

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri yang sangat pesat saat ini tidak hanya memberikan dampak positif bagi masyarakat, namun juga dapat memberikan dampak negatif. Semakin pesatnya kegiatan industri maka terjadi peningkatan jumlah limbah yang akan dihasilkan selama proses produksinya. Limbah yang dihasilkan mengandung beberapa bahan yang membahayakan lingkungan, salah satunya logam berat (Diba *et al.*, 2019). Logam berat tidak dapat didegradasi maupun dihancurkan. Pencemaran yang diakibatkan oleh logam berat ini merupakan salah satu masalah yang dapat mempengaruhi ekosistem, biodiversitas, bahkan kesehatan manusia. Logam berat merupakan bahan pencemar berbahaya karena bersifat toksik dan mempengaruhi berbagai aspek biologi dan ekologi. Beberapa jenis logam berat yang mencemari lingkungan seperti arsenik (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), cobalt (Co), tembaga (Cu), timbal (Pb), merkuri (Hg) (Raji *et al.*, 2023). Logam tembaga (Cu) merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya bagi tubuh. Logam Cu berasal dari industri tekstil, pertambangan, otomotif, pelapisan logam, serta metalurgi, melepaskan berbagai logam berat ke saluran air disekitarnya (Rezk *et al.*, 2018). Ambang batas kandungan logam Cu dilingkungan menurut *World Health Organization* (WHO) jumlah maksimum logam Cu di lingkungan yaitu 0,05–1,5 mg/L dan menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No. 22 Tahun 2021 tentang penyelenggaraan perlindungan dan pengelolaan lingkungan hidup ambang batas logam Cu 0,02-0,2 mg/L. Bagi manusia, apabila terkontaminasi dalam dosis tinggi dapat menimbulkan gangguan kesehatan seperti sakit perut, iritasi pada hidung, mulut, mata, dan sakit kepala (Javad Sajjadi Shourije *et al.*, 2023).

Perlu dilakukan penanganan yang dapat mengurangi pencemaran logam berat di lingkungan. Beberapa upaya yang dapat meminimalisir kandungan logam berat dilingkungan seperti pengendapan kimia, koagulasi kapur, pertukaran ion, *reverseosmosis*, dan ekstraksi pelarut. Namun metode tersebut memiliki kekurangan seperti kebutuhan reagen dan energi yang tinggi, serta menghasilkan limbah yang memerlukan penanganan khusus agar tidak membahayakan lingkungan. Oleh karena itu, perlu dirancang metode yang efisien dan ramah lingkungan untuk mengurangi kandungan logam berat. Di antara berbagai metode untuk menghilangkan ion logam, adsorpsi dianggap sebagai metode yang paling efektif karena mudah dilakukan, efisiensi penghilangan yang tinggi pada rentang pH yang luas, dan biaya yang rendah (Raji *et al.*, 2023). Selama proses adsorpsi diperlukan adsorben. Adsorben dapat dipilih dari berbagai bahan yang mempunyai kapasitas untuk penyerapan logam berat.

Penggunaan limbah sebagai adsorben dinilai lebih efektif digunakan karena tidak memberikan dampak negatif bagi lingkungan, tidak hanya mampu menghilangkan kontaminan logam berat di lingkungan, biaya yang dikeluarkan relatif murah (Javad Sajjadi Shourije *et al.*, 2023). Hidroksiapatit efektif dalam menyerap polutan logam seperti Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , dll (El Hammari *et al.*, 2023).

Penelitian yang dilakukan oleh (Diba, *et al.*) penggunaan hidroksiapatit efisien sebagai adsorben dalam penyerapan logam berat dengan adsorbansi sebesar 89,5%. Kalsium hidroksiapatit $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP) merupakan komponen senyawa anorganik penyusun utama tulang yang dapat dijadikan adsorben melalui reaksi pertukaran ion (Lim *et al.*, 2012). Hidroksiapatit memiliki ion kalsium (Ca^{+2}) dan fosfat (PO_4^{-3}) sehingga memiliki kemampuan adsorpsi yang baik karena dapat berikatan dengan atom lain. Hidroksiapatit memiliki situs aktif permukaan yang dapat diakses dari gugus fungsi P-OH sehingga sangat tepat digunakan untuk pengikatan kation logam (Waqas Ahmed, *et al.* 2022). Sintesis HAp telah dilakukan dengan berbagai sumber. Pemanfaatan bahan alami sebagai sumber kalsium dapat berasal dari cangkang telur ayam, cangkang kerang, tulang sapi, dan tulang ikan (Akram *et al.*, 2014)(Hartati and Duyeh Setiawan dan Yati B. Yuliyati, 2014). Tulang ikan gurame (Diba *et al.*, 2019), Sisik ikan (Javad Sajjadi Shourije *et al.*, 2023), tulang sapi dan tulang kambing (Amalia *et al.*, 2018), dan tulang ikan lele (Anggraini and Yusuf, 2023). Salah satu tulang binatang yang mudah ditemukan adalah tulang ikan Lele. Berdasarkan data Kementerian Kelautan Republik Indonesia, jumlah produksi ikan lele pada tahun 2021 mencapai 1.041.422 ton. Proporsi tulang ikan terhadap tubuh ikan mencapai 12,4%. Dengan demikian limbah padat ikan lele di Indonesia pada tahun 2022 diperkirakan sebanyak 129.136 ton (Primawestri, Sumardianto and Kurniasih, 2023), sehingga perlu dimanfaatkan dengan baik agar tidak menjadi limbah yang dapat membahayakan di lingkungan. Potensi tulang ikan lele sebagai prekursor sumber utama $CaCO_3$ pembentuk hidroksiapatit untuk dijadikan adsorben logam Cu sangat besar. Pemanfaatan tulang ikan lele sebagai adsorben bersifat lebih ekonomis dan lebih mudah.

Sintesis hidroksiapatit dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti metode sol-gel, *wet process*, hidrolisis asam, dan hidrolisis basa. Sintesis hidroksiapatit dari tulang ikan dapat dilakukan dengan metode sol gel (Akbar *et al.*, 2021). Kalsium dan fosfor merupakan unsur utama pembentuk hidroksiapatit sehingga tulang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam sintesis hidroksiapatit. Dari kandungan kimia tersebut, maka tulang hewan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben pada proses adsorpsi (Diba *et al.*, 2019). Sintesis hidroksiapatit

dari tulang ikan lele ini dilakukan dengan metode sol gel. Metode sol-gel ini mampu meningkatkan kristalinitas dari hidroksiapatit, menghasilkan lapisan homogen, berlangsung pada suhu rendah dan pelaksanaannya cenderung mudah dengan biaya yang lebih murah (Sumarto *et al.*, 2021). Berdasarkan penelusuran literatur, belum ditemukan penelitian sintesis hidroksiapatit dari tulang ikan lele dengan metode sol-gel dalam penyerapan logam Cu. Oleh karena itu pada penelitian ini menggunakan metode sol gel dari tulang ikan lele sebagai sumber CaCO_3 dalam pembuatan Hap dengan penambahan garam $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ yang akan diaplikasikan untuk penyerapan logam Cu(II).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas maka permasalahan yang diteliti dapat dirumuskan sebagai berikut :

1. Bagaimana cara mensintesis hidroksiapatit dari tulang ikan lele dengan metode sol-gel?
2. Bagaimana karakteristik HAp dari tulang ikan lele yang disintesis dengan metode sol-gel berdasarkan hasil analisis XRF, XRD, FTIR, dan BET?
3. Bagaimana kapasitas penyerapan logam Cu(II) oleh Hidroksiapatit dilihat dari pH, konsentrasi, massa adsorben, dan waktu kontak?
4. Bagaimana model isoterm, dan kinetika adsorpsi dapat menjelaskan penyerapan logam Cu(II) oleh hidroksiapatit?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mensintesis hidroksiapatit dari tulang ikan lele dengan menggunakan metode sol-gel
2. Mengkarakterisasi hidroksiapatit dari tulang ikan lele yang disintesis dengan metode sol-gel berdasarkan analisis XRF, XRD, FTIR, dan BET
3. Mengetahui daya serap hidroksiapatit terhadap ion logam Cu(II) dari hasil Analisa kondisi optimum pH, konsentrasi, massa adsorben, dan waktu kontak.
4. Menganalisis model isotherm dan kinetika adsorpsi dapat menjelaskan penyerapan logam Cu(II) oleh hidroksiapatit

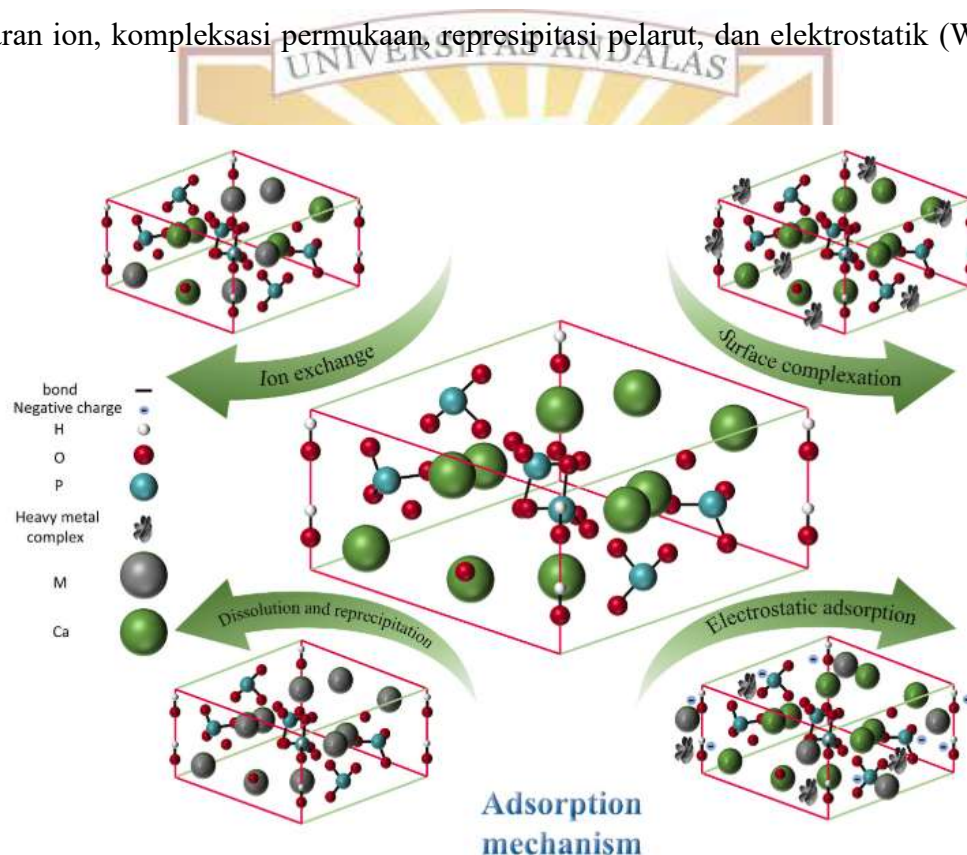
1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat sebagai sumber informasi tentang sintesis hidroksiapatit dari limbah tulang ikan lele dan kemampuan adsorpsi HAp tulang ikan lele terhadap penyerapan logam Cu(II) sehingga mampu mengatasi masalah limbah tulang ikan lele dan logam berat di lingkungan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan teknik karakteristik dalam penyerapan kontaminan dari larutan berair dengan menempatkannya pada permukaan adsorben melalui mekanisme fisik dan kimia (A Eletta, O. A., & Ighalo, 2019). Adsorpsi melibatkan sejumlah interaksi seperti interaksi elektrostatis, pertukaran ion, reaksi pengompleksan, pembentukan kelat, dan pengisian pori (Gupta *et al.*, 2019). Metode adsorpsi penyerapan logam dalam air dapat dilakukan dalam waktu yang relatif singkat, ramah lingkungan, dan sederhana (Wang *et al.*, 2024). Adsorpsi logam berat dengan menggunakan adsorben hidroksiapatit terjadi melalui mekanisme pertukaran ion, kompleksasi permukaan, represipitasi pelarut, dan elektrostatis (Wang *et al.*, 2024).



Gambar 1. Mekanisme Adsorpsi Hidroksiapatit (Wang *et al.*, 2024)

Efisiensi proses adsorpsi tergantung pada karakteristik adsorben yang digunakan. Ada banyak adsorben yang diperoleh dari sumber alami dan terbukti kemampuannya dalam menyerap logam berat. Salah satu jenis adsorben yang efektif digunakan sebagai penyerap logam berat di air yaitu Hidroksiapatit (HAp). HAp akan menyerap ion logam melalui reaksi pertukaran ion (Lim *et al.*, 2012).

Kemampuan adsorpsi dapat dihitung berdasarkan nilai kapasitas adsorpsi dan presentase penyerapan. Persamaan untuk menghitung kapasitas adsorpsi dan presentase penyerapan dapat dilihat pada persamaan berikut :

Kapasitas adsorpsi dihitung menggunakan rumus :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

Presentase penyerapan dihitung menggunakan rumus :

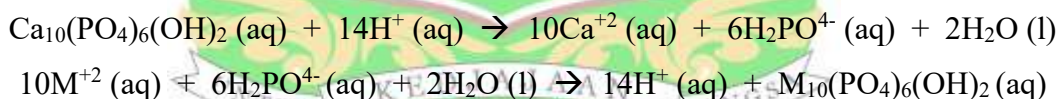
$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Dimana q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), C_o adalah konsentrasi awal adsorbat (mg/L), C_e adalah konsentrasi akhir adsorbat setelah penyerapan (mg/L), m adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan adsorbat (L) dan $\%R$ adalah presentase penyerapan (%) (Hevira *et al.*, 2021).

Berikut beberapa mekanisme adsorpsi ion logam berat oleh HAp, diantaranya sebagai berikut : (Zhou, *et al.*, 2020).

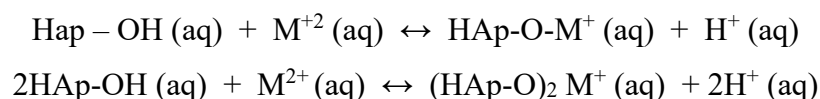
a. Disolusi-presipitasi

Merupakan cara utama dalam proses adsorpsi, dimana hidroksiapatit larut dalam air dan menghasilkan $H_2PO_4^-$, yang merupakan kelompok yang dapat berinteraksi dengan ion logam berat dan terjadi pengendapan



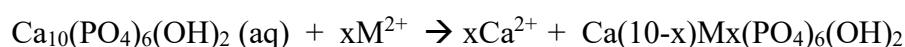
b. Kompleksasi

Gugus fosfat dan hidroksil di permukaan HAp mendukung proses kompleksasi yang menunjukkan adanya penyerapan logam berat yang berpengaruh dalam pelepasan proton dari permukaan hidroksiapatit (gugus P-OH) kedalam larutan air, sehingga mampu menurunkan pH akhir (Balasooriya *et al.*, 2022).



c. Pertukaran Ion

Dalam mekanisme pertukaran ion, ion logam berat dari larutan air menggantikan ion Ca^{2+} dari kisi hidroksiapatit sebagian dan menghasilkan apatit logam berat yang lebih stabil.



2.2 Hidroksiapatit (HAp)

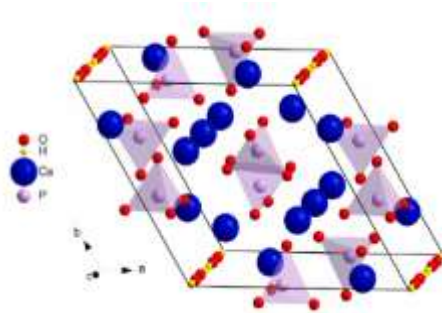
HAp dengan rumus stoikiometri $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dan rasio molar Ca/P sebesar 1,67 sangat mirip dengan komposisi anorganik yang terdapat pada tulang dan gigi (Alif *et al.*, 2024). HAp merupakan bentuk kristal apatit yang paling stabil dan memiliki tingkat kelarutan terendah dibandingkan dengan senyawa kalsium fosfat lainnya (Windarti *et al.*, 2024). Distribusi dari gugus fungsi HAp seperti gugus PO_4^{3-} dan ion Ca^{+2} dapat secara efektif berpartisipasi dalam adsorpsi logam berat sehingga HAp efektif dimanfaatkan sebagai adsorben. Pada struktur molekul HAp menunjukkan adanya ikatan kovalen (P-O dan P-OH) serta ikatan ionik (Ca-O) (Panda, *et al.* 2021)

Beberapa metode telah dilakukan untuk menghasilkan HAp, diantaranya metode presipitasi (Sari and Yusuf, 2018), sol-gel (Charlena, 2022), *microwave irradiation* (Castro, 2022), dan *heat treatment* (Anggraini, 2023). Proses sintesis yang berbeda tentunya akan menghasilkan serbuk HAp yang berbeda pula seperti ukuran partikel, homogenitas ukuran partikel serta bentuk partikel yang didapat. Ukuran partikel hidroksiapatit yang semakin kecil akan memperluas bidang kontak sehingga ikatan yang diperoleh dapat lebih baik.

Banyak peneliti telah melaporkan penggunaan HAp untuk pengolahan air limbah, dan kemampuannya menghilangkan fluorida, ion logam berat serta pewarna dari larutan air. Hidroksiapatit (HAp) saat ini dianggap sebagai bahan adsorben dengan luas permukaan spesifik yang besar dan porositas yang tinggi. memiliki keunggulan seperti tidak beracun, murah, kelarutan dalam air rendah, stabilitas tinggi, dan memiliki sifat adsorpsi yang kuat (Liu *et al.*, 2018) namun secara umum penyerapan logam berat dengan hidroksiapatit melalui pertukaran ion dan kompleksasi permukaan.

Sintesis HAp telah dilakukan dengan berbagai sumber. Pemanfaatan bahan alami sebagai sumber kalsium dapat berasal dari cangkang telur ayam, cangkang kerang, tulang sapi, dan tulang ikan (Akram *et al.*, 2014)(Hartati, *et al.* 2014). Tulang ikan gurame (Diba *et al.*, 2019), Sisik ikan (Javad, *et al.*, 2023), tulang sapi dan tulang kambing (Amalia *et al.*, 2018), dan tulang ikan lele (Anggraini, 2023). Salah satu tulang binatang yang mudah ditemukan adalah tulang

ikan Lele. Potensi tulang ikan lele sebagai sumber hidroksiapatit untuk dijadikan adsorben logam Cu sangat besar.



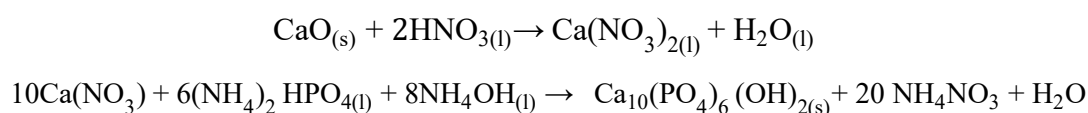
Gambar 2. Struktur Kristal Hidroksiapatit (Amenaghawon *et al.*, 2022)

2.3 Metode Sol-gel

Metode sol-gel merupakan suatu teknik sederhana yang digunakan untuk mensintesis suatu material. Metode sol-gel dapat mengontrol struktur dan sifat dari material dan dapat dilakukan pada suhu yang relatif rendah. Pada metode sol-gel dilakukan dalam dua tahap, yaitu pembentukan sol melalui reaksi hidrolisis dan polimerisasi dan tahap pembentukan gel yang merupakan tahapan lanjutan pada sol. Metode sol-gel sangat berpengaruh terhadap pemilihan prekursor seperti pH, suhu, dan waktu reaksi (Wulandari *et al.*, 2023).

Tahapan sintesis dalam metode ini dimulai dengan proses persiapan sol (larutan koloid). Pada tahap awal, dilakukan dengan cara mendispersikan partikel berupa koloid dalam cairan. Material prekursor dicampur secara mekanis dalam pelarut dengan pH diatur untuk mencegah terjadinya presipitasi. Setelah pencampuran, terjadi reaksi hidrolisis dan kondensasi antara prekursor kalsium dan fosfat. Hidrolisis menyebabkan pembentukan jembatan oksida antar atom, sementara kondensasi menyebabkan pembentukan ikatan kimia yang lebih kuat di antara gugus anorganik. Hasil pencampuran ini akan berupa gel (gelation), sebuah sistem yang terdiri atas fase padat (solid) dan fase cair. Tahapan selanjutnya adalah dengan menghilangkan fase cair melalui proses pengeringan. Proses membentuk struktur apatit dari hidroksiapatit menggunakan metode sol-gel sangat bergantung pada aktivitas kimia dan temperatur dalam proses sintesis oleh sifat kimia dari prekursor (Yusuf dkk., 2024).

Persamaan kimia reaksi sintesis hidroksiapatit menggunakan metode sol – gel ditunjukkan pada persamaan (1)



2.4 Ikan Ikan Lele

Ikan Lele adalah salah satu jenis ikan air tawar yang termasuk ke dalam ordo Siluriformes dan digolongkan ke dalam ikan bertulang sejati. Jenis ikan lele (*Clarias batrachus*) juga dalam tingkatan produktifitasnya sangat tinggi yang sudah dibudidayakan secara luas di negara Indonesia ini. Teknologi yang digunakan juga sudah pada tingkatan cukup tinggi. Jumlah produksi ikan lele di Indonesia pada tahun 2021 menurut Kementrian Kelautan dan Perikanan mencapai 1.041.422 ton dengan proporsi berat tulang sebesar 12,4% terhadap tubuh ikan. Sehingga diperkirakan jumlah limbah padat ikan lele mencapai 129.136 ton pada tahun 2022 (Primawestri, *et al.*, 2023).

Klasifikasi ikan lele berdasarkan Saanin (1984) dalam Hilwa (2004) yaitu sebagai berikut:

Filum	: Chordata
Kelas	: Pisces
Subkelas	: Teleostei
Ordo	: OstaropHysi
Subordo	: Siluroidae
Famili	: <i>Clariidae</i>
Genus	: <i>Clarias</i>
Species	: <i>Clarias batrachus</i>

Kalsium dan fosfor merupakan unsur utama pembentuk hidroksiapatit sehingga tulang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam sintesis hidroksiapatit. Dari kandungan kimia tersebut, maka tulang hewan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben pada proses adsorpsi (Diba *et al.*, 2019). Tulang ikan adalah salah satu bahan biogenik yang merupakan bagian dari jaringan keras pada ikan. Beberapa tulang ikan yang diketahui menghasilkan HAp, salah satunya yaitu tulang ikan lele.

2.5 Logam Berat

Berdasarkan daya hantar elektrik, semua unsur kimia yang terdapat dalam sistem periodik dapat dibagi menjadi 2 golongan, yaitu logam dan non logam. Logam bersifat konduktor yaitu mempunyai daya hantar panas dan elektrik yang tinggi, sedangkan non logam bersifat isolator. Berdasarkan kerapatannya, logam dapat dibedakan atas 2 golongan, yaitu logam ringan dan logam berat. Logam berat adalah semua jenis logam yang mempunyai berat jenis lebih besar atau sama dengan 5 g/cm^3 , sedangkan logam yang mempunyai berat jenis kurang dari 5 g/cm^3 dikenal sebagai logam ringan. Istilah logam berat secara khas mencirikan suatu unsur yang merupakan konduktor yang baik, mudah ditempa, bersifat toksik dalam biologi, mempunyai

nomor atom 22-92 dan terletak pada periode III dan IV dalam sistem periodik unsur kimia (Cotton, 1989)

Logam berat adalah unsur-unsur yang umumnya digunakan dalam industri, bersifat toksik bagi makhluk hidup dalam proses aerobik maupun anaerobik. Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat ini dapat dibagi dalam dua jenis yaitu logam berat esensial dan non esensial. Jenis pertama adalah logam berat esensial, dimana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, Mn dan lain sebagainya. Sedangkan jenis kedua adalah logam berat tidak esensial atau beracun, dimana keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Hg, Cd, Pb, Cr dan lain-lain (Palar, 2004).

Logam berat dapat menimbulkan efek gangguan terhadap kesehatan manusia, tergantung pada bagian mana dari logam berat tersebut yang terikat dalam tubuh serta besarnya dosis paparan. Efek toksik dari logam berat mampu menghalangi kerja enzim sehingga mengganggu metabolisme tubuh, menyebabkan alergi, bersifat mutagen, karsinogen bagi manusia ataupun hewan. Logam tembaga (Cu) merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya bagi tubuh. Pada tahun 2023, dari data yang disajikan oleh Liu *et al.*, (2023) melaporkan kontaminan logam Cu di lingkungan mencapai rentang 2,5 – 10.000 mg/L. Ambang batas kandungan logam Cu di lingkungan menurut *World Health Organization* (WHO) jumlah maksimum logam Cu di lingkungan yaitu 0,05–1,5 mg/L. Bagi manusia, apabila terkontaminasi dalam dosis tinggi dapat menimbulkan gangguan kesehatan seperti sakit perut, iritasi pada hidung, mulut, mata, dan sakit kepala (Javad Sajjadi Shourije *et al.*, 2023).

2.6 pH_{pzc} (pH Point of Zero Change)

pH point of zero charge (pH_{pzc}) adalah pH dimana permukaan suatu padatan memiliki jumlah muatan negatif dan positif yang sama. pH_{pzc} ditentukan dari nilai titik temu antara garis lurus kurva pH awal terhadap ΔpH (pH akhir – pH awal) dari larutan yang digunakan setelah perendaman adsorben (Al-Maliky, Gzar and Al-Azawy, 2021).

Kapasitas adsorpsi akan semakin tinggi menyerap kation apabila nilai $pH > pH_{pzc}$ dan menyerap anion ketika nilai $pH < pH_{pzc}$. Pada pH larutan lebih tinggi dari pH_{pzc} , permukaan adsorben bermuatan negatif dan dapat berinteraksi dengan spesies bermuatan positif secara elektrostatik. Pada pH yang rendah dari pH_{pzc} , permukaan adsorben bermuatan positif dan dapat berinteraksi dengan spesies negatif secara elektrostatik (Ramadhani *et al.*, 2020).

2.7 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi merupakan hubungan antara adsorbat dengan adsorben pada kesetimbangan dan temperatur yang tetap. Isoterm adsorpsi menggambarkan interaksi antara adsorbat dan adsorben dari sistem yang diaktifkan, sehingga diperoleh parameter untuk mendapatkan data kesetimbangan biosorpsi dengan model Langmuir dan Freundlich (Riyanto and Prabalaras, 2019). Model isoterm adsorpsi yang cocok pada proses adsorpsi dipilih pada model yang memiliki nilai koefisien determinasi (R^2) yang mendekati satu (Zein *et al.*, 2019).

Isoterm freundlich menjelaskan interaksi adsorben dan adsorbat cenderung heterogen membentuk lapisan multilayer sehingga distribusi tingkat energi adsorpsi tiap situs tidak sama (acak) yang dapat mengakibatkan reaksi mudah untuk *reversible* (Papaoikonomou *et al.*, 2013). Model isoterm Freundlich dirumuskan dalam persamaan berikut :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Nilai K_f adalah konstanta Freundlich (L/mg), n adalah afinitas penyerapan, C_e adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan setelah penyerapan (mg/L), q_e adalah kapasitas penyerapan saat kesetimbangan (mg/g). Nilai $1/n$ dan K_f didapatkan melalui nilai kemiringan intersep antara $\log q_e$ dengan $\log C_e$.

Model isoterm Langmuir mendeskripsikan bahwa proses adsorpsi cenderung kimia dengan mengansumsikan molekul adsorbat berikatan hanya pada situs aktif yang spesifik. Hal tersebut menginformasikan bahwa proses adsorpsi dengan model isoterm Langmuir membentuk lapisan monolayer dengan energi adsorpsi tiap situs aktif sama sehingga reaksi cenderung irreversible akibat tidak adanya tolakan antara adsorbat di larutan dengan adsorbat di adsorben (Zein *et al.*, 2019). Model isoterm adsorpsi Langmuir dirumuskan dalam persamaan berikut :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

Q_e adalah kapaitas penyerapan saat kesetimbangan (mg/g), K_L adalah konstanta Langmuir (L/mg), C_e adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan (mg/L), dan q_{max} adalah adsorpsi maksimum (mg/g) (Yemendzhiev *et al.*, 2021).

2.8 Kinetika Adsorpsi

Model kinetika adsorpsi memungkinkan pemeriksaan hubungan antara waktu kontak agar reaksi berlangsung dan kuantitas adsorbat yang dapat diadsorpsi. Terdapat dua model kinetika

adsorpsi yang umum dipelajari yaitu Pseudo orde pertama dan Pseudo orde kedua (Tenea *et al.*, 2024). Konstanta laju yang diperoleh dari model ini dapat membantu menentukan kapasitas adsorpsi, laju adsorpsi, dan difusi intrapartikel, yang merupakan parameter penting untuk mengevaluasi kinerja adsorben. Oleh karena itu, mempelajari dan mengoptimalkan kinetika adsorpsi sangat penting untuk meningkatkan kinerja adsorben dalam menghilangkan kontaminan dari lingkungan.

Model kinetika pseudo orde pertama mengasumsikan bahwa laju reaksi adsorpsi berbanding lurus dengan pangkat satu konsentrasi adsorbat. Model ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi melibatkan homogenitas permukaan adsorben dengan fisisorpsi (Elayadi *et al.*, 2021). Model kinetika ini dikemukakan oleh Lagergren pada tahun 1898 dengan persamaan sebagai berikut :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Nilai q_e dan q_t adalah kapasitas penyerapan adsorbat yang diadsorpsi terhadap adsorben pada kesetimbangan dan waktu t (mg/g), k_1 adalah konstanta laju reaksi Pseudo orde pertama (min^{-1}) dan t adalah waktu (menit). Nilai k_1 dan q_e didapatkan dari nilai kemiringan dan intersep pada grafik antara $\ln (q_e - q_t)$ dengan waktu (t) (Zein, Chaidir, *et al.*, 2022).

Pseudo orde kedua mengasumsikan bahwa interaksi antara adsorbat dengan adsorben berupa penyerapan kimiawi yang melibatkan gaya valensi melalui pertukaran elektron dan kapasitas penyerapan sebanding dengan jumlah situs aktif pada adsorben. Model kinetika pseudo orde kedua juga mengasumsikan bahwa adsorpsi zat warna pada adsorben bergantung pada kuadrat jumlah situs aktif yang tersedia (Zein, Chaidir, *et al.*, 2022). Persamaannya ditulis sebagai berikut :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Nilai k_2 adalah konstanta laju reaksi pseudo orde kedua (g/mg.min), q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada waktu t (menit) dan q_e adalah jumlah adsorbat yang terserap pada kesetimbangan. Nilai q_e dan k_2 didapatkan melalui nilai kemiringan dan intersep pada grafik t/q_t dengan t .

2.9 X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

X-Ray Fluorescence adalah salah satu analisis unsur dalam suatu bahan secara kualitatif dan kuantitatif. Prinsip kerja metode analisis XRF berdasarkan terjadinya tumbukan atom-atom pada permukaan sampel (bahan) oleh sinar-X dari sumber sinar-X. Hasil analisa kualitatif ditunjukkan oleh puncak spektrum yang mewakili jenis unsur sesuai dengan energi sinar-X karakteristiknya, sedangkan untuk analisis kuantitatif diperoleh dengan cara membandingkan intensitas sampel dengan standar. Pada dasarnya prinsip kerja dari spektrometer pendar sinar-X adalah sinar x primer yang berasal dari sumber pengekstiasi ditembakkan terhadap cuplikan. Pancaran radiasi sinar x tersebut akan berinteraksi dengan cuplikan dalam proses efek fotolistrik. Proses interaksi tersebut akan menghasilkan pendaran sinar x sekunder dari cuplikan, yang ditangkap oleh detektor kemudian dianalisis. Bila energi sinar tersebut lebih tinggi dari energi ikatan elektron dalam kulit K, L atau M dari atom target maka akan menyebabkan elektron tersebut keluar dari orbitnya sehingga terjadi kekosongan elektron. Kekosongan elektron ini kemudian diisi oleh elektron dari orbital yang lebih luar dengan diikuti adanya pelepasan energi yang berupa sinar-X. Sinar-X ini mempunyai spektrum yang berkesinambungan dan spektrum berenergi tertentu sesuai dengan perpindahan elektron yang terjadi dalam atom yang bersangkutan (Somayaji, 2001).

XRF memiliki beberapa kelebihan diantaranya dapat menganalisa beberapa unsur sekaligus (multiunsur), mampu menganalisis unsur dari nomor atom rendah sampai dengan nomor atom tinggi dari range konsentrasi % sampai ppm, cepat, sensitif dan selektif serta peralatan yang mudah dioperasikan. Adapun kekurangan XRF antarlain sangat bergantung pada ukuran dan homogenitas sampel, pengaruh matriks sangat besar sehingga diperlukan kesesuaian yang tinggi antara matriks sampel dengan standar (Tjokrodinuljo, 1996).

2.10 X-Ray Diffractometry (XRD)

Difraksi sinar-X merupakan teknik yang digunakan untuk menganalisis padatan kristalin. XRD adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui ciri utama kristal seperti parameter kisi dan tipe struktur. Difraksi sinar X oleh sebuah material terjadi akibat dua fenomena yaitu hamburan oleh tiap atom dan interferensi gelombang-gelombang oleh tiap atom tersebut. Interferensi ini terjadi karena gelombang-gelombang yang dihamburkan oleh atom memiliki koherensi dengan gelombang datang dan demikian pula dengan mereka sendiri.

Teknik karakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan teknik analisis untuk mengetahui struktur dan fasa dari suatu material yang diuji. Hasil pengujian yang diperoleh menggunakan XRD adalah berupa difraktogram yang menunjukkan

hubungan antara intensitas dan sudut difraksi. Untuk mengetahui struktur dan fasa dari material uji maka dilakukan pengolahan data langsung menggunakan software pengolah data XRD yaitu *software Highscore Plus*. *Software Highscore plus* merupakan sebuah perangkat lunak yang digunakan untuk menganalisis dan memanipulasi data difraksi serbuk. Software *highscore* pada dasarnya dimanfaatkan untuk mengidentifikasi fasa dan menampilkan bermacam-macam data difraksi (Yunita, 2017).

2.11 Spektrofotometer Serapan Atom (AAS)

Spektrokopi adalah studi interaksi antara materi dengan radiasi gelombang elektromagnetik. Interaksi antara materi dengan gelombang elektromagnetik dapat menghasilkan spektra absorpsi, emisi dan refleksi. Secara garis besar spektroskopi dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu spektroskopi atom dan spektroskopi molekul. analisis spektroskopi serapan atom merupakan bagian dari spektroskopi atom. Analisis ini didasarkan pada penyerapan energi gelombang elektromagnetik pada daerah panjang gelombang tertentu oleh atom-atom netral dalam keadaan dasarnya. Setiap atom memiliki konfigurasi elektron yang khas yang merupakan karakteristik dari atom tersebut. Bila suatu atom berinteraksi dengan radiasi gelombang elektromagnetik, maka sebagian energi gelombang elektromagnetik akan diserap oleh atom. Energi yang diserap atom hanyalah energi yang sesuai dengan energi eksitasi dari elektron valensi yang dimiliki oleh atom tersebut. setiap atom sesuai dengan konfigurasi elektronnya memiliki spektra absorpsi pada gelombang tertentu (Khopkar, 1990).

2.12 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Radiasi infra merah memiliki frekuensi yang kurang dari 100 cm^{-1} yang dapat diserap dan diubah oleh molekul organik menjadi energi rotasi. Adsorpsi ini dapat dihitung, karena spektrum rotasi molekul membentuk garis-garis. Frekuensi atau panjang gelombang yang diserap tergantung pada masa relative, konstanta gaya ikatan dan geometri atom. Posisi ikatan pada spektrum IR disebut angka gelombang cm^{-1} yang proporsional terhadap energi vibrasi.

FTIR adalah sistem yang spektrum frekuensinya diubah menjadi spektrum waktu menggunakan interferometer, kemudian diubah kembali menjadi spektrum waktu secara transformasi fourier menggunakan komputer. Sumber cahaya yang digunakan LASER. Prinsip FTIR sama dengan prinsip spektrofotometri infra merah-sistem dispersi namun perbedaannya pada system optik sebelum berkas IR melewati sampel (sistem optik

terdiri dari cermin bergerak yang posisinya tegak lurus dengan cermin diam) (Silverstein, *et al.*, 1963).

2.13 Analisis BET (*Brunner-Emmett-Teller*)

BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) adalah metode yang digunakan untuk mengukur luas permukaan spesifik dari material, terutama yang memiliki struktur berpori seperti katalis, adsorben, atau material nanostruktur. Luas permukaan merupakan hal yang penting, terutama pada material dengan struktur berpori. Analisis ini telah digunakan dalam banyak penelitian yang berkaitan dengan proses adsorpsi. Metode BET digunakan secara luas dalam penelitian ilmiah, proses industri, dan kontrol kualitas untuk menentukan luas permukaan bahan dengan akurasi dan reproduktifitas yang tinggi (Irwansyah *et al.*, 2024)

Prinsip di balik metode BET didasarkan pada adsorpsi molekul gas ke permukaan material. Ketika gas terpapar pada padatan, gas akan menempel pada permukaan karena gaya tarik-menarik, membentuk lapisan molekul yang teradsorpsi. Ketika tekanan gas meningkat, lapisan tambahan terbentuk, yang mengarah pada fenomena adsorpsi multilayer (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019). Metode BET mengasumsikan bahwa molekul gas membentuk lapisan seragam di permukaan, dan adsorpsi terjadi secara monolayer. Metode ini juga mengasumsikan bahwa molekul-molekul tersebut tidak berinteraksi satu sama lain setelah teradsorpsi di permukaan. Prosesnya dimulai dengan memaparkan bahan padat ke gas pada suhu yang diketahui. Tekanan gas dinaikkan sedikit demi sedikit, dan jumlah gas yang teradsorpsi pada setiap tekanan diukur. Data ini kemudian digunakan untuk memplot isotherm BET, grafik jumlah gas yang teradsorpsi (biasanya nitrogen) terhadap tekanan relatif. Isotherm BET menampilkan bentuk karakteristik, dan wilayah linier pada tekanan menengah digunakan untuk analisis (Irwansyah *et al.*, 2024)

Metode BET menyediakan sarana untuk menghitung kapasitas monolayer gas yang teradsorpsi pada permukaan material, dan dari sana, luas permukaan spesifik material dapat ditentukan. Kapasitas monolayer dapat diperoleh dengan mengekstrapolasi bagian linier dari isotherm BET ke tekanan relatif nol. Luas permukaan spesifik kemudian dihitung dari kapasitas monolayer, luas penampang molekul gas, dan konstanta yang terkait dengan energi adsorpsi. Singkatnya, metode *Brunauer-Emmett-Teller* adalah alat yang berharga untuk mengkarakterisasi luas permukaan bahan berpori. Metode ini memainkan peran penting dalam memahami sifat dan aplikasinya di berbagai bidang, termasuk kimia, ilmu material, dan teknik (Shimizu and Matubayasi, 2022).