsi pada adsorben dan kompetisi ion logam dalam proses adsorpsi. Pengaruh pH yang rendah akan mengurangi penyerapan ion logam kedalam kitosan karena bersaing dengan ion H⁺ untuk menyerap gugus amino bebas.

7. Kecepatan pengadukan

Menentukan kecepatan waktu kontak adsorben dan adsorbat. Bila pengadukan terlalu lambat maka proses adsorpsi berlangsung lambat pula, tetapi bila pengadukan terlalu cepat kemungkinan struktur adsorben cepat rusak, sehingga proses adsorpsi kurang optimal.

8. Waktu Kontak

Penentuan waktu kontak yang menghasilkan kapasitas adsorpsi maksimum terjadi pada waktu kesetimbangan.

9. Porositas

Porositas adsorben juga mempengaruhi daya adsorpsi dari suatu adsorben. Adsorben dengan porositas yang besar mempunyai kemampuan menyerap yang lebih tinggi dibandingkan dengan adsorben yang memiliki porositas kecil (Syauqiah, 2011). Secara umum ukuran pori suatu material diklasifikasikan menjadi tiga yaitu mikropori (< 2 nm atau < 20 Å), mesopori (2 – 50 nm atau 20 – 500 Å) dan makropori (> 50 nm atau > 500 Å) (Kaneko, 1994).

Tabel 2.3 Ukuran Pori – Pori (Thomas, 1998)

	Mikropori	Mesopori (<i>Transitional Pores</i>)	Makropori
Diameter (nm)	< 2	2 – 50	> 50
Volume Pori (cm ³ /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Luas Permukaan (m ² /g)	100 - 1000	10 - 100	0,5 - 2

2.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan sejenis mikroskop yang menggunakan elektron sebagai pengganti cahaya untuk melihat benda dengan resolusi tinggi. Analisis SEM bermanfaat untuk mengetahui mikrostruktur (termasuk porositas dan bentuk retakan) benda padat. Berkas sinar elektron dihasilkan dari filamen yang dipanaskan, disebut *electron gun*. Sebuah ruang vakum diperlukan untuk preparasi cuplikan. Cara kerja SEM adalah gelombang elektron yang dipancarkan *electron gun* terkondensasi di lensa kondensor dan terfokus sebagai titik yang jelas oleh lensa objektif. *Scanning coil* yang diberi energi menyediakan medan magnetik bagi sinar elektron. Berkas sinar elektron yang mengenai cuplikan menghasilkan elektron sekunder dan kemudian dikumpulkan oleh detektor sekunder atau detektor *backscatter* (Gunawan, 2010).

Prinsip kerja pada SEM adalah dengan menembakkan berkas elektron berenergi tinggi ke permukaan sampel yang akan diuji. Berkas tersebut akan dipantulkan oleh permukaan benda uji dan menghasilkan elektron sekunder ke satu arah dengan berkas yang dipantulkan memiliki intensitas tertinggi dan ke berbagai arah dengan intensitas yang sedang atau rendah. Elektron yang dipantulkan tersebut akan dideteksi oleh detektor didalam SEM untuk menentukan lokasi berkas yang dipantulkan dengan intensitas tertinggi. Arah pantulan elektron akan menunjukkan informasi profil permukaan sampel seperti bagaimana bentuknya dan kemana arah kemiringan struktur tersebut. Agar SEM dapat menghasilkan citra permukaan sampel yang tajam, maka permukaan sampel harus dapat memantulkan elektron dan dapat melepaskan elektron sekunder ketika ditembakkan dengan berkas elektron. Dengan memenuhi syarat tersebut maka hasil dari pengujian akan berupa sebuah gambar yang jelas dan dapat dianalisa dengan mudah (Setiadiputri, 2018).

2.5 Brunauer – Emmet – Teller (BET)

Brunauer – Emmet – Teller (BET) dapat digunakan setelah dilakukan uji menggunakan alat SAA (*Surface Area Analyzer*). Alat ini berfungsi untuk menentukan diameter dan volume pori, serta luas permukaan spesifik material. Berdasarkan prinsip adsorpsi desorpsi gas adsorbat. Mekanisme adsorpsi gas

tersebut berupa penyerapan gas (nitrogen, argon dan helium) pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada temperatur tetap. Jika diketahui volume gas (nitrogen, argon, atau helium) yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada temperatur dan tekanan tertentu dan diketahui secara teoritis luas permukaan dari satu molekul gas yang diserap, maka luas permukaan total padatan tersebut dapat dihitung. Luas permukaan merupakan jumlah pori pada setiap satuan luas dari sampel. Sementara luas permukaan spesifik adalah luas permukaan per satuan gram (Perwira, 2014).

Prinsip kerja SAA didasarkan pada siklus adsorpsi dan desorpsi isothermis gas N₂ oleh sampel serbuk pada suhu N₂ cair. Setiap siklus adsorpsi dan desorpsi menghasilkan variasi data tekanan proses, yang dengan hukum gas ideal PV=NRT sebagai fungsi volume gas. Dengan memasukkan sejumlah volume gas nitrogen yang diketahui kedalam tabung sampel, maka sensor tekanan akan memberikan data tekanan proses yang bervariasi. Data volume gas yang dimasukkan yang telah diketahui jumlahnya dan data hasil kenaikan tekanan dibuat sebagai persamaan BET yang dipakai sebagai dasar perhitungan luas permukaan serbuk.

$$\frac{1}{X \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} X \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

Dimana, P adalah tekanan kesetimbangan adsorpsi, P₀ adalah tekanan jenuh adsorpsi, X adalah berat gas yang diserap pada tekanan kesetimbangan P, X_m adalah berat gas yang diserap sebagai lapisan tunggal, C adalah tetapan energi adsorpsi dan P/P₀ adalah tekanan relatif adsorpsi (Rosyid, 2012).

2.6 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

FTIR merupakan salah satu alat yang menggunakan prinsip spektroskopi. Spektroskopi adalah spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi *fourier* untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya (Anam, 2007).

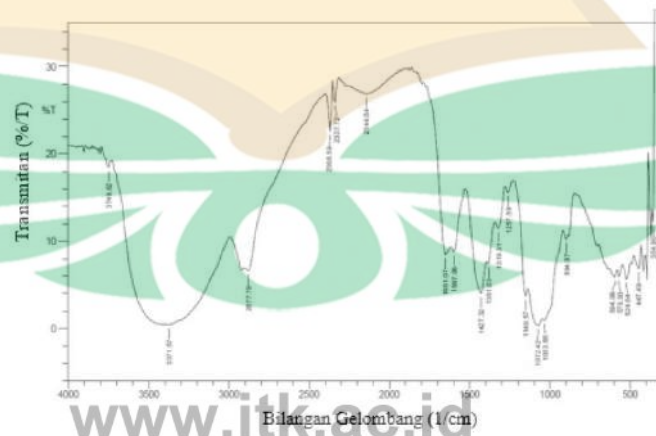
Salah satu hasil kemajuan instrumentasi IR adalah pemrosesan data seperti *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Teknik uji ini memberikan informasi dalam hal kimia, seperti struktur dan konformasional pada polimer dan polipaduan, perubahan induksi tekanan dan reaksi kimia. Dalam teknik ini padatan diuji

dengan cara merefleksikan sinar infra merah yang melalui tempat kristal sehingga terjadi kontak dengan permukaan cuplikan. Degradasi atau induksi oleh oksidasi, panas, maupun cahaya dapat diikuti dengan cepat melalui infra merah. Sensitivitas FTIR adalah 80 – 200 kali lebih tinggi dari instrumentasi disperse standar karena resolusinya lebih tinggi (Kroschwitz, 1990).

Karakterisasi material dengan pengujian FTIR yaitu metode pengujian berbasis serapan spektroskopi yang memiliki konsep yaitu, memberikan radiasi kepada sampel sehingga nantinya diketahui perilaku sampel tersebut terhadap radiasi yang diberikan, apakah radiasi tersebut terserap atau terlewat. Tujuan dari pengujian FTIR yaitu untuk mengetahui seberapa baik sampel tersebut menyerap cahaya pada tiap panjang gelombang (Suryadi, 2011).

Teknik pengoperasian FTIR berbeda dengan spektrofotometer infra merah. Pada FTIR digunakan suatu interferometer Michelson sebagai pengganti monokromator yang terletak di depan monokromator. Interferometer ini akan memberikan sinyal ke detektor sesuai dengan intensitas frekuensi vibrasi molekul yang berupa interferogram (Bassler, 1986).

Interferogram juga memberikan informasi yang berdasarkan intensitas spektrum dari setiap frekuensi. Informasi yang keluar dari detektor diubah secara digital dalam komputer dan ditransformasikan sebagai domain, tiap – tiap satuan frekuensi dipilih dari interferogram yang lengkap (*fourier transform*). Kemudian sinyal itu diubah menjadi spektrum IR sederhana. Spektroskopi FTIR digunakan untuk mendeteksi sinyal lemah, menganalisis sampel dengan konsentrasi rendah dan menganalisis getaran (Silverstain, 1967).



Gambar 2.4 Spektrum FTIR KITOSAN RAJUNGAN (Supriyantini, 2018)

Hasil Uji FTIR gambar 2.4, diketahui kitosan hasil penelitian mengandung gugus OH⁻ yang ditunjukkan dengan adanya nilai absorpsi 3371,57 cm⁻¹ yang berguna untuk melepaskan gugus asetil dari gugus asetimida dan menghasilkan gugus amina (-NH₂) yang memiliki kemampuan untuk mengikat ion logam. Kitosan hasil penelitian ini belum mengalami deasetilasi penuh (90-100%), hal ini ditandai dengan masih terdapatnya gugus asetimida dengan nilai absorpsi 1651,07 cm⁻¹.

Tabel 2.4 Gugus Fungsi dan Bilangan Gelombang Kitosan (Buhlmann, 2006)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Intensitas
Alkohol		
O – H st	3650 – 3200	Bervariasi
N – H st	≈ 3300	Kuat
C – O st	1260 – 970	Kuat
Amida		
C = O	1655 – 1630	Kuat
HN – C = O (2°)	≈ 1530	1 peak
H ₂ N – C = O (1°)	≈ 1690	2 peak

2.7 Atomic Adsorption Spectrophotometry (AAS)

Metode AAS menggunakan prinsip absorpsi cahaya oleh atom. Apabila suatu cahaya dilewatkan pada suatu sampel maka sebagian cahaya tersebut akan diserap. Panjang gelombang yang spesifik dapat dimiliki dalam penyerapan energi yang berlangsung untuk setiap logam dan berdasarkan pada Hukum Lambert - Beer yaitu nilai serapan cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi larutan standar. Hukum ini berlaku untuk sinar monokromatik, yaitu cahaya yang memiliki pita panjang gelombang yang berdekatan. Aspek kuantitatif dari metode spektrofotometri dijelaskan dalam Hukum Lambert - Beer, yaitu sebagai berikut (Ramadhani, 2019)

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c \quad (2.8)$$

Dimana, A adalah absorpsi, ϵ adalah absorptivitas molar (Mol/L), a adalah absorptivitas (gr/L), b adalah tebal nyala (nm) dan c adalah konsentrasi (mg/L)

Pengukuran AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometry*) menggunakan *Hallow Cathode Lamp* untuk mengetahui konsentrasi besi dari sebuah cuplikan.

Hallow Cathode dapat memancarkan energi radiasi sesuai dengan energi yang digunakan untuk transisi elektron atom (Suryati, 2011).

Konsentrasi ion logam berat yang teradsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan – persamaan sebagai berikut

$$\text{Daya Adsorpsi \%} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\% \quad (2.9)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (2.10)$$

Dimana, C_o adalah konsentrasi ion logam sebelum adsorpsi (mg/L), C_e adalah konsentrasi ion logam sesudah adsorpsi (mg/L), q_e adalah jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben (mg/g), V adalah volume larutan ion logam (L) dan m adalah massa adsorben (gr) (Supriyantini, 2018).

2.8 Uji Statistik ANOVA

Metode Anova, Uji Anova adalah bentuk khusus dari analisis statistik yang banyak digunakan dalam penelitian eksperimen. metode analisis ini dikembangkan oleh R.A Fisher. Uji Anova juga adalah bentuk uji hipotesis statistik dimana mengambil kesimpulan berdasarkan data atau kelompok statistik inferentif. Hipotesis nol dari uji Anova adalah bahwa data adalah simple random dari populasi yang sama sehingga memiliki ekspektasi mean dan varians yang sama. Sebagai contoh penelitian perbedaan perlakuan terhadap sampel pasien yang sama. Hipotesis nol nya adalah semua perlakuan akan memiliki efek yang sama (Septiadi, 2020).

Anova dua arah tanpa inetraksi digunakan untuk melihat perbandingan rata-rata beberapa kelompok biasanya lebih dari dua kelompok. Anova dua arah tanpa interaksi digunakan pada kelompok yang digunakan berasal dari sampel yang sama tiap kelompok. Sama disini diartikan berasal dari kategori yang sama. Anova dua arah tanpa interaksi merupakan pengujian hipotesis beda tiga rata-rata atau lebih dengan dua faktor yang berpengaruh dan interaksi antara kedua faktor tersebut ditiadakan. Tujuannya adalah untuk menguji apakah ada pengaruh dan berbagai kriteria yang diuji terhadap hasil yang diinginkan, atau hipotesisnya adalah tidak ada perbedaan k rata-rata ($k > 2$) pada perlakuan pertama; tidak ada perbedaan k rata-rata ($k > 2$) pada perlakuan kedua; dan tidak ada efek interaksi

antara perlakuan pertama dan kedua (Febriyono, 2015). Untuk menentukan derajat kebebasan, terdiri dari: www.itk.ac.id

Derajat kebebasan baris

$$df_{baris} = (r - 1) \quad 2.11$$

Derajat kebebasan kolom

$$df_{kolom} = (k - 1) \quad 2.12$$

Derajat kebebasan galat

$$df_{galat} = (r - 1) \cdot (k - 1) \quad 2.13$$

Derajat kebebasan total

$$df_{total} = (rk - 1) \quad 2.14$$

Dalam hal perhitungan ANOVA dua arah tanpa berinteraksi, yaitu:

Jumlah kuadrat

$$JKT = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^k x_{ij}^2 - \left(\frac{T^{**2}}{rk}\right) \quad 2.15$$

$$JKB = \sum_{i=1}^r \left(\frac{T_i^{*2}}{k}\right) - \left(\frac{T^{**2}}{rk}\right) \quad 2.16$$

$$JJK = \sum_{j=1}^k \left(\frac{T_j^{*2}}{r}\right) - \left(\frac{T^{**2}}{rk}\right) \quad 2.16$$

$$JKG = JKT - JKB - JJK \quad 2.17$$

Dimana, JKT adalah jumlah kuadrat total, JKB adalah jumlah kuadrat baris, JJK adalah jumlah kuadrat kolom dan JKG adalah jumlah kuadrat galat.

Kuadrat tengah

$$KTB = \frac{JKB}{df_{baris}} \quad 2.18$$

$$KTK = \frac{JKK}{df_{kolom}} \quad 2.19$$

$$KTG = \frac{JKG}{df_{galat}} \quad 2.20$$

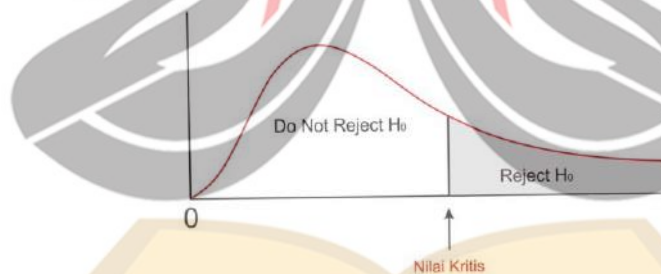
Dimana, KTB adalah kuadrat tengah baris, KTK adalah kuadrat tengah kolom dan KTG adalah kuadrat tengah galat.

Rasio uji (F hitung)

$$F_1 \text{ hitung} = \frac{KTB}{KTG} \quad 2.21$$

$$F_2 \text{ hitung} = \frac{KTK}{KTG} \quad 2.22$$

Dimana, F_1 hitung adalah rasio uji kuadrat tengah baris dengan kuadrat tengah galat dan F_2 hitung adalah Rasio uji kuadrat tengah kolom dengan kuadrat tengah galat. Kriteria pengujian wilayah kritis disesuaikan dengan F tabel. Berdasarkan tingkat signifikan (tingkat kesalahan) 0,1 (tingkat kepercayaan 90%) dan derajat kebebasan, dengan menggunakan tabel distribusi F pada Gambar 2.5 dapat ditentukan F tabel terbagi atas:



Gambar 2.5 Wilayah Kritis Distribusi F (Febriyano, 2015)

Rata-rata baris

$$F \text{ tabel 1 dengan } (\alpha, df_{baris}, df_{galat}) \quad 2.23$$

$$F \text{ tabel 2 dengan } (\alpha, df_{kolom}, df_{galat}) \quad 2.24$$

Tabel 2.5 Titik Persentase Distribusi F untuk Probabilitas = 0,10 (Febriyano, 2015)

df untuk

df untuk pembilang (N1)

penyebut (N2)	1	2	3	4	5
1	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24
2	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29
3	5,54	5,46	5,39	5,34	5,31
4	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05
5	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45

Untuk mendapatkan wilayah kritis atau daerah pengujian dilakukan pencarian batas wilayah penolakan H_0 atau penerimaan H_0 , yaitu jika F hitung $>$ F tabel, maka H_0 ditolak. Jika F hitung $<$ F tabel, maka H_0 diterima (Febriyano, 2015).

2.9 Penelitian Terdahulu

Berikut adalah penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang akan dilakukan

Tabel 2.6 Daftar Penelitian Terdahulu

No.	Nama Peneliti	Hasil Penelitian
1	Indah Sanjaya, dkk / 2007	Mengontakkan kitosan 1 gr dengan 20 ml larutan $Pb(NO_3)_2$ dengan konsentrasi 98,3896 mg/L dengan variasi waktu kontak 10, 30, 50, 70, 90, 110 dan 130 menit. Didapatkan pada variasi 10, 30 dan 50 menit terdapat peningkatan penyerapan yang cukup signifikan. Sedangkan, pada variasi 70, 90 dan 110 menit tidak terdapat perubahan yang signifikan. Hal tersebut menunjukkan terjadinya kesetimbangan adsorpsi, dimana gugus fungsi kitosan telah dijenuhi oleh Pb^{2+} yang mengisi lapisan monolayer yang menutup seluruh permukaan adsorben.
2	Irene F. Nucifera dkk / 2016	Mengontakkan adsorben kitosan-kaolin sebanyak 1 gr pada larutan tunggal ion logam Cu(II) dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Adsorpsi dengan adsorben kitosan-kaolin dengan konsentrasi 30 mg/L pada pH 7 dan waktu kontak 30 menit terjadi penurunan konsentrasi ion logam Cu(II) sebesar 99,79%. Diketahui bahwa waktu kontak lebih dari 30 menit akan mengalami proses desorpsi.
3	Endang Supriyantini dkk / 2018	Mengontakkan variasi adsorben kitosan 1 gr, 2 gr, 4 gr dan 8 gr pada larutan tunggal ion logam timbal (Pb) dengan konsentrasi 10 mg/L selama 30 menit dalam 200 rpm dan didiamkan selama

15 menit. Melakukan pengujian FTIR terhadap kitosan didapatkan derajat deasetilasi sebesar 80,3% dimana, kitosan yang memiliki derajat deasetilasi lebih dari 60% siap digunakan sebagai adsorban. Pada pengujian AAS diperoleh daya serap dengan variasi masing – masing 8,09; 36,26; 45,42; dan 57,47%. Daya serap tertinggi hanya 57,47% dikarenakan proses adsorpsi dipengaruhi oleh ukuran partikel, dimana pada penelitian ini ukuran partikel yaitu 250 μ m atau 60 mesh. Semakin besar jumlah kitosan yang digunakan maka akan semakin besar pula nilai daya adsorpsi terhadap kadar logam berat timbal (Pb), karena jumlah gugus amino (NH₂) yang semakin banyak.

