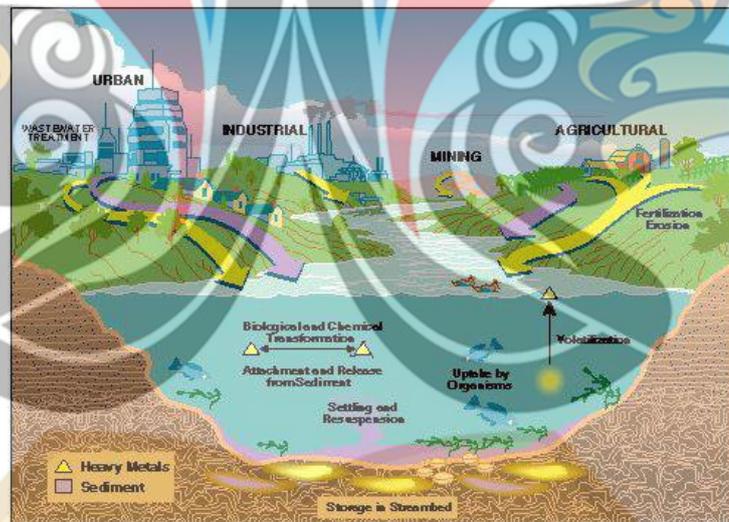


## BAB II

# TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab 2 tinjauan pustaka akan dijelaskan mengenai keterkaitan beberapa referensi terhadap penelitian “Pemanfaatan Kitosan Cangkang Rajungan dan Lempung Bentonit Teraktivasi Asam Sebagai Adsorben Ion Logam  $Pb^{2+}$ ”. Bab 2 ini meliputi beberapa aspek bahasan, diantaranya : logam berat, timbal (Pb), kitin, kitosan, lempung, aktivasi, adsorpsi, adsorben, *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Forier Transform Infra Red* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Surface Area Analyzer* (SAA), *Atomic Adsorption Spectrophotometry* (AAS) dan penelitian terdahulu.

### 2.1 Logam Berat



Gambar 2.1 Perilaku Logam Berat di Lingkungan (Adhani dan Husaini, 2017)

Logam berat umumnya memiliki densitas lebih dari  $5 \text{ g/cm}^3$  dan mempengaruhi lingkungan dan organisme hidup. Logam ini mempertahankan berbagai biokimia dan fungsi fisiologis dalam organisme hidup ketika dalam konsentrasi yang sangat rendah, namun logam berat menjadi berbahaya ketika mereka melebihi ambang batas konsentrasi yang tertentu. Meskipun diakui bahwa logam berat memiliki banyak efek yang merugikan kesehatan dan terakhir untuk jangka waktu yang panjang, paparan logam berat terus dan meningkat di banyak

bagian dunia. Logam berat adalah polutan lingkungan yang signifikan dan toksisitas logam berat adalah masalah peningkatan signifikan untuk alasan ekologi, evolusi, gizi dan lingkungan. Logam berat termasuk unsur penting yang diperlukan makhluk hidup. Dalam kadar yang tidak berlebihan sebagai *trace element*, logam berat esensial seperti tembaga (Cu), selenium (Se), Besi (Fe) dan Zink (Zn) dibutuhkan untuk menjaga metabolisme tubuh manusia. Sebaliknya logam berat yang non esensial (elemen mikro) tidak mempunyai fungsi di dalam tubuh manusia, dan bahkan sangat berbahaya hingga dapat menyebabkan keracunan (toksik) pada manusia diantaranya: timbal (Pb), merkuri (Hg), arsenik (As) dan cadmium (Cd) (Adhani dan Husaini, 2017).

## 2.2 Timbal (Pb)

Timbal bersifat lunak serta berwarna biru atau abu-abu dengan kilau logam, nomor atom 82 mempunyai titik leleh 327,4°C dan titik didih 1.620°C. Logam ini bertitik lebur rendah, mudah dibentuk, mempunyai sifat kimia yang aktif, sehingga dapat digunakan untuk melapisi logam untuk mencegah perkaratan. Timbal termasuk logam berat "*trace metals*" karena mempunyai berat jenis lebih dari lima kali berat jenis air. Timbal merupakan sebuah unsur maka tidak mengalami degradasi (penguraian) dan tidak dapat dihancurkan (Adhani dan Husaini, 2017).

Hasil penelitian kualitas air Sungai Mahakam yang dilakukan Budiono pada tahun 2018 menemukan kadar logam berat timbal (Pb<sup>2+</sup>) yang ada di beberapa titik di Sungai Mahakam, ditunjukkan pada tabel berikut ini :

Tabel 2.1 Analisa Kadar Timbal di Sungai Mahakam (Budiono, 2018)

No	Periode Sampling (bulan-tahun)	Nama Area	Timbal (mg/L)
1	April 2018	hilir Kupang Baru	0,648
2	April 2018	hulu Kupang Baru	0,648
3	April 2018	mulut sawit Kupang Baru	0,593
4	April 2018	hulu Muara Siran	0,643
5	April 2018	Muara Sabintulung	0,644
6	April 2018	hulu Tunjungan	0,696
7	April 2018	Kedang Rantau	0,209

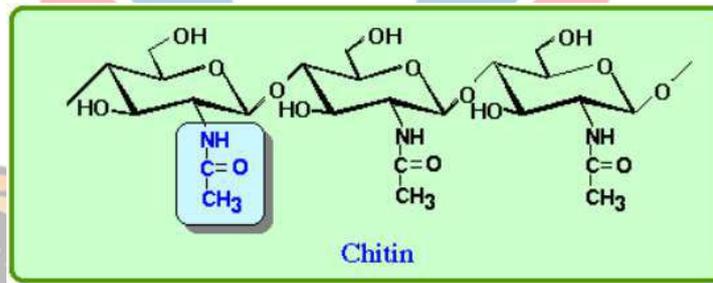
8	Mei 2018	hilir Muara Ancalong	0,077
9	Mei 2018	hilir Puan Cepak	0,093
10	Mei 2018	Hulu Sanbitulung	0,015
11	Mei 2018	Teratak	0,043
12	Desember 2018	hulu Muara Siran	0,133

Dari penelitian tersebut diketahui ada beberapa tempat di Sungai Mahakam yang mengandung timbal melebihi kadar baku mutu yang ditetapkan Perda Prov. Kaltim No. 2 Tahun 2011 mengenai pengelolaan kualitas air dan pengendalian pencemaran air yaitu sekitar 0,03 ppm. Sumber pencemaran tersebut diduga berasal dari limbah cair kelapa sawit yang dibuang di rawa yang kemudian mengalir ke Sungai Mahakam (Budiono, 2018). Industri kelapa sawit menghasilkan limbah cair yang berasal dari air kondensat rebusan (*stirilizer condensate*), air drab (*sludge water*), karena adanya pengenceran dan air dair hidrosiklon. Jumlah air yang dibutuhkan akan sangat berpengaruh pada kuantitas air limbah yang dihasilkan dan kepekatan air limbah terutama total solid, padatan melayang dan lemak/minyak. Pabrik pengolahan kelapa sawit membutuhkan air rata-rata sebanyak 2,2 m<sup>3</sup>/ton TBS (Tandan Buah Segar) sehingga menghasilkan air limbah sebanyak 1,2 – 1,7 m<sup>3</sup>/ton TBS atau kira-kira setara dengan 2-3 ton/ton minyak yang dihasilkan (Maulinda, 2013).

Keracunan Pb yang telah dilaporkan berasal dari penggunaan air dengan kandungan Pb antara 0,04 ppm - 1 ppm atau lebih. Kandungan Pb 0,1 ppm sudah mengakibatkan kehidupan akan terganggu. Menurut ketentuan WHO, kadar Pb dalam darah manusia yang tidak terpapar oleh Pb adalah sekitar 10 -25 µg/100 ml. Paparan bahan tercemar Pb dapat menyebabkan gangguan pada organ sebagai berikut : gangguan neurologi (susunan syaraf), gangguan terhadap fungsi ginjal, menyebabkan gangguan pada sistem reproduksi berupa keguguran, kesakitan dan kematian janin. Logam berat Pb mempunyai efek racun terhadap gamet dan dapat menyebabkan cacat kromosom. Anak -anak sangat peka terhadap paparan Pb di udara. Paparan Pb dengan kadar yang rendah yang berlangsung cukup lama dapat menurunkan IQ . Keracunan Pb dapat dapat menyebabkan terjadinya anemia akibat penurunan sintesis globin walaupun tidak tampak adanya penurunan kadar zat besi dalam serum (Sudarmaji, dkk., 2006).

## 2.3 Kitin

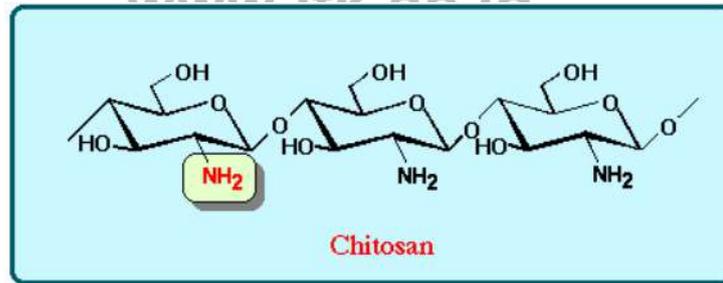
Kitin merupakan salah satu tiga besar dari polisakarida yang paling banyak ditemukan selain selulosa dan *starch* (zat tepung). Kitin menduduki peringkat kedua setelah selulosa sebagai komponen organik paling banyak di alam. Kitin banyak ditemukan secara alamiah pada kulit jenis crustacea, antara lain rajungan, udang, lobster. Kitin juga banyak ditemukan di dalam rangka luar *marine zooplankton* termasuk jenis coral dan *jellyfish*. Jenis serangga yaitu kupu-kupu, kumbang mempunyai zat kitin terutama pada lapisan kutikula luar. Pada dinding sel *yeast*, dan jenis jamur lainnya banyak ditemukan kitin. Kitin merupakan polimer alamiah yang dapat ditemukan di alam berbeda-beda tergantung pada sumbernya (Taufan, 2010).



Gambar 2.2 Struktur Kitin (Taufan, 2010)

Secara umum kitin mempunyai bentuk fisis berupa kristal berwarna putih hingga kuning muda, tidak berasa tidak berbau dan memiliki berat molekul yang besar dengan nama kimia *Poly N-acetyl-D-glucosamine* (atau *beta (1-4) 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose*). Dari gambar diatas secara struktural dilihat dari gugusnya dimana kitin termasuk kedalam heteropolimer. Kitin merupakan polimer alamiah (*biopolymer*) dengan rantai molekul yang sangat panjang dengan rumus molekul dari kitin yaitu  $[C_8H_{13}O_5N]_n$  (Taufan, 2010).

## 2.4 Kitosan



Gambar 2.3 Struktur Kitosan (Taufan, 2010)

Kitosan dihasilkan dari kitin dan mempunyai struktur kimia yang sama dengan kitin, terdiri dari rantai molekul yang panjang dan berat molekul yang tinggi. Perbedaan antara kitin dan kitosan adalah pada setiap cincin molekul kitin terdapat gugus asetil ( $-\text{CH}_3\text{-CO}$ ) pada atom karbon kedua, sedangkan pada kitosan terdapat gugus amina ( $-\text{NH}$ ). Kitosan dapat dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi yaitu dengan cara direaksikan dengan menggunakan alkali konsentrasi tinggi dengan waktu yang relatif lama dan suhu tinggi. Kitosan dapat diperoleh dengan berbagai macam bentuk morfologi diantaranya struktur yang tidak teratur, bentuknya kristalin atau semi kristalin. Selain itu dapat juga berbentuk padatan amorf berwarna putih dengan struktur kristal tetap dari bentuk awal kitin murni. Kitosan memiliki sifat biologi dan mekanik yang tinggi diantaranya adalah *biorenewable*, *biodegradable*, dan biofungsional. Kitosan mempunyai rantai yang lebih pendek daripada rantai kitin (Taufan, 2010). Keberadaan gugus hidroksil ( $-\text{OH}$ ) dan amino ( $-\text{NH}_2$ ) sepanjang rantai polimer mengakibatkan kitosan sangat efektif mengadsorpsi kation ion logam berat (Sukma dkk., 2014).



Gambar 2.4 Kitosan dari Rajungan

[www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)

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 dihasilkan limbah kulit keras (cangkang) cukup banyak yang jumlah dapat 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. Padahal limbah cangkang rajungan masih mengandung senyawa kimia cukup banyak, diantaranya ialah protein 30-40 %; mineral ( $\text{CaCO}_3$ ) 30-50%; dan kitin 20-30%. Kitin yang terkandung dalam cangkang rajungan tersebut dapat diproses lebih lanjut menghasilkan kitosan yang mempunyai banyak manfaat di bidang industri. Proses pembuatan kitosan ada 3 tahap yaitu deproteinasi bertujuan untuk mengurangi kadar protein dengan menggunakan larutan alkali encer dan pemanasan yang cukup. Proses demineralisasi bertujuan untuk mengurangi kadar mineral ( $\text{CaCO}_3$ ) dengan menggunakan asam konsentrasi rendah untuk mendapatkan kitin. Kemudian proses deasetilasi bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil dari kitin melalui pemanasan dalam larutan alkali kuat dengan konsentrasi tinggi (Rahayu, 2007).

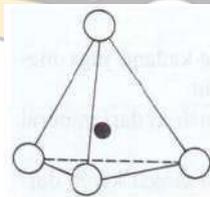
## 2.5 Lempung



Gambar 2.5 Lempung yang Telah dihaluskan

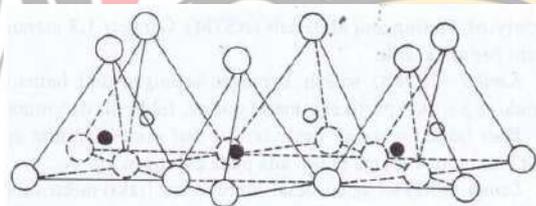
Lempung mengandung paling banyak bahan-bahan anorganik, yang berisi kumpulan mineral-mineral dan bahan koloid. Bagian tanah yang paling aktif adalah koloid. Hampir semua tanah lempung bertipe koloid anorganik dengan butir-butir

individunya berbentuk gepeng dan berlapis-lapis. Sistem lempung terdiri dari dua bagian yang berlainan, yaitu (1) ikatan yang relatif kuat dan tidak larut seperti lapisan alumina silikat; dan (2) kumpulan kation-kation yang tidak kuat terikat seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Berdasarkan kandungan mineralnya, tanah lempung dapat dikelompokkan seperti smektit (montmorillonit), kaolinit, haloisit, klorit, dan ilit. Mineral montmorillonit termasuk dalam kelompok smektit dan mempunyai komposisi beragam. Dari berbagai mineral lempung tersebut, montmorillonit merupakan kelompok lempung yang paling banyak menarik perhatian karena montmorillonit mempunyai kemampuan untuk mengembang (*swelling*) dan memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan (*exchangeable cations*) serta dapat diinterkalasi (*intercalated*). Montmorillonit kualitas komersial sering disebut dengan bentonit (kandungan montmorillonitnya  $\geq 85\%$ ) yang umumnya mengandung kation - kation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , dan  $\text{Ca}^+$  yang mudah ditukarkan. Pengamatan secara visual, lempung montmorillonit mempunyai ciri - ciri berwarna pucat dengan penampakan putih kadang - kadang kekuningan, hijau muda, merah muda bahkan sampai kecoklatan (Saraswati, 2005).



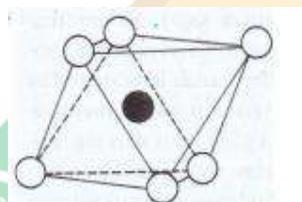
○ & ○ oksigen

(a)



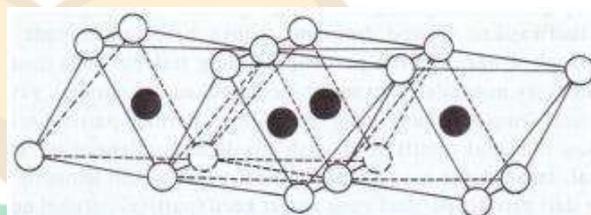
● & ○ silikon

(b)



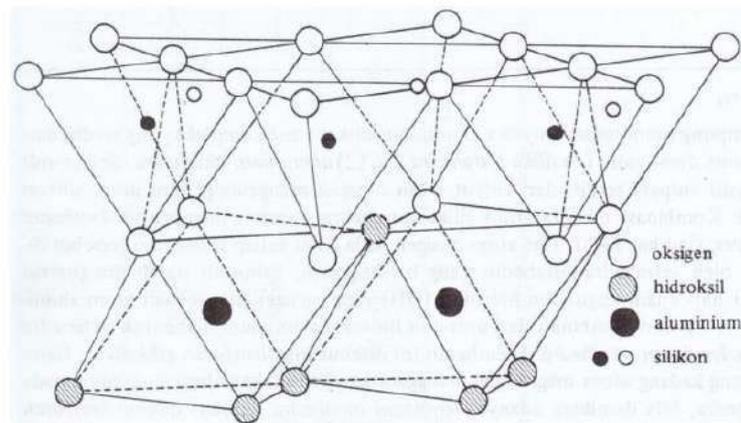
○ & ○ hidroksil

(c)



● aluminium

(d)



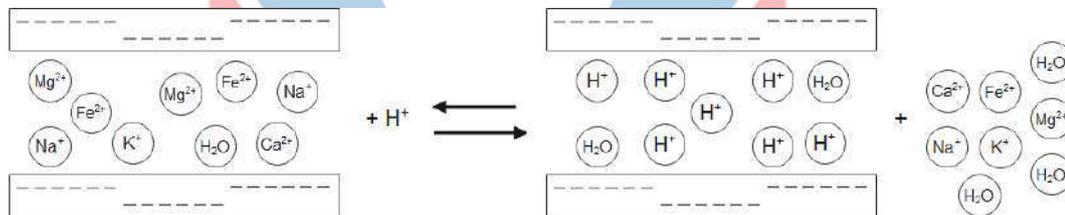
(e)

Gambar 2.6 Struktur Mineral Lempung; (a) Silika Tetrahedral, (b) Lembaran Silika, (c) aluminium oktahedral, (d) Lembaran Oktahedral, (e) Lembaran Elemen Silika - Gibbsite (Endah, 1995)

Mineral lempung merupakan senyawa aluminium silikat yang kompleks yang terdiri dari satu atau dua unit dasar yaitu (1) silika tetrahedral dan (2) aluminium oktahedral. Setiap unit tetrahedral (bersisi empat) terdiri dari empat atom oksigen mengelilingi satu atom silikon yang ditunjukkan pada Gambar 2.6 (a). Kombinasi dari unit-unit silika tetrahedral tersebut membentuk lembaran silika (*silica sheet*) yang ditunjukkan pada gambar Gambar 2.6 (b). Tiga atom oksigen pada dasar setiap tetrahedral tersebut dipakai bersama oleh tetrahedral - tetrahedral yang bersebelahan. Unit-unit oktahedral (bersisi delapan) terdiri dari enam gugus ion hidroksil (OH) yang mengelilingi sebuah atom aluminium yang ditunjukkan pada Gambar 2.6 (c), dan kombinasi dari unit - unit hidroksil aluminium berbentuk oktahedral itu membentuk lembaran oktahedral, lembaran ini disebut juga lembaran gibbsite yang ditunjukkan pada gambar 2.6 (d). Kadang-kadang atom magnesium menggantikan kedudukan atom aluminium pada unit-unit oktahedral bila demikian adanya, lembaran oktahedral tersebut disebut lembaran brucite. Bila lembaran silika itu ditumpuk di atas lembaran oktahedral seperti terlihat pada Gambar 2.6 (e), atom-atom oksigen tersebut akan menggantikan posisi ion hidroksil pada oktahedral untuk memenuhi keseimbangan muatan mereka (Endah, 1995).

## 2.6 Aktivasi

Aktivasi pada lempung merupakan proses meningkatkan potensi lempung sebagai adsorben dengan cara melarutkan pengotor-pengotor atau senyawa-senyawa yang dapat menutupi pori lempung sehingga meningkatkan karakteristik dan kemampuan adsorben lempung. Sebelum digunakan sebagai adsorben, lempung harus diaktivasi terlebih dahulu untuk melepaskan pengotor – pengotor dari kisi struktur, sehingga secara fisik rangkaian struktur (*framework*) memiliki area yang lebih luas. Seperti Gambar 2.7 yang menunjukkan ilustrasi pertukaran kation pada ruang antar lapis mineral montmorillonit penyusun lempung (Sadiana, 2018).



Gambar 2. 7 Ilustrasi Pertukaran Kation pada Ruang Antar Lapis Mineral Montmorilonit penyusun lempung

Tahap aktivasi lempung bertujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi lempung dengan cara mencuci lempung dari fraksi pengotornya seperti senyawa organik yang masih menutupi situs-situs aktif lempung tersebut. Senyawa  $\text{KMnO}_4$  digunakan sebagai oksidator kuat yang bekerja baik untuk mengoksidasi senyawa-senyawa organik apabila bekerja dalam suhu tinggi dan dalam suasana asam. Senyawa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  digunakan sebagai pemberi suasana asam pada proses aktivasi, dimana senyawa ini tidak menyebabkan dealuminasi yaitu proses destruksi aluminium yang merupakan komponen penyusun lempung seperti silikon oksida. Senyawa  $\text{HCl}$  juga digunakan sebagai pemberi suasana asam kuat untuk mengikat sejumlah molekul air yang tersisa (Nurwahida, 2013).

## 2.7 Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu proses penyerapan atom, ion, atau molekul dalam larutan pada suatu permukaan zat penyerap akibat medan gaya pada permukaan adsorben yang menarik molekul – molekul adsorbat. Zat yang diserap disebut adsorbat, sedangkan zat yang menyerap disebut adsorben (Faradilla, dkk., 2016).

Proses adsorpsi digambarkan dengan persamaan isoterm adsorpsi yang menjelaskan proses distribusi adsorbat di antara fase cair dan fase padat. Isoterm adsorpsi yang umum digunakan yaitu isoterm Freundlich (adsorpsi fisika) dan isoterm Langmuir (adsorpsi kimia). Isoterm Freundlich menggambarkan adsorpsi jenis dimana adsorpsi terjadi pada beberapa lapis dan ikatannya tidak kuat (Masruhin, 2018). Persamaan Freundlich dituliskan pada rumus berikut :

$$\text{Log } Q = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (2.1)$$

Dimana  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L).  $Q$  adalah jumlah adsorbat teradsorpsi per bobon adsorben (mg/g).  $k$  adalah konstanta adsorpsi Freundlich dan  $n$  adalah konstanta empiris (Wijayanti dan Kurniawati, 2019).

Sedangkan isoterm 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 (Masruhin, dkk., 2018). Persamaan Langmuir dituliskan pada rumus berikut :

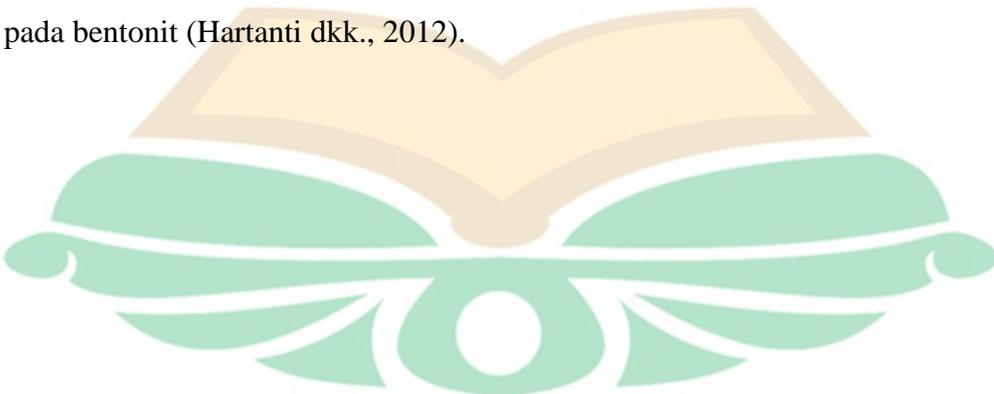
$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{K \cdot b} + \frac{1}{b} C_e \quad (2.2)$$

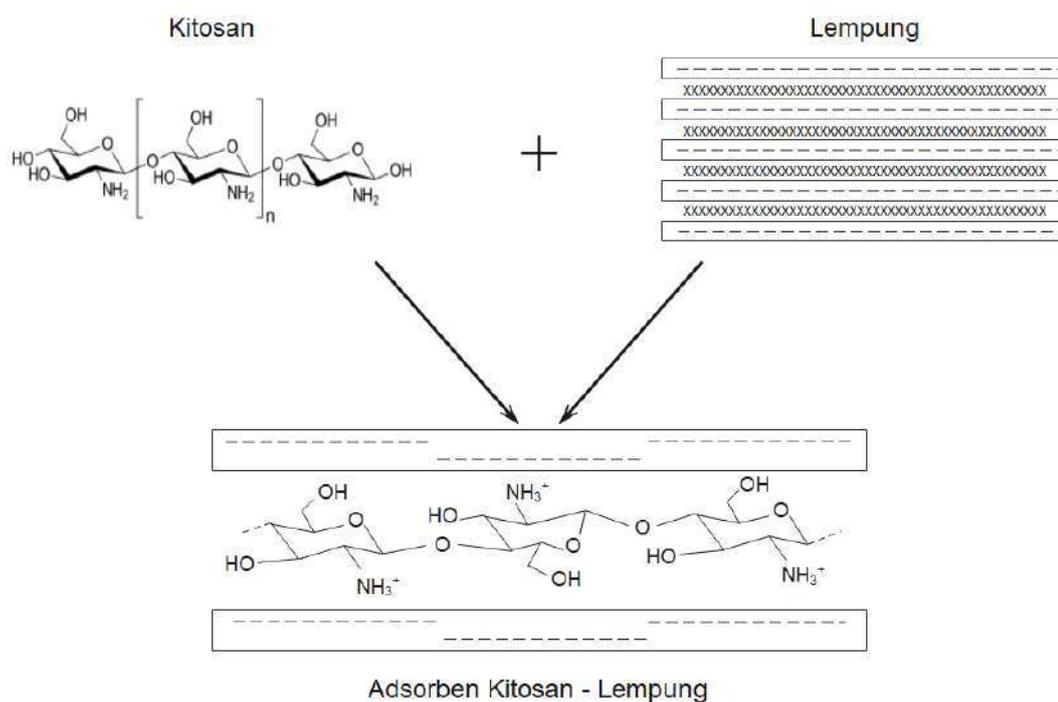
Dimana  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L).  $Q$  adalah jumlah adsorbat teradsorpsi per bobon adsorben (mg/g).  $K$  adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi (L/mg), dan  $b$  adalah kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben (mg/g) (Wijayanti dan Kurniawati, 2019).

## 2.8 Adsorben

Pemilihan jenis adsorben dalam proses adsorpsi harus disesuaikan dengan sifat dan keadaan zat yang akan diadsorpsi dan nilai komersilnya. Kebanyakan adsorben adalah bahan - bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding pori-pori di dalam partikel itu. Adsorben yang telah jenuh dapat diregenerasi agar dapat digunakan kembali untuk proses adsorpsi (Faradilla, dkk., 2016). Kitosan dapat dijadikan adsorben karena keberadaan gugus amina dan hidroksil sepanjang rantai polimer mengakibatkan kitosan sangat efektif mengadsorpsi kation ion logam berat maupun kation dari zat-zat organik. Situs aktif

pada kitosan diperankan oleh atom N dari gugus amina ( $-\text{NH}_2$ ) dan atom O dari gugus hidroksil ( $-\text{OH}$ ). Kedua atom tersebut mempunyai elektron bebas yang dapat mengikat proton atau ion logam membentuk ikatan kompleks. Sedangkan lempung dijadikan adsorben karena lempung memiliki struktur berlapis tipe 2 : 1. Struktur berlapis umumnya mampu menginterkalasi senyawa-senyawa organik ataupun ion. Untuk memodifikasi adsorben lempung sehingga dapat dikompositkan dengan kitosan perlu dilakukannya aktivasi pada lempung dengan menggunakan larutan asam. Tujuan aktivasi lempung yaitu untuk menghilangkan pengotor seperti senyawa-senyawa organik yang masih menutupi situs-situs aktif lempung tersebut. Setelah itu penambahan asam asesat pada kitosan yang bertujuan untuk menata ulang susunan polimer kitosan. Pada proses ini, ikatan hidrogen antar molekul putus dan membuat rantai polimer terenggang, yang mengakibatkan pori-pori kitosan terbuka sehingga meningkatkan fleksibilitasnya untuk bereaksi dengan gugus fungsional dari lempung (Novi dkk., 2016). Komposit ini dapat terbentuk karena kitosan mempunyai satu gugus amino dan dua gugus hidroksil, dimana gugus ini dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus Si-OH dari montmorilonit. Proses immobilisasi kitosan dengan bentonit melibatkan gugus fungsional utama yaitu  $-\text{NH}_2$  yang diaktifasi dengan larutan asam akan mengalami protonasi menghasilkan muatan positif menjadi  $-\text{NH}_3$  dan gugus fungsional bentonit yang diaktifasi asam akan menghasilkan muatan negatif menjadi  $-\text{OH}$ . Perbedaan muatan diantara kedua situs aktif tersebut memungkinkan terjadinya interaksi elektrostatik. Ikatan hidrogen diperkirakan terjadi antara gugus  $-\text{NH}_3$  pada kitosan dengan gugus  $-\text{OH}$  pada bentonit (Hartanti dkk., 2012).





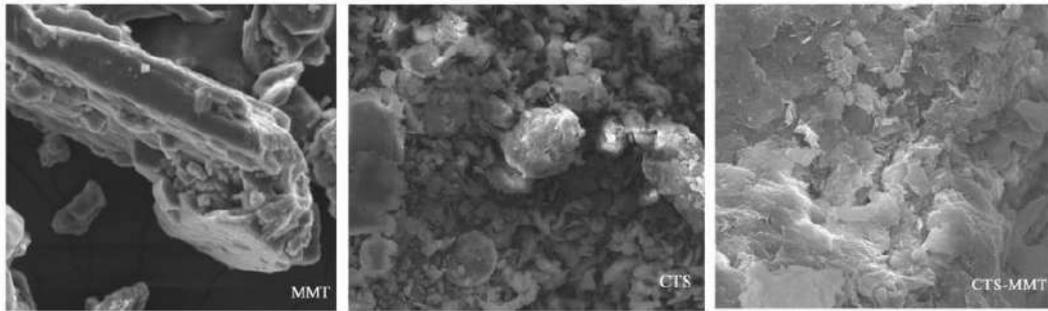
Gambar 2.7 Reaksi *Crosslink* Antara Kitosan dan Lempung

Gambar 2.7 menunjukkan reaksi *crosslink* antara kitosan dan lempung. Penambahan biopolimer bermuatan positif pada dispersi lempung, menyebabkan interaksi antara partikel lempung dan permukaan kitosan kationik, sehingga mendukung penyisipan kitosan kationik antar lapisan lempung. Gugus amina kitosan dalam larutan asam diubah menjadi bentuk kationik  $-NH_3^+$  yang diperlukan untuk reaksi pertukaran kation antar lempung (Hristodor dkk., 2012).

## 2.9 Scanning Electron Microscope (SEM)

*Scanning Electron Microscope* (SEM) adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggambar spesimen dengan memindainya menggunakan sinar elektron berenergi tinggi dalam *scan* pola raster. Elektron memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada cahaya. Cahaya hanya mampu mencapai 200 nm sedangkan elektron bisa mencapai resolusi sampai 0,1 – 0,2 nm. Elektron berinteraksi dengan atom-atom sehingga spesimen menghasilkan sinyal yang mengandung informasi tentang topografi permukaan spesimen, komposisi, dan karakteristik lainnya seperti konduktivitas listrik. Prinsip kerja SEM yaitu sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda. Kemudian lensa magnetik

memfokuskan elektron menuju ke sampel. Sinar elektron yang terfokus memindai keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai. Sinar elektron ini menumbuk sampel, maka sejumlah elektron dan sinar-X akan dipancarkan. Detektor akan mengumpulkan sinar X-ray dan elektron (*secondary electrons* dan *backscattered electrons*) dan mengubahnya menjadi sinyal yang dikirim ke layar monitor (Wijayanto, 2014).



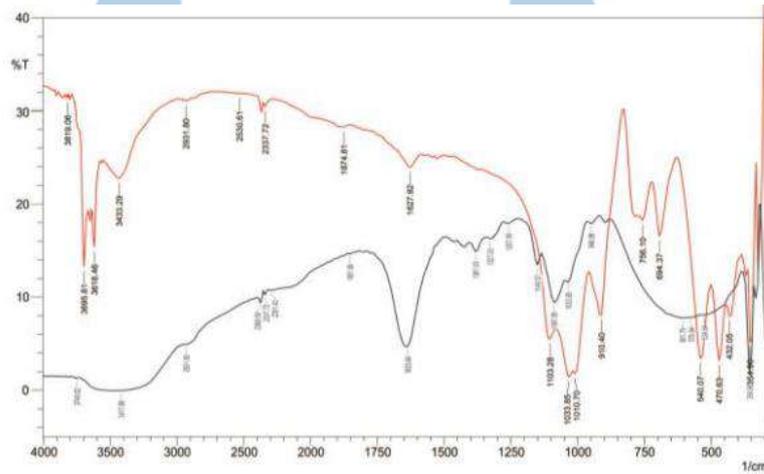
Gambar 2.8 Uji SEM Montmorillonit, Kitosan, dan Kitosan- Montmorillonit (Wang dkk., 2014)

Pada gambar 2.8 menunjukkan hasil pengujian *Scanning Electron Microscope* (SEM) montmorillonit, kitosan, dan kitosan-montmorillonit. Morfologi kitosan menunjukkan partikulat memiliki permukaan yang halus dan tidak beraturan. Dan montmorillonit menampilkan morfologi serpihan dengan berbagai ukuran. Sedangkan kitosan-montmorillonit menampilkan morfologi partikel yang tampak lebih besar berbentuk gel dengan serpihan kecil (Wang dkk., 2014).

## 2.10 *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

FTIR merupakan singkatan dari *Fourier Transform Infra Red*. Dimana FTIR ini adalah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari absorbansi, emisi, fotokonduktivitas dari sampel padat, cair, dan gas. Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom. FTIR juga digunakan untuk menganalisa senyawa organik dan anorganik serta analisa kualitatif dan analisa kuantitatif dengan melihat kekuatan absorpsi senyawa pada panjang gelombang tertentu. *Spectroscopy* FTIR menggunakan sistem optik dengan laser yang berfungsi sebagai sumber radiasi yang kemudian diinterferensikan oleh radiasi infra merah agar sinyal radiasi yang diterima oleh

detektor memiliki kualitas yang baik dan bersifat utuh. Prinsip kerja FTIR berupa infrared yang melewati celah ke sampel, dimana celah tersebut berfungsi mengontrol jumlah energi yang disampaikan kepada sampel. Kemudian beberapa infrared diserap oleh sampel dan yang lainnya ditransmisikan melalui permukaan sampel sehingga sinar infrared lolos ke detektor dan sinyal yang terukur kemudian dikirim ke komputer (Maulana, 2019).



Gambar 2. 9 Spektrum FTIR Kitosan dan Kitosan - Lempung (Nucifera, dkk., 2016)

Pada Gambar 2.9 menunjukkan serapan yang khas, diantaranya pada bilangan gelombang  $3100-3700\text{ cm}^{-1}$  dan  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang  $3695,61\text{ cm}^{-1}$  dan  $3618,46\text{ cm}^{-1}$  muncul serapan baru yang diindikasikan sebagai vibrasi ulur N-H. Gugus tersebut berasal dari struktur kitosan, berarti secara kualitatif kitosan telah berinteraksi dengan lempung. Serapan karakteristik dari kitosan terdapat pada bilangan gelombang  $3417,86\text{ cm}^{-1}$  dan pada kitosan-lempung di bilangan gelombang  $3433,29\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan hidrogen dari gugus  $-\text{OH}$  yang tumpang tindih dengan rentangan  $-\text{NH}$ . Terlihat juga pada bilangan gelombang  $1635,64\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan penurunan bilangan gelombang pada kitosan-lempung yang berada pada  $1627,92\text{ cm}^{-1}$  yang mengakibatkan serapan semakin lemah dan ini menandakan deasetilasi semakin sempurna dan menunjukkan kualitas adsorben yang baik (Nucifera, dkk., 2016). Gugus fungsi dari kitosan dan kitosan – lempung dijelaskan pada tabe 2.2 berikut :

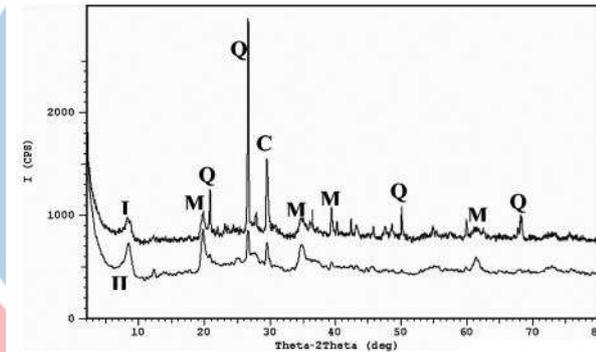
Tabel 2.2 Interpretasi Gugus Fungsi Kitosan dan Kitosan-Lempung (Nucifera, dkk., 2016)

Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )		Gugus Fungsional
Kitosan	Kitosan - Lempung	
3749,62	3695,61 ; 3618,46	N-H,OH ulur
3417,86	3433,29	O-H ulur
2931,80	2931,80	-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> ulur
1635,64	1627,92	N-H tekuk
1103,28	1087,85	C-O (C-O-C) ulur
1033,85	1033,85	C-O-C ulur
-	1010,70	Si-O ulur
948,98	910,40	Si-O
-	756,10	Si-O kuarsa
-	694,37	Si-O ulur
524,64	540,07	Si-O-Al ulur
-	470,63	Si-O-Si tekuk

### 2.11 X-Ray Diffraction (XRD)

Sinar-X telah digunakan dalam berbagai riset material untuk tujuan karakterisasi material. Teknik analisis material dengan menggunakan sinar-X didasarkan pada 3 macam fenomena, salah satunya yaitu hamburan sinar-X dengan metode difraksi sinar-X (XRD). Difraksi sinar-X adalah metode karakterisasi material yang didasarkan pada hamburan koheren sinar-X oleh awan elektron dan interferensi konstruktif yang terjadi antara sinar-X yang dihamburkan oleh sederetan atom-atom dalam kristal. Metode difraksi sinar-X didasarkan pada sinar-X yang dihamburkan pada sudut tertentu (Sudut Bragg) oleh atom-atom yang tertata dalam sistem kristal. XRD dapat digunakan untuk identifikasi senyawa secara kualitatif maupun kuantitatif untuk menentukan kelimpahan senyawa dalam campuran. Kelebihan XRD adalah difraktogram yang spesifik terhadap komposisi kimia dan struktur kristal material, sehingga material yang mengandung komposisi kimia sama namun fasanya (struktur) berbeda atau sebaliknya menghasilkan pola

difaktogram yang berbeda sehingga dapat diidentifikasi (Setianingsih, 2018). Pada Gambar 2.10 menunjukkan spektrum difraksi pada bentonit yang dapat disimpulkan bahwa lempung sebagian besar terdiri dari montmorilonit sebagai mineral lempung utama dan kuarsa, sedangkan kalsit hadir sebagai pengotor (Al-Jariri dan Khalili, 2010).



Gambar 2. 10 Spektrum XRD pada mineral bentonit (Al-Jariri dan Khalili, 2010)

## 2.12 Surface Area Analyzer (SAA)

*Surface Area Analyzer* (SAA) adalah salah satu alat dalam karakterisasi material yang bertujuan untuk menentukan luas permukaan material dan distribusi pori dari material. Prinsip kerja SAA didasarkan pada siklus adsorpsi dan desorpsi isothermis gas N<sub>2</sub> oleh sampel serbuk pada suhu N<sub>2</sub> 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 *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) yang dipakai sebagai dasar perhitungan luas permukaan serbuk. Prinsip perhitungannya adalah dengan mengetahui jumlah volume gas adsorbate total yang dimasukkan kedalam tabung kosong tanpa sampel dan mengetahui jumlah volume gas adsorbate yang tidak terserap oleh sampel, maka jumlah volume gas yang diserap oleh sampel dapat diketahui. Selanjutnya mengkonversi satuan volume menjadi satuan luasan dengan bantuan data luas bagian molekul gas N<sub>2</sub> = 16,2 Å<sup>2</sup> dkk., (2012).

Tabel 2.3 Luas Permukaan Kitosan, Bentonit, dan Kitosan – Bentonit (Liu dkk., 2015)

	Kitosan	Bentonit	Kitosan - Bentonit
Luas permukaan BET (m <sup>2</sup> /g)	3,983	37,678	15,984
Rata-rata diameter pori (nm)	10,505	7,743	15,205
Total volume pori (cm <sup>3</sup> /g)	0,0142	0,08635	0,0608

### 2.13 Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)

*Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) adalah suatu metode yang digunakan untuk menentukan unsur-unsur dalam suatu sampel yang berbentuk larutan. Pengujian Spektrofotometer Serapan Atom (AAS) bertujuan untuk mengetahui konsentrasi larutan. Spektrofotometer Serapan Atom biasa juga disebut dengan alat SSA yaitu suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metaloid yang berdasarkan pada penyerapan absorpsi radiasi oleh atom bebas. Prinsip dari analisis dengan AAS ini didasarkan proses penyerapan energi oleh atom-atom yang berada pada tingkat tenaga dasar (*ground state*). Penyerapan energi tersebut akan mengakibatkan tereksitasnya elektron dalam kulit atom ke tingkat tenaga yang lebih tinggi (*excited state*). Akibat dari proses penyerapan radiasi tersebut elektron dari atom-atom bebas tereksitasi ini tidak stabil dan akan kembali ke keadaan semula disertai dengan memancarkan energi radiasi dengan panjang gelombang tertentu dan karakteristik untuk setiap unsur (Gunanjar,1997). Kandungan logam Pb<sup>2+</sup> yang teradsorpsi dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

$$qe = \frac{(Co-Ce)}{w} V \quad (2.3)$$

Dimana  $qe$  adalah jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg/g),  $Co$  adalah konsentrasi ion logam sebelum adsorpsi (mg/L),  $Ce$  adalah konsentrasi ion logam setelah adsorpsi (mg/L),  $V$  adalah volume larutan ion logam (L),  $W$  adalah massa adsorben (gr) (Estiaty, 2013).

## 2.14 Penelitian Terdahulu

Berikut adalah rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang akan dilakukan ini.

Tabel 2.4 Daftar Penelitian Terdahulu

No	Nama dan Tahun Publikasi	Hasil
1.	Supriyantini, 2018	<p>Metode : Melarutkan kitosan cangkang rajungan 1, 2, 4, 8 gram kitosan ke dalam 10 ml asam asetat 1%. Larutan logam timbal (Pb) sebanyak 90 ml dengan konsentrasi 10 mg/L direaksikan dengan berbagai konsentrasi (1, 2, 4, 8) % ke dalam gelas beaker. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan <i>magnetic stirrer</i> dengan kecepatan 200 rpm selama 30 menit, kemudian didiamkan selama 15 menit. Filtrat pada bagian atas larutan kemudian diambil dan dilakukan uji kandungan logam berat dengan metode AAS</p> <p>Hasil : Daya serap kitosan tertinggi mencapai 57,47% pada konsentrasi kitosan 8 %.</p>
2.	Khan, 2017	<p>Metode : Mencampurkan lempung bentonit 0,1 - 1 gram ke dalam larutan logam timbal (Pb) sebanyak 50 ml dengan konsentrasi 50 ppm. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan <i>magnetic stirrer</i> dengan kecepatan 200 rpm dengan variasi waktu 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 menit. Kemudian disaring menggunakan kertas saring whatman untuk memisahkan lempung dan larutan logam timbal. Konsentrasi timbal yang tersisa di larutan dianalisis dengan</p>

Hasil : 1. Dosis optimum lempung yang dapat menghilangkan timbal (Pb) adalah 0,3 gram pada konsentrasi 50 ppm.

2. Efisiensi pengurangan konsentrasi larutan timbal menggunakan lempung bentonit 1 gram optimum pada 36,5 ppm.

3. Waktu pengadukan optimum pada lempung bentonit 0,3 gram terjadi pada 5 menit.

3. Hargono, 2019

Metode : serbuk kitosan dilarutkan dalam 100 mL larutan asam asetat 2 % kemudian ditambahkan serbuk bentonit dengan perbandingan 1:1 ; 1:1,5 ; 1:2 ; 1:2,5 ; 1:3 ; dan 1:3,5 selama 2 jam. Selanjutnya larutan 25% glutaraldehida (sebagai agen pengikat silang) dicampurkan ke dalam larutan kitosan - bentonit, dengan rasio 5 ml GLA per gram kitosan pada temperatur 60°C selama 23 jam. Lalu sampel kitosan – bentonit dikeringkan dengan oven pada temperatur 60°C selama 24 jam. Setelah kering, sampel tersebut dihaluskan dan diayak pada ayakan 200 mesh. Sampel kitosan-bentonit pada masing-masing variabel perbandingan dimasukkan ke dalam 10 mL larutan Cu(II) pada konsentrasi 10-200 ppm pada kecepatan 200 rpm dan temperatur 30 °C selama 150 menit.

Hasil : daya serap sampel kitosan-bentonit dengan rasio 1:1 adalah 65,82 mg/g. Nilai

	<p>serapan maksimum 87,14 mg/g diperoleh pada sampel kitosan-bentonit 1:2,5. Sedangkan pada rasio 1:3,5 menurun menjadi 75,76 mg/g.</p>
<p>4. Nucifera, 2016</p>	<p>Metode : Mencuci adsorben kitosan dan kaolin secara terpisah menggunakan akuamedemineralisasi hingga mencapai pH pencuci, kemudian dikeringkan menggunakan oven dengan temperature 100°C selama 24 jam lalu diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Kitosan dan kaolin dibuat dengan memvariasikan massanya yaitu dengan perbandingan kitosan : kaolin yaitu 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, dan 1:5 dengan total massa dari kedua adsorben yaitu 30 gram. Kitosan dilarutkan menggunakan asam asetat 1% (per gram ) lalu dicampurkan kaolin. Campuran diaduk menggunakan pengaduk selama 2 jam kemudian disaring. Kitosan - kaolin dicuci menggunakan akuamedemineralisasi hingga bebas dari suasana asam dan dipanaskan menggunakan oven dengan suhu 50°C selama 24 jam. Kitosan - kaolin yang telah dikeringkan kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan ayakan 100 mesh. Kitosan - kaolin dengan massa optimum direndam menggunakan larutan ninhidrin 0,02% yang berfungsi sebagai agen pengikat silang (<i>crosslink agent</i>) selama 24 jam kemudian dicuci berulang-ulang dengan aquades dan dikeringkan dalam suhu 50°C</p>

---

selama 24 jam. Kemudian dianalisis menggunakan FTIR. Terakhir diuji adsorpsi adsorben kitosan-kaolin terhadap ion logam Cu(II).

Hasil : Semakin banyak kaolin yang digunakan maka semakin besar kestabilan dari adsorben.

---



[www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)