

DISERTASI

**PENGEMBANGAN ADSORBEN LIMBAH
TAHU PADAT (LTP) TERIMMOBILISASI
PADA PERMUKAAN SILIKA UNTUK
PENYISIHAN BERBAGAI ION LOGAM
BERAT BIVALENSI DARI SAMPEL
LIMBAH SINTETIK**

*(Development of Adsorbent Made of Solid Tofu
Waste Immobilized on Silica Surface for
Removal of Bivalence Heavy Metal Ions from
Sample of Synthetic Waste)*



**HANDOKO DARMOKOESOEMO
NIM.081617027301**

**PROGRAM STUDI S3 MIPA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA
2019**

DISERTASI

**PENGEMBANGAN ADSORBEN LIMBAH
TAHU PADAT (LTP) TERIMMOBILISASI
PADA PERMUKAAN SILIKA UNTUK
PENYISIHAN BERBAGAI ION LOGAM
BERAT BIVALENSI DARI SAMPEL
LIMBAH SINTETIK**

*(Development of Adsorbent Made of Solid Tofu
Waste Immobilized on Silica Surface for
Removal of Bivalence Heavy Metal Ions from
Sample of Synthetic Waste)*



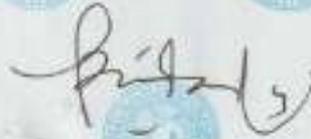
**HANDOKO DARMOKOESOEMO
NIM.081617027301**

**PROGRAM STUDI S3 MIPA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA
2019**

LEMBAR PENGESAHAN

Naskah disertasi ini telah disetujui
Pada tanggal: 12 September 2019
Oleh:

PROMOTOR



Prof. Dr. Yosephine Sri Wulan Manuhara, M.Si
NIP. 19640303198810200

KO-PROMOTOR I

KO-PROMOTOR II



Dr. rer.nat. Ganden Supriyanto, Dipl. EST, MSc
NIP. 196812281993031001



Dr. Eko Prasetyo Kuncoro, S.T, DEA
NIP. 197508302008121001

Mengetahui,

DEKAN
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA



Prof. Win Darmanito, M.Si, Ph.D
NIP. 196106161987011001

Disertasi ini telah diuji pada Ujian Tertutup

Tanggal: 23 Agustus 2019

PANITIA PENGUJI DISERTASI

Ketua : Prof. Dr. Purkan, M.Si.

Anggota :

- 1. Prof. Dr. Yosephine Sri Wulan Manuhara, M.Si.**
- 2. Dr. rer. Nat. Ganden Supriyanto, Dipl. EST., M.Sc.**
- 3. Dr. Eko Prasetyo Kuncoro, S.T., DEA.**
- 4. Dr. Abdullah, M.Si.**
- 5. Mochammad Zaki Fahmi, S.Si., M.Si., Ph.D.**
- 6. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**

Ditetapkan dengan Surat Keputusan Dekan

Fakultas Sains dan Teknologi

Universitas Airlangga

Nomor: 4958/UN3.1.8/PPD/2019

Tanggal: 14 Agustus 2019

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
DAFTAR ISI	iv
PRAKATA	viii
UCAPAN TERIMAKASIH	ix
KATA MUTIARA	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xix
DAFTAR SIMBOL	xxii
ABSTRAK	xiv
ABSTRACT	xv
BAB I PENGANTAR	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	6
1.3 Tujuan Penelitian.....	7
1.3.1 Tujuan fungsional.....	7
1.3.2 Tujuan operasional.....	7
1.4 Manfaat Penelitian.....	8
1.5 Kebaruan Penelitian.....	9
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	10
2.1 Pencemaran Air.....	10
2.2 Limbah Padat Industri Tahu.....	11
2.2.1 Proses pembuatan tahu.....	11
2.3 Silika Gel.....	13
2.4 Logam Berat.....	14
2.4.1 Timbal (Pb).....	14
2.4.2 Kadmium (Cd).....	18
2.4.3 Nikel (Ni).....	21
2.5 Biosorpsi Logam Berat Menggunakan Limbah Tahu.....	23
2.6 Karakterisasi Adsorben Secara Umum.....	24
2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD).....	24
2.6.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	26
2.6.3 Adsorpsi/Desorpsi N ₂ dengan Metode BET-BJH.....	27
2.6.4 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX).....	29
2.7 Adsorpsi.....	30
2.7.1 Jenis adsorpsi.....	31
2.7.2 Faktor – faktor yang memengaruhi adsorpsi.....	31
2.7.3 Penentuan parameter adsorpsi.....	32
2.7.4 Modeling kinetika adsorpsi	37
2.7.5 Mekanisme adsorpsi	39
2.7.6 Termodinamika adsorpsi.....	41
BAB III KONSEP ILMIAH DAN HIPOTESIS	43

3.1 Konsep Ilmiah.....	43
3.2 Skema Konsep Ilmiah.....	45
3.3 Hipotesis.....	46
BAB IV METODE PENELITIAN.....	48
4.1 Tempat Penelitian.....	48
4.2 Alat dan Bahan Penelitian.....	48
4.2.1 Alat penelitian.....	48
4.2.2 Bahan penelitian.....	49
4.3 Cara Kerja.....	49
4.3.1 Pembuatan adsorben limbah tahu padat.....	49
4.3.2 Uji proximat dari limbah tahu padat.....	50
4.3.3 Pembuatan adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika.....	55
4.3.4 Karakterisasi adsorben dengan XRD.....	55
4.3.5 Karakterisasi jenis ikatan antara limbah tahu padat dengan silika menggunakan FTIR.....	56
4.3.6 Prosedur operasional <i>Thermogravimetry Analyzer</i> (TGA).....	56
4.3.7 Karakterisasi topografi permukaan dan kandungan unsur dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika menggunakan <i>Scanning Eelectron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	57
4.3.8 Penentuan ukuran partikel adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan zetasizer nano ZS PSA.....	57
4.3.9 Karakterisasi luas permukaan total, volume pori, dan ukuran pori dari partikel adsorben dengan BET- BJH.....	57
4.3.10 Penentuan <i>pH Zero Charge Potential</i> (pH_{pcz}) dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika.....	57
4.3.11 Uji populasi bakteri pada limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika.....	58
4.3.12 Uji elektroforesis protein kasar dengan SDS-PAGE.....	58
4.3.13 Penentuan waktu kontak optimum rata-rata adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}	60
4.3.14 Penentuan model kinetika adsorpsi.....	60
4.3.15 Karakterisasi jenis ikatan antara limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} menggunakan FTIR.....	60
4.3.16 Karakterisasi topografi permukaan dan kandungan unsur dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika setelah adsorpsi ion logam berat dengan SEM EDX.....	61
4.3.17 Penentuan parameter termodinamika adsorpsi.....	61
4.3.18 Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}	62
4.3.19 Penggunaan ulang adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada	

silika.....	62
4.3.20 Adsorpsi isotermis sistem campuran <i>biner</i> dan <i>terner</i> ion logam dari limbah sintetik oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.....	62
4.3.21 Aplikasi adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika pada limbah riil <i>electroplating</i>	63
BAB V HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN.....	64
5.1 Hasil Pembuatan Adsorben Limbah Tahu Padat.....	64
5.2 Hasil Uji Proksimat Limbah Tahu Padat.....	64
5.3 Hasil Pembuatan Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika.....	67
5.4 Hasil Karakterisasi Adsorben dengan XRD.....	70
5.5 Hasil Karakterisasi Jenis Ikatan antara Limbah Tahu Padat dengan Silika Menggunakan FTIR.....	73
5.5.1 Analisis FTIR untuk silika.....	74
5.5.2 Analisis FTIR untuk limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi pada silika.....	74
5.5.3 Analisis FTIR limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika.....	75
5.6 Hasil Analisis <i>Thermogravimetric Analyzer</i> (TGA).....	76
5.7 Hasil Karakterisasi Topografi Permukaan dan Kandungan Unsur dari Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika Menggunakan <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	77
5.8 Hasil Penentuan Ukuran Partikel Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika dengan <i>Zetasizer NanoZS PSA</i>	81
5.9 Hasil karakterisasi Luas Permukaan Total, Volume Pori, dan Ukuran Pori dari Partikel Adsorben dengan BET- BJH.....	81
5.10 Hasil Penentuan <i>Zero Charge Potential</i> (pH pcz) dari Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi Silika.....	83
5.11 Hasil Uji Populasi Bakteri pada Limbah Tahu Padat dan Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika.....	85
5.12 Hasil Uji Elektroforesis Protein Kasar dengan SDS-PAGE.....	85
5.13 Hasil Penentuan Waktu Kontak Optimum Rata-Rata Adsorpsi Ion Logam Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , dan Ni ²⁺	86
5.14 Hasil Penentuan Model dan Kinetika Adsorpsi.....	98
5.15 Hasil Karakterisasi Jenis Ikatan Antara Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika dengan Ion Logam Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , dan Ni ²⁺ Menggunakan FTIR.....	111
5.16 Hasil Karakterisasi Topografi Permukaan dan Kandungan Unsur dari Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika setelah Adsorpsi Ion Logam Berat dengan SEM-EDX.....	114
5.17 Penentuan Parameter Termodinamika Adsorpsi.....	118
5.18 Hasil Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Ion Logam Berat Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , dan Ni ²⁺	122
5.19 Hasil Penggunaan Ulang Adsorben Limbah Tahu	

Padat Terimmobilisasi pada Silika.....	123
5.20 Hasil Adsorpsi Isotermis Sistem Campuran <i>Biner</i> dan <i>Terner</i> Ion Logam dari Limbah Sintetik oleh Adsorben Limbah Tahu	
Padat Terimmobilisasi pada Silika.....	124
5.21 Aplikasi adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi Silika pada Limbah Riil <i>Electroplating</i>	127
BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN	129
6.1 Kesimpulan.....	129
6.2 Saran.....	130
DAFTAR PUSTAKA	131
LAMPIRAN	

PRAKATA

Tujuan dari penulisan naskah disertasi ini adalah sebagai syarat untuk memperoleh gelar doktoral, dan untuk menginformasikan secara ilmiah mengenai modifikasi limbah tahu padat menggunakan silika gel serta aplikasinya untuk adsorpsi berbagai ion logam berat, khususnya ion logam berat bivalensi. Puji Tuhan naskah ujian disertasi dengan judul **Pengembangan Adsorben Limbah Tahu Padat (LTP) Terimmobilisasi pada Permukaan Silika untuk Penyisihan Berbagai Ion Logam Berat Bivalensi dari Sampel Limbah Sintetik** dapat diselesaikan dengan baik. Judul ini dipilih dikarenakan hingga sekarang topik ini masih belum pernah diteliti, terutama pengembangan jenis adsorben biomassa berbasis limbah tahu yang diimmobilisasikan pada permukaan silika dengan tujuan selain untuk memperkuat sifat mekanik limbah tahu padat tersebut, juga untuk memperbesar daya kapasitas adsorbsinya, serta dapat dimanfaatkan secara berulang dan lebih ekonomis. Disamping itu juga belum pernah dipelajari model adsorpsi, parameter, kinetika adsorpsi dan termodinamika adsorpsi dari penyisihan ion logam berat bivalensi oleh adsorben jenis biomassa khususnya LTP terimmobilisasi pada silika.

Surabaya, 12 September 2019

Penulis

Handoko Darmokoesoemo

UCAPAN TERIMAKASIH

Puji syukur selalu dipanjatkan ke hadirat Allah Yang Maha Esa, atas segala ridha, hidayah, dan karunia-Nya sehingga penulis diberikan kekuatan dan kemampuan dalam menyelesaikan penelitian dan penulisan disertasi Program Doktor Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga.

Penulisan disertasi dan pendidikan program doktor ini juga tidak dapat terselesaikan tanpa bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis menghaturkan penghargaan dan terimakasih yang tulus kepada:

1. Prof. Dr. Y. Sri Wulan Manuhara, M.Si, sebagai Promotor
2. Dr.rer.nat. Ganden Supriyanto, Dipl. EST, M.Sc., sebagai Ko-promotor I
3. Dr. Eko Prasetyo Kuncoro, S.T, DEA, sebagai Ko-Promotor II
4. Prof. Win Darmarto, M.Si., Ph.D sebagai Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga yang telah memberi kesempatan untuk melakukan studi program S3 MIPA-Unair
5. Prof. Dr. Purkan, M.Si, sebagai Ketua Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga
6. Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA, sebagai Ketua Program Studi S3 MIPA-Unair
7. Prof. Dr. Ir. Agoes Soegianto, DEA sebagai “*guest editor*” untuk *Link* publikasi ilmiah jurnal Internasional terindeks Scopus
8. Istri saya tercinta, Machdalena Watiningsih dan anak saya tercinta Kezia Eunike Kusuma

Atas bantuan, bimbingan, secara keseluruhan naskah ini masih jauh dari sempurna, sehingga saran dan masukan dari para pembaca sangat diharapkan untuk perbaikan naskah disertasi maupun karya-karya kelompok penelitian kami di masa mendatang.

Surabaya, 12 September 2019

Penulis

Handoko Darmokoesoemo

KATA MUTIARA

*Takut dan hormat akan Tuhan adalah permulaan HIKMAT dan
PENGETAHUAN, tetapi orang bodoh menghina dan meremehkan HIKMAT
dan DIDIKANNYA*

(Amsal pasal 1 ayat 7)

DAFTAR GAMBAR

No.	Keterangan Gambar	Halaman
2.1	Proses pembuatan tahu	12
2.2	Logam timbal	15
2.3	Logam berat kadmium	18
2.4	Nikel	22
2.5	Ilustrasi difraksi sinar-X berdasarkan hukum bragg	25
2.6	Hasil karakterisasi kaolin dan aluminosilikat mesopori	26
2.7	Klasifikasi adsorpsi isotherm oleh IUPAC	29
2.8	Mekanisme sederhana adsorpsi	30
3.1	Struktur <i>zwitter ion</i>	43
3.2	Struktur gugus silanol dan gugus siloksan dalam silica gel	44
3.3	Struktur hipotesis immobilisasi gugus aktif dari limbah tahu padat pada permukaan silika lewat pembentukan ikatan hidrogen antar molekul dan interaksi dipol-dipol terinduksi dengan gugus aktif dari silika gel	45
3.4	Skema konsep penelitian yang dilakukan	45
5.1	serbuk limbah tahu padat sebelum diimmobilisasi pada silika	64
5.2	serbuk limbah tahu padat sesudah diimmobilisasi pada silika	67
5.3	Mekanisme Pembentukan silika gel dengan prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat	68
5.4	a. Limbah tahu padat tanpa immobilisasi b. Limbah Tahu Padat terimmobilisasi pada permukaan silika	71
5.5	(a.) Spektra FTIR dari silika (<i>precursor</i> : Na_2SiO_3 dan HCl pekat). (b.) Limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi pada silika. (c.) Limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.	73
5.6	Grafik hubungan antara % berat silika gel, limbah tahu padat, dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika terhadap temperatur	77
5.7	SEM silika gel yang dihasilkan dari prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat	78
5.8	SEM limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silica (a) perbesaran 5000x (b) perbesaran 2500x (c) perbesaran 500x (d) perbesaran 250x	79
5.9	hasil analisis kandungan unsur dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan EDX	80
5.10	Grafik hubungan antara tekanan relatif gas nitrogen (P/P_0) terhadap kuantitas nitrogen yang terserap pada permukaan adsorben LTP-Silika ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pada STP) pada adsorpsi	82

	isotermis.	
5.11	Hubungan antara pH awal dan ΔpH untuk penentuan pH_{pcz} dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika	84
5.12	Uji SDS-PAGE secara kualitatif (a.) Limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika (b.) Limbah tahu padat	86
5.13	Grafik hubungan antara waktu kontak adsorpsi terhadap % ion logam yang terserap (atau yang tersisihkan) dengan sistem <i>batch</i> pada suhu 27 °C volume larutan ion logam masing-masing 50 mL, dan massa adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika sebesar 0,5 gram (a) untuk ion Pb^{2+} (pH=5,7), (b) untuk ion Cd^{2+} (pH=6,0), dan (c) untuk ion Ni^{2+} (pH=6,0 dengan kecepatan pengadukan 120 rpm).	89
5.14	Hubungan antara $t^{1/2}$ dengan q_t berdasarkan laju difusi intrapartikel menurut Weber dan Morris untuk (a) adsorpsi ion Pb^{2+} (kadar awal 49,59 ppm), (b) ion Cd^{2+} (kadar awal 49,77 ppm), dan (c) Ni^{2+} (kadar awal 49,98 ppm).	95
5.15	Grafik hubungan antara t terhadap B_t untuk ion (a) Pb^{2+} (kadar awal 49,59 ppm), (b) Cd^{2+} (kadar awal 49,77 ppm), dan Ni^{2+} (kadar awal 49,98 ppm)	96
5.16	Grafik hubungan antara C_e terhadap $\frac{C_e}{q_e}$ (model Langmuir) untuk adsorpsi ion (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+}	100
5.17	Grafik Scatchard yang menyatakan hubungan antara q_e terhadap $\frac{q_e}{C_e}$ (model BiLangmuir) untuk adsorpsi ion (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+}	101
5.18	Spektrum FTIR hasil adsorpsi ion logam (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika	112
5.19	Struktur hipotesis interaksi antara ion logam berat M^{2+} (Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}) dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas atom N dari gugus amida I, amida II, dan amida III dari komponen protein kasar dari limbah tahu padat dan atom O gugus siloksan atau silanol dari silika.	114
5.20	Hasil SEM adsorpsi ion logam berat (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.	115
5.21	Hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi ion logam (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.	117

5.22	Grafik fungsi pH terhadap % penyisihan ion logam yang terserap (a) untuk ion Pb^{2+} (konsentrasi awal = 49,88 ppm), (b) untuk ion Cd^{2+} (konsentrasi awal = 49,77 ppm), dan (c) untuk ion Ni^{2+} (konsentrasi awal = 48,90 ppm) volume larutan ion logam sebanyak 50 mL, dengan kadar sekitar 50 ppm, massa adsorben = 0,5 g pada suhu $27^{\circ}C$, kecepatan pengadukan 120 rpm.	123
5.23	Hasil SEM adsorpsi campuran ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah sintetis oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.	126
5.24	Hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi campuran ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika	126

DAFTAR TABEL

No.	Keterangan Tabel	Halaman
5.1	Rangkuman karakteristik fisik limbah tahu padat sebelum immobilisasi	64
5.2	Hasil analisis uji proksimat limbah tahu padat (dalam % b/b)	65
5.3	Analisis kualitatif jenis asam amino yang terkandung dalam protein kasar dari limbah tahu padat	66
5.4	Komposisi asam amino rata-rata dinyatakan dalam gram asam amino tiap 16 g nitrogen	66
5.5	Karakteristik fisik limbah industri tahu setelah diimmobilisasi pada silika	67
5.6	Kadar yang tidak teradsorpsi dan % penyisihan ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada saat kesetimbangan oleh variasi komposisi adsorben LTP terimmobilisasi pada silika	69
5.7	Harga pengukuran pHawal dan pHakhir untuk penentuan pHpcz adsorben LTP-silika	84
5.8	Hubungan antara % ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang teradsorpsi (atau % penyisihan) terhadap waktu kontak adsorpsi	87
5.9	Perbandingan hasil % penyisihan ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh ketiga jenis adsorben	97
5.10	Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Pb^{2+} sistem <i>batch</i> pada $27^{\circ}C$, pH=5,7, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.	98
5.11	Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Cd^{2+} sistem <i>batch</i> pada $27^{\circ}C$, pH=6,0, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.	98
5.12	Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Ni^{2+} sistem <i>batch</i> pada $27^{\circ}C$, pH=6,0, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.	99
5.13	Harga q_{max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} pada $27^{\circ}C$, pH = 5,3, massa adsorben = 0,5 g berdasarkan model BiLangmuir	102

5.14	Harga q_{max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Cd^{2+} pada $27^{\circ}C$, $pH = 6,0$, massa adsorben = 0,5 g berdasarkan model BiLangmuir	102
5.15	Harga q_{max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Ni^{2+} pada $27^{\circ}C$, $pH = 6,0$, massa adsorben = 0,5 g berdasarkan model BiLangmuir	102
5.16	% karakter ionik dan % karakter kovalen interaksi ikatan ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O)	104
5.17	Hubungan antara $\ln q_e$ dengan $\frac{1}{x^2}$ untuk penentuan energi adsorpsi Pb^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, $pH = 5,7$ dan massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich	106
5.18	Hubungan antara $\ln q_e$ dengan $\frac{1}{x^2}$ untuk penentuan energi adsorpsi Cd^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, $pH = 6,0$ dan massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich	107
5.19	Hubungan antara $\ln q_e$ dengan $\frac{1}{x^2}$ untuk penentuan energi adsorpsi Ni^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, $pH = 6,0$ dan massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich	107
5.20	Parameter untuk penentuan energi adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada $27^{\circ}C$ berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich	108
5.21	Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Pb^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm	109
5.22	Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Cd^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm	109
5.23	Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Ni^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm	110

5.24	Kandungan unsur dalam % berat hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi ion logam (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika	117
5.25	Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Pb^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 5,7	119
5.26	Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Cd^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 6,0	119
5.27	Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Ni^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 6,0	119
5.28	Harga entalpi adsorpsi rata-rata untuk ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada rentang temperatur $30^{\circ}C - 60^{\circ}C$	120
5.29	Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi untuk ion logam Pb^{2+}	121
5.30	Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi unruk ion logam Cd^{2+}	121
5.31	Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi unruk ion logam Ni^{2+}	122
5.32	Data hasil penggunaan ulang adsorben LTP-Silika untuk % penyisihan ketiga ion logam ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}	123
5.33	% Penyisihan campuran ion logam biner limbah sintetik oleh adsorben LTP-silika	124
5.34	% penyisihan campuran ion logam terner limbah sintetik oleh adsorben LTP-silika	124
5.35	Kandungan unsur dalam %berat hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi campuran ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika	127
5.36	Jenis dan kadar logam berat dalam limbah riil <i>electroplating</i>	127
5.37	% Penyisihan campuran terner ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah riil <i>electroplating</i> oleh adsorben LTP-silika	128

DAFTAR SIMBOL

- C_0 : konsentrasi awal larutan adsorbat ion logam (mg.L^{-1})
- C_t : konsentrasi adsorbat ion logam yang ada dalam fasa *bulk* larutan pada saat waktu t (mg.L^{-1})
- C_e : konsentrasi adsorbat ion logam dalam larutan pada saat kesetimbangan adsorpsi tercapai (mg.L^{-1})
- q_t : massa adsorbat ion logam yang teradsorpsi pada waktu t tiap satuan massa adsorben (mg.g^{-1})
- q_e : massa adsorbat ion logam yang teradsorpsi pada saat tercapai kesetimbangan adsorpsi tiap satuan massa adsorben (mg.g^{-1})
- q_{max} : kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben, yang menyatakan jumlah keseluruhan situs ikatan (mg.g^{-1})
- K_L : tetapan kesetimbangan adsorpsi model Langmuir (L.mg^{-1})
- m : indeks heterogenitas permukaan
- $a_F = K_F$: parameter yang berhubungan dengan afinitas ikatan
- $N(K_L)$: distribusi afinitas ikatan
- $N_{K_L(2)} - K_L(1)$: jumlah situs ikatan total
- $\bar{K}_{K_L(2) - K_L(1)}$: afinitas ikatan rata-rata yang terukur
- ΔG_{ads} : Energi bebas Gibbs adsorpsi (joule.mol^{-1} atau kalori.mol^{-1})
- $\Delta H_{\text{ads rata-rata}}$: entalpi adsorpsi rata-rata pada rentang temperature yang digunakan (joule.mol^{-1} atau kalori.mol^{-1})
- ΔS_{ads} : entropi adsorpsi ($\text{joule.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ atau $\text{kalori.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- ϵ : tetapan dielektrikum atau permitivitas medium
- ϵ_0 : tetapan dielektrikum atau permitivitas hampa
- ϕ : potensial Polanyi (joule.mol^{-1})
- K_{DR} : tetapan Dubinin-Raduskevich ($\text{mol}^2.\text{joule}^{-2}$)
- R : tetapan gas ideal ($8,314 \text{ joule.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ atau $1,987 \text{ kalori.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

k_1 : tetapan laju adsorpsi orde satu semu (menit^{-1})

k_2 : tetapan laju adsorpsi orde dua semu ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$)

h_1 : laju adsorpsi awal orde satu semu ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$)

h_2 : laju adsorpsi awal orde dua semu ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1}$)

k_i : tetapan laju difusi intrapartikel ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1/2}$)

C_i : tetapan yang menyatakan ketebalan lapisan pembatas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengembangkan adsorben potensial khususnya berbasis biomassa yaitu limbah tahu padat (LTP) yang diimmobilisasikan pada permukaan silika untuk penyisihan tiga jenis ion logam berat yakni ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} . Selanjutnya dilakukan karakterisasi adsorben LTP- Silika yang meliputi: uji populasi bakteri baik untuk limbah tahu padat maupun limbah tahu padat terimmobilisasi silika, penentuan harga pH *zero charge potential* (pH pcz) dari adsorben yaitu sebesar 8,40, mempelajari pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Pb^{2+} , ion Cd^{2+} , ion Ni^{2+} yang diperoleh harga pH optimum sebesar 6, uji derajat kristalinitas dengan XRD, karakterisasi jenis interaksi ikatan antara LTP dan Silika menggunakan FTIR, karakterisasi dengan SEM-EDX untuk mengetahui topografi permukaan serta kandungan unsur dari adsorben LTP-silika. Penentuan ukuran partikel adsorben yang dianalisis dengan zetasizer nano *particles*, karakterisasi luas area permukaan total, ukuran pori dan volume pori dari adsorben LTP-silika dengan metode BET-BJH. Sedangkan untuk studi model adsorpsi isothermis yang cocok untuk ketiga ion logam berat tersebut adalah model BiLangmuir dan jenis adsorpsinya adalah adsorpsi fisik dengan harga energi adsorpsi untuk ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berturut-turut adalah $559,02 \text{ j.mol}^{-1}$, $1589,07 \text{ j.mol}^{-1}$, dan $2380,95 \text{ j.mol}^{-1}$ pada 27°C . Studi kinetika adsorpsi untuk ketiga ion logam berat tersebut pada rentang konsentrasi 5-50 ppm pada 27°C untuk Pb^{2+} memiliki orde satu semu dan dua semu, untuk Cd^{2+} dan Ni^{2+} memiliki orde dua semu dengan laju awal adsorpsi sebagai berikut : (h) = $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$. Studi termodinamika adsorpsi pada rentang suhu $30-60^{\circ}\text{C}$ pada rentang konsentrasi yang sama untuk ketiga ion logam memiliki harga entalpi adsorpsi rata-rata endotermik sebagai berikut: $\Delta H_{\text{ads rata-rata}} : Pb^{2+} = 95,553 \text{ KJ.mol}^{-1}$, $Cd^{2+} = 122,249 \text{ KJ.mol}^{-1}$, dan $Ni^{2+} = 111,092 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Sedangkan untuk kompetisi didapatkan persentase penyisihan baik dalam campuran Biner dan Terner untuk ketiga jenis ion logam, yaitu: Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} , ion Pb^{2+} memiliki persentase penyisihan paling besar.

Keywords: karakterisasi, LTP-silika, model adsorpsi, kinetika adsorpsi, termodinamika adsorpsi

ABSTRACT

This study aimed to characterize the potential adsorbents made from solid tofu waste (STW) immobilized on silica surface for the removal of heavy metal ions i.e Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} . There are characterizations has been done on adsorbent such as : bacterial population test on solid tofu waste and silica-solid tofu waste. Determination the pH of zero charge potential (pH_{PCZ}) of adsorbent was 8.40. The study of influence of pH toward adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions and obtained the optimum pH for the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ion is 6, XRD analysis for determination of crystallination degree, FTIR analysis for determination of bonding interaction between STW with silica, SEM-EDX analysis revealed the surface topography and elemental content of solid tofu waste immobilized on silica surface adsorbents, analysis of the particle size using zetasizer nano particles, while characterization of total surface area, pore size and pore volume of silica-solid tofu waste adsorbent using BET-BJH method. Study of isotherm adsorption model showed of those three heavy metal ions was BiLangmuir model, while the type of adsorption was physical adsorption while adsorption energy for Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} were of $559.02 \text{ j.mol}^{-1}$, $1589.07 \text{ j.mol}^{-1}$, $2380.95 \text{ j.mol}^{-1}$ respectively. Study of adsorption kinetics showed that at concentration range of 5-50 ppm, Pb^{2+} has pseudo first order and pseudo second order, while Cd^{2+} and Ni^{2+} has pseudo second order with initial adsorption rate as follow $(h) = Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$. The study of thermodynamic adsorption at the range of temperature of 30-60°C and using the same range of concentration for those three heavy metal ions have had mean adsorption enthalpy value ($\Delta H_{ads \text{ mean}}$) were of: $Pb^{2+} = 95.553 \text{ Kj.mol}^{-1}$, $Cd^{2+} = 122.249 \text{ Kj.mol}^{-1}$, and $Ni^{2+} = 111.092 \text{ Kj.mol}^{-1}$ respectively. The result for competition of percent removal for both Biner mixture and Terner mixture of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} , prove that Pb^{2+} ion had the biggest value of percent removal.

Keywords: characterization, STW-silica, adsorption model, adsorption kinetic, adsorption thermodynamic

BAB I

PENGANTAR

1.1 Latar Belakang

Air adalah salah satu jenis senyawa kimia yang sangat dibutuhkan dan tidak dapat lepas dari kehidupan manusia. Meskipun memiliki banyak manfaat, air juga dapat menjadi bencana atau ancaman bagi manusia apabila kuantitas maupun kualitasnya tidak tersedia dan tidak terkontrol dalam kondisi yang benar. Ketersediaan air yang memenuhi standar air bersih sangat diperlukan seperti untuk keperluan sehari-hari, kebutuhan industri, pertanian, kebersihan sanitasi kota, dan keperluan lainnya (Warlina, 2004).

Salah satu kegiatan sektor yang sangat mempengaruhi keadaan lingkungan air baik dari segi kuantitas maupun kualitasnya adalah kegiatan sektor industri (Nurfitriyani dkk, 2013). Sektor industri merupakan salah satu penopang utama perekonomian Indonesia dan membutuhkan air yang banyak untuk proses produksi ataupun kegiatan industri lainnya. Kegiatan industri yang terjadi menimbulkan beberapa masalah salah satunya adalah masalah dalam pengendalian pencemaran lingkungan akuatik akibat kegiatan industri tersebut yang menghasilkan limbah terutama limbah dalam bentuk cair. Hal tersebut menjadi salah satu faktor yang mempengaruhi kualitas lingkungan air yang menampung buangan limbah tersebut karena masih banyak industri yang tidak mengolah limbahnya dengan benar atau sesuai dengan baku mutu air limbah yang diperbolehkan sebelum limbah cair tersebut dibuang ke lingkungan. Hal ini terjadi karena kesadaran yang masih kurang dan sumber daya manusia yang memiliki keterampilan dalam pengelolaan limbah yang masih terbatas (Setiyono dan Yudo, 2008).

Salah satu pencemaran yang paling merugikan dari hasil kegiatan industri adalah pencemaran ion logam berat. Sumber ion logam berat yang mencemari lingkungan perairan bisa berasal dari bentuk garamnya maupun yang mampu membentuk senyawa toksik dalam air. Ion logam berat yang umumnya dihasilkan dari kegiatan industri dan mudah masuk ke lingkungan perairan adalah: Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, dan Zn (Connell, 1974). Polutan ion logam berat merupakan

polutan yang berbahaya dan beracun karena sifatnya yang sulit terurai walaupun konsentrasinya rendah. Ion logam berat dapat terakumulasi dalam jaringan sel tubuh makhluk hidup dan menyebabkan keracunan secara akut dan kronis bahkan kematian (Palar, 2004). Berdasarkan peraturan Menteri Lingkungan Hidup Indonesia No. 5 tahun 2014 dan Peraturan Gubernur Jawa Timur No.3 tahun 2013 tentang baku mutu air limbah, ion logam berat yang diperbolehkan pada kegiatan industri pelapisan logam dan galvanis tidak boleh melebihi 0,1 ppm untuk Pb; 0,05 ppm untuk Cd, dan 1 ppm untuk Ni.

Timbal (Pb) merupakan salah satu logam berat yang tergolong memiliki toksisitas tinggi karena bersifat karsinogenik, mampu menyebabkan mutasi sel, dan tidak mudah terurai dalam waktu singkat (Tiwari dkk, 2013). Pb mampu mencemari lingkungan udara, air, tanah, tumbuhan, hewan, bahkan manusia. Sumber utama pencemaran Pb berasal dari industri cat, bahan aditif yang digunakan pada bensin, baterai, pewarna sintetis, bahan perpipaan, pelapisan logam, galvanis, dan sebagainya (Tiwari dkk, 2013). Masuknya timbal ke dalam sistem jaringan sel tubuh manusia bisa melalui rantai makanan, mekanisme biotransformasi dan bioakumulasi yang terjadi dalam lingkungan akuatik, dan juga bisa melalui sumber makanan seperti sayuran yang sudah tercemar logam berat, terutama sayuran yang ditanam di daerah lingkungan industri.

Pencemaran kadmium (Cd) berasal dari beberapa sumber yaitu secara alami, pertambangan, dan industri. Secara alami, sumber pencemaran Cd berasal dari aktivitas gunung berapi. Sedangkan sumber pencemaran Cd yang berasal dari pertambangan dan industri umumnya berasal dari industri pengolahan batu bara, minyak, baterai, pelapisan logam, dan *industrial discharge*. Seperti halnya mekanisme pencemaran Pb, masuknya Cd dalam sistem jaringan sel juga bisa melalui proses sistem rantai makanan, mekanisme biotransformasi, dan bioakumulasi (Manahan, 2008).

Adapun sumber pencemaran logam nikel (Ni) berasal dari industri penyepuhan, pelapisan logam, galvanis, elektronik, dan pembersihan logam. Pencemaran logam nikel pada sistem jaringan tubuh makhluk hidup dapat menyebabkan keracunan akut dan kronis. Sedangkan mekanisme masuknya Ni ke dalam jaringan sel sama seperti mekanisme pada Cd dan Pb.

Berbagai metode untuk penyisihan ion logam berat dari lingkungan perairan telah banyak dikembangkan dalam beberapa dekade terakhir ini. Berbagai metode tersebut antara lain: metode penukar ion, *reverse* osmosis, filtrasi berbasis membran untuk pengendapan dalam bentuk kompleksnya, elektrokoagulasi, presipitasi, dan adsorpsi (Mathew, *et al.*, 2016). Umumnya adsorpsi merupakan metode yang lebih sederhana, memiliki efektivitas yang tinggi, ramah lingkungan, ekonomis, dan mudah dalam pengoperasiannya bila dibandingkan dengan beberapa metode yang lain (Popuri, *et al.*, 2009).

Berbagai jenis adsorben untuk adsorpsi ion logam berat secara fisiko- kimia telah banyak dikembangkan seperti *clay* (Al-Degs, *et al.*, 2006), zeolit (Ban *et al.*, 2010), polimer anorganik (Branger, *et al.*, 2013) dan karbon aktif (Largitte dan Pasquier, 2016). Demikian juga telah diteliti berbagai jenis adsorben yang berbasis biopolimer alami yang dapat diekstraksi dari berbagai jaringan biologis seperti alginat, kitosan, selulosa, dan pati untuk penyisihan berbagai ion logam berat dari lingkungan perairan karena biopolimer memiliki gugus hidroksil dan berbagai gugus aktif lainnya sehingga mampu mengikat ion logam berat (Liu, *et al.*, 2013).

Hal yang sangat menarik dan belum banyak diteliti dan dilaporkan adalah pemanfaatan adsorben yang berasal dari limbah biomassa berbasis biopolimer alami contohnya adalah limbah tahu. Limbah tahu baik dalam bentuk cairan maupun padatan dapat dijadikan sebagai adsorben karena memiliki gugus- gugus aktif yang sangat potensial untuk penyisihan ion logam berat. Berbagai penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa protein dari tahu dapat digunakan untuk penyisihan berbagai ion logam seperti adsorpsi Ca(II) dan Cd(II). Telah diteliti juga pemanfaatan ampas tahu sebagai adsorben untuk Ca(II) dan Cd(II). Hasil penelitian menunjukkan kapasitas adsorpsi yang diperoleh untuk Ca(II) sebesar 114,286 mg/g dengan volume dan konsentrasi awal Ca(II) masing-masing sebesar 1000 mL dan 200 mg/L dengan massa adsorben 1 g, sedangkan untuk Cd(II) sebesar 806,452 mg/g dengan volume dan konsentrasi awal Cd(II) adalah masing-masing sebesar 1000 mL dan 1000 mg/L dengan menggunakan massa adsorben 1 g (Wogo, *et al.*, 2014). Demikian juga telah dilakukan penelitian untuk adsorpsi Pb(II) dengan menggunakan padatan ampas tahu yang menghasilkan

efisiensi adsorpsi sebesar 82,68% dan persentase kapasitas adsorpsinya masih tergolong rendah di bawah 80% dengan waktu kontak 90 menit dengan massa ampas tahu 1,5 g (Hartati, *et al.*, 2016). Selain itu, juga telah dilakukan penelitian adsorpsi Cr(VI) menggunakan *soy hull biomass*, kapasitas adsorpsi maksimumnya yang diperoleh sebesar 7,286 mg/g pada pH = 1,5 dengan volume dan konsentrasi awal Cr(VI) masing-masing adalah sebesar 100 mL dan 100 mg/L dengan massa adsorben 1 g (Blanes, *et al.*, 2016). Dari berbagai hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa adsorben yang berasal dari limbah biomassa berbasis biopolimer alami seperti kulit kacang kedelai dan ampas tahu masih menunjukkan kapasitas adsorpsi yang relatif rendah dan perlu ditingkatkan kapasitas adsorpsinya. Pada umumnya, adsorben yang berasal dari limbah biomassa memiliki sifat mekanik yang lemah dan daya tahan terhadap serangan bakteri atau jamur yang rendah jika tanpa dilakukan modifikasi terlebih dahulu (Liu, *et al.*, 2013).

Berbagai penelitian mengenai modifikasi gugus aktif dari protein tahu dengan tujuan untuk meningkatkan luas permukaan dan kapasitas adsorpsinya terhadap ion logam berat dari protein tahu tersebut juga telah dilaporkan. Misalnya, peningkatan kapasitas adsorpsi logam Cu(II) menggunakan *soybean hull* (kulit kacang kedelai) yang dimodifikasi dengan asam sitrat menunjukkan kapasitas adsorpsi untuk Cu(II) sebelum dimodifikasi sebesar 24,765 mg/g, sedangkan sesudah dimodifikasi meningkat sebesar 43,18 mg/g hingga 154,94 mg/g pada suhu 120°C selama 90 menit dengan volume dan konsentrasi awal Cu(II) masing-masing adalah sebesar 1000 mL dan 200 mg/L dengan menggunakan massa adsorben 1 g (Marshall, *et al.*, 1999).

Adsorpsi berbagai ion logam berat dari larutan menggunakan *soy protein hollo microspheres* yang dimodifikasi telah dilakukan (pada awalnya modifikasi *soy protein* dengan silika nanokomposit diaplikasikan sebagai bahan tambahan untuk pembuatan plastik ramah lingkungan menggunakan metode sintesis *in situ* (Tian, *et al.*, 2011). Hasilnya adalah kapasitas adsorpsi untuk Zn(II), Cr(III), Cd(II), Cu(II), Pb(II), dan Ni(II) berkisar antara 53 mg/g dan 255 mg/g dengan volume dan konsentrasi awal masing-masing sebesar 1000 mL dan 500 mg/L dengan menggunakan masa adsorben 1 g (Liu, *et al.*, 2013). Pada penelitian ini,

peneliti memanfaatkan limbah biomassa yaitu limbah tahu padat (LTP) yang diimmobilisasikan pada permukaan silika untuk menyisihkan berbagai ion logam berat dari sampel limbah sintetis yang masih belum diteliti dan dilaporkan. Silika digunakan sebagai imobilisator dan bahan pendukung karena silika merupakan salah satu bahan anorganik yang memiliki kestabilan tinggi terhadap pengaruh mekanik, temperatur, lebih tahan terhadap serangan bakteri, jamur, dan keasaman dari pada biomassa limbah tahu padat yang rentan terhadap serangan jamur dan bakteri. Silika memiliki berbagai ukuran porositas sehingga dapat digunakan sebagai adsorben, material pendukung katalis, dan lain-lain (Taslimah, dkk., 2005). Silika murni SiO_2 memiliki luas permukaan antara 100-850 m^2/g , hal ini menyebabkan silika dapat berperan sebagai adsorben ion logam berat melalui mekanisme pengikatan ion logam oleh gugus siloksan dan silanol yang dimiliki oleh silika tersebut meskipun daya serapnya terhadap ion logam tidak begitu besar. Dikarenakan persentase karakter ionik ikatan antara atom O pada gugus siloksan dan silanol dengan ion logam cukup besar sehingga tidak stabil dalam pelarut polar (Thomas dan Crittenden, 1998). Upaya untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi pada silika dapat melalui modifikasi gugus aktif siloksan dan silanol dengan cara menginteraksikan kedua gugus aktif tersebut dengan suatu gugus aktif yang dimiliki oleh limbah biomassa berbasis biopolimer alami seperti limbah tahu padat karena dalam limbah tahu padat terdapat komponen utama yaitu, protein kasar dan lemak kasar yang mempunyai daya serap besar terhadap ion logam berat. Limbah tahu padat dapat diimmobilisasi ke dalam matriks silika dengan tujuan untuk mengatasi kelemahan sifat mekanik dari limbah tahu padat tersebut. Sedangkan proses immobilisasi limbah tahu ke dalam matriks silika dilakukan dengan menggunakan proses sol-gel. Proses sol-gel merupakan suatu proses suspensi koloid dari partikel silika yang dijadikan dalam bentuk gel semi padat (Rahaman, 1995). Modifikasi silika dengan adsorben sintetis yang lain contohnya seperti *ionic imprinted amino-silica hybrid* untuk adsorpsi ion Ni(II) dan Zn(II) dengan persen penyisihan sekitar 90% baik untuk ion logam Ni(II) dan Zn(II) , dan *imprinted polymer from mercapto-silica* untuk adsorpsi ion kadmium dengan persen penyisihan sekitar 95% juga telah dilakukan (Buhani *et al*, 2010 & 2013).

Oleh karena itu dalam penelitian ini, peneliti akan memodifikasi limbah tahu padat (LTP) yang terbawa oleh limbah cair untuk diimmobilisasikan pada permukaan silika untuk diaplikasikan pada proses penyisihan ion logam berat khususnya ion logam berat bivalensi seperti Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang sangat berbahaya bagi lingkungan khususnya lingkungan akuatik. Sedangkan studi untuk kinetika adsorpsi dan termodinamika adsorpsi khusus untuk limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika belum pernah diteliti dan dilaporkan. Oleh karena itu, dalam penelitian ini juga dipelajari model adsorpsi, kinetika adsorpsi, dan parameter termodinamika dari proses adsorpsi ketiga ion logam berat tersebut oleh material adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika dengan menggunakan sistem *batch*. Hasil penelitian ini diharapkan memiliki manfaat untuk menaikkan nilai ekonomis limbah tahu padat dan juga sebagai salah satu upaya alternatif pengembangan adsorben berbasis biomassa yang ramah lingkungan untuk pengendalian pencemaran lingkungan, terutama lingkungan akuatik.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang di atas, maka penelitian ini dipusatkan pada beberapa masalah sebagai berikut.

1. Bagaimanakah hasil karakterisasi yang meliputi jenis interaksi antar partikel, struktur permukaan amorf atau kristalin, ukuran partikel, topografi, morfologi permukaan, luas area permukaan, dan volume pori, serta ketahanan terhadap serangan bakteri atau jamur dari material adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang diperoleh ?
2. Bagaimanakah hasil karakterisasi dan studi fisiko-kimia yang meliputi, penentuan model adsorpsi, kinetika adsorpsi, dan parameter termodinamika adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika dengan sistem *batch* ?
3. Bagaimanakah persentase penyisihan campuran ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} bila terjadi kompetisi diantara ketiga ion logam berat pada campuran biner maupun ternernya untuk memperebutkan gugus aktif dari

atom pendorong elektron bebas dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang memiliki kemampuan berikatan dengan ketiga ion logam berat tersebut?

1.3 Tujuan Penelitian

1.3.1 Tujuan fungsional

Tujuan fungsional dalam penelitian ini adalah untuk:

1. Menentukan dan mengkarakterisasi sifat-sifat adsorpsi dari material adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang digunakan sebagai adsorben berbasis limbah biomassa untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .
2. Menganalisis dan mengkarakterisasi parameter adsorpsi dari material adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang digunakan sebagai adsorben berbasis limbah biomassa untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .
3. Menentukan jenis ion logam berat mana yang paling besar persentase penyisihannya dari kompetisi campuran biner maupun terner ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} untuk memperebutkan gugus aktif dari atom pendorong elektron bebas dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang memiliki kemampuan mengikat ketiga ion tersebut.

1.3.2 Tujuan operasional

Tujuan operasional dalam penelitian ini adalah:

1. Menentukan morfologi serta topografi permukaan yang meliputi distribusi ukuran partikel, struktur partikel, luas permukaan spesifik, volume pori, diameter pori, distribusi ukuran pori, serta jenis interaksi antar partikel yang terjadi dan daya tahan terhadap serangan bakteri atau jamur dari material adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang dihasilkan
2. Menganalisis dan menentukan parameter adsorpsi yang meliputi, model adsorpsi, jenis adsorpsi isotermik yang dihasilkan, kinetika adsorpsi, dan

fungsi keadaan termodinamika adsorpsi ion logam logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang diperoleh.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini memberikan implikasi pada aspek pendidikan, ilmiah, dan praktis.

- a. **Aspek pendidikan:** penelitian ini memberikan informasi mengenai pengembangan dan modifikasi limbah yang berbasis biomassa yaitu limbah tahu padat dengan cara mengimmobilisasikan gugus aktifnya yang berperan sebagai gugus penyerap ion logam berat pada permukaan silika yang juga mempunyai gugus aktif yaitu siloksan dan silanol yang juga berfungsi sebagai gugus penyerap ion logam berat sehingga diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi material limbah tahu padat tersebut. Selain itu juga memberikan informasi mengenai studi kinetika dan termodinamika adsorpsi berbagai ion logam berat oleh material limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika yang pada umumnya belum pernah dipelajari dan dilaporkan terutama pada adsorben yang berbasis limbah biomassa.
- b. **Aspek ilmiah:** untuk membuktikan jenis interaksi ikatan spesifik yang terjadi antara gugus aktif dari silika dengan gugus aktif yang berperan sebagai penyerap ion logam berat dalam limbah berbasis biomassa dalam hal ini limbah tahu padat yang sampai sekarang belum pernah diteliti dan dilaporkan. Selain itu, hasil penelitian ini juga diharapkan dapat mengungkap dengan pasti bagaimana mekanisme adsorpsi berbagai jenis ion logam berat terutama bervalensi dua oleh material limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika.
- c. **Aspek praktis:** penelitian ini diharapkan dapat diaplikasikan untuk penyisihan berbagai ion logam berat dari sampel air limbah *riil* menggunakan suatu reaktor dengan sistem *batch*.

1.5. Kebaruan Penelitian

Diperoleh material adsorben baru yang potensial dan berbasis limbah biomassa yaitu limbah tahu padat yang terimmobilisasi pada permukaan silika yang memiliki kapasitas adsorpsi tinggi dan bersifat ramah lingkungan untuk penyisihan berbagai ion logam berat pada lingkungan akuatik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Air

Upaya pemeliharaan air yang dimaksudkan dengan tujuan tercapainya kualitas air yang diinginkan sesuai peruntukannya untuk menjamin agar kualitas air tetap dalam kondisi alamiahnya dapat dikatakan sebagai pengelolaan kualitas air. Upaya pengelolaan kualitas air sangat dibutuhkan untuk mengurangi adanya pencemaran air. Pencemaran air merupakan masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi, dan atau komponen lain ke dalam air oleh kegiatan manusia sehingga dapat menurunkan kualitas air hingga ke tingkat tertentu yang menyebabkan air tidak dapat berfungsi sesuai dengan peruntukannya. Pengendalian pencemaran air dapat diupayakan dengan pencegahan dan penanggulangan pencemaran air serta pemulihan kualitas air untuk menjamin kualitas air agar sesuai dengan baku mutu air dan air dapat berfungsi sesuai dengan peruntukannya (Pemerintah RI, 2001). Pencemaran air dapat disebabkan oleh adanya komponen bahan buangan yang berasal dari industri baik organik maupun anorganik. Bahan buangan anorganik sukar didegradasi oleh mikroorganisme sehingga keberadaannya berbahaya di perairan. Umumnya, bahan buangan anorganik ini adalah logam. Bahan buangan anorganik yang dibuang oleh industri adalah limbah yang mengandung unsur-unsur logam, diantaranya timbal (Pb), arsen (As), kadmium (Cd), air raksa atau merkuri (Hg), nikel (Ni), kalsium (Ca), magnesium (Mg), dan lain sebagainya. Unsur-unsur logam tersebut jika masuk ke dalam perairan, maka akan meningkatkan jumlah ion logam dalam perairan (Wardhana, 2013). Pencemaran air dapat berdampak sangat luas. Dampak negatif yang dapat terjadi akibat pencemaran air misalnya dapat meracuni air minum dan makanan hewan. Pencemaran air yang terjadi juga dapat menjadi penyebab ketidakseimbangan ekosistem sungai maupun danau dan kerusakan hutan akibat hujan asam (Warlina, 2004).

2.2 Limbah Padat Industri Tahu

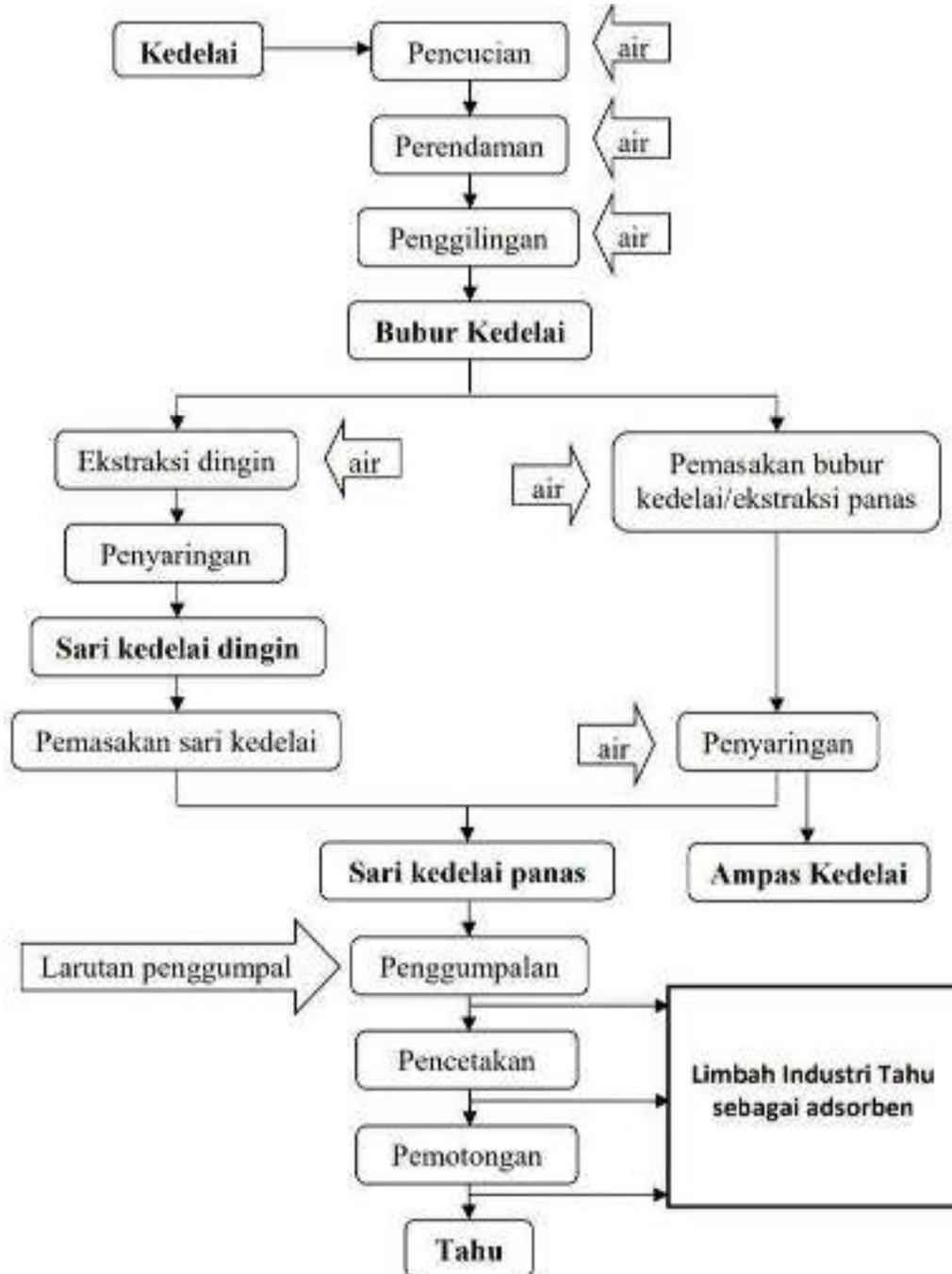
Kedelai adalah bahan baku utama dalam proses pembuatan tahu. Kedelai merupakan sumber protein nabati, dengan kandungan protein sekitar 40%, kadar lemak 12%, dan karbohidrat 32%. Protein kedelai bahan utama tahu mengandung asam amino esensial yang diperlukan oleh tubuh. Proses pembuatan tahu juga menghasilkan sisa proses hasil produksi yang tidak dapat dimanfaatkan lagi.

Limbah industri tahu terdiri atas limbah padat dan limbah cair. Limbah padat yang dihasilkan oleh industri tahu adalah ampas tahu. Limbah cair industri tahu meliputi air bekas pencuci kedelai, air perendam kedelai dan cairan hasil proses pemisahan gumpalan tahu. Limbah cair tahu memiliki karakteristik khusus yaitu memiliki suhu 60-80°C, berwarna putih kekuningan dan keruh, memiliki pH < 7 dan memiliki COD (*Chemical Oxygen Demand*) sekitar 350 mg/L, serta padatan tersuspensi tinggi (Rahayu, 2012). Padatan tersuspensi tersebut dapat dimanfaatkan sebagai adsorben karena memiliki kandungan yang sama seperti tahu.

2.2.1 Proses pembuatan tahu

Cara pembuatan tahu dapat dilakukan dengan ekstraksi panas dan ekstraksi dingin. Ekstraksi adalah proses melarutkan komponen-komponen dari sari kedelai, terutama protein. Ekstraksi panas dapat meningkatkan rendemen tahu sehingga diperoleh hasil tahu lebih banyak. Ekstraksi panas dilakukan dengan cara bubur kedelai dimasak kemudian disaring untuk memisahkan sari kedelai dan padatannya. Penggunaan temperatur yang tinggi pada ekstraksi panas pada proses pemasakan mampu meningkatkan rendemen dan kadar protein yang tinggi. Temperatur sangat memengaruhi proses melarutnya suatu zat. Semakin tinggi temperatur pelarut, interaksi antara molekul pelarut dan zat terlarut akan semakin baik sehingga komponen yang terlarut akan semakin banyak (Rahayu, 2012). Ekstraksi dingin dari pembuatan tahu dilakukan pada pencucian kedelai, perendaman kemudian penggilingan dengan penambahan air, ekstraksi yang dilakukan di dalam mesin ekstraksi, dan penyaringan untuk mendapatkan sari kedelai. Sari kedelai kemudian dimasak dan dilanjutkan dengan penggumpalan, pencetakan, dan pemotongan. Pembuatan tahu dengan ekstraksi dingin akan

menghasilkan tahu dengan komposisi lemak lebih banyak dibandingkan dengan ekstraksi panas (Rahayu, 2012). Bagan alir proses pembuatan tahu dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Proses pembuatan tahu (Sumber: Rahayu, 2012)

2.3 Silika Gel

Silika gel adalah penjerap yang paling sering digunakan pada proses adsorpsi karena memiliki kapasitas yang besar untuk air (mencapai 40% dari berat silika gel) dan memudahkan regenerasi (dengan suhu 150°C, sedangkan regenerasi zeolit menggunakan suhu 350°C). Permukaan silika gel dapat dengan mudah dimodifikasi dengan cara mereaksikan dengan lapisan monomolekuler ligan organik. Silika gel yang telah dimodifikasi dapat meningkatkan fungsi penerapan dalam kromatografi (Yang, 2003). Modifikasi silika biasanya dilakukan dengan gugus organik tertentu yang bertujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi oleh silika. Silika memiliki beberapa sifat unik yang tidak dimiliki oleh senyawa anorganik lainnya, seperti memiliki sifat adsorpsi dan pertukaran ion yang baik, inert, mudah dilakukan modifikasi dengan senyawa kimia tertentu sehingga kinerja silika dapat meningkat (Osman dkk., 2004). Sifat lainnya yang dimiliki silika antara lain adalah silika memiliki kestabilan mekanik dan termal yang tinggi (Pyrzynskadan Wierzbicki, 2005).

Silika gel biasanya disintesis dari larutan sodium silikat atau silikon tetraklorida maupun dengan substitusi klorosilen/orthosilikat. Metode sol gel merupakan metode yang sering digunakan untuk mensintesis silika gel. Dalam sol gel, proses hidrolisis sodium silikat atau alkosilen dalam suatu asam atau basa untuk memproduksi $\text{Si}(\text{OH})_4$, dengan mengontrol penguapan/kondensasi dalam sol. Hidrolisis dan kondensasi terjadi secara simultan. Dalam suasana asam, proses hidrolisis akan lebih cepat dari proses kondensasi dan akan terjadi kenaikan jumlah gugus siloksan di sekeliling atom silikon pusat, sehingga membentuk cabang polimer yang lemah (Misrha *et al.*, 2004).

Dalam suasana asam, kondensasi akan lebih cepat dari hidrolisis dan lebih banyak gugus siloksan yang terbentuk di sekeliling atom silikon pusat serta menghasilkan jaringan polimer yang kuat. Metode lain yang dapat digunakan untuk mensintesis silika gel adalah metode peptisasi dan pengendapan. Dalam reaksi pengendapan, preparasi silika diperlukan untuk mencegah terbentuknya gel dan merangsang pengendapan. Metode lain yaitu sintesis nyala yang biasanya digunakan untuk sintesis partikel silika dalam fase uap (Misrha *et al.*, 2004).

Silika gel juga digunakan dalam penelitian adsorpsi yang dilakukan oleh Buhani, Suharso dan Sembiring (2006). Penelitian yang dilakukan adalah penggunaan silika gel sebagai bahan untuk imobilisasi biomassa *Sargassum duplicatum* sebagai adsorben dalam mengadsorpsi logam ion Pb(II), Cu(II), dan Cd(II). Hasil imobilisasi dengan silika gel pada adsorpsi ion logam ion Pb(II), Cu(II), dan Cd(II) pada adsorben *Sargassum duplicatum* meningkat dengan cepat (kurang dari 15 menit) dan optimum pada waktu 60 menit. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan berdasarkan penelitian yang dilakukan untuk ion Pb(II), Cu(II), dan Cd(II) pada biomassa *Sargassum duplicatum* yang terimobilisasi silika gel sebesar 125,2 mg/g untuk ion Pb(II), 152,23 mg/g untuk ion Cu(II), dan 158,18 mg/g untuk ion Cd(II).

2.4 Logam Berat

Logam berat berasal dari kerak bumi yang awalnya berupa bahan-bahan murni baik organik dan anorganik. Logam berat merupakan komponen alami tanah. Elemen ini tidak dapat didegradasi maupun dihancurkan. Logam berat dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui makanan, air minum, atau udara. Logam berat seperti tembaga, selenium, atau seng dibutuhkan tubuh manusia untuk membantu kinerja metabolisme tubuh. Akan tetapi, dapat berpotensi menjadi racun jika konsentrasi dalam tubuh berlebih.

Logam berat didefinisikan sebagai suatu senyawa dengan berat jenis yang lebih besar dari 5 g/cm^3 dan memiliki nomor atom yang lebih besar dari 21. Logam berat terdapat pada bagian tengah tabel periodik. Logam berat memiliki karakter permukaan yang dapat memantulkan sejumlah cahaya, dapat ditempa, memiliki daya hantar panas dan listrik yang baik. Beberapa jenis senyawa yang termasuk ke dalam golongan logam berat adalah Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, dan Zn (Alloway dan Ayres, 1993).

2.4.1 Timbal (Pb)

Timbal merupakan salah satu jenis logam berat yang paling umum. Kerak bumi diperkirakan memiliki kandungan timbal sebesar 13 mg/kg. Beberapa jenis isotop yang ada secara alamiah adalah ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , dan ^{204}Pb . Timbal

memiliki sifat amfoter. Secara fisik timbal merupakan logam yang lunak dan memiliki titik lebur pada 327°C . Timbal memiliki nomor atom 82, berat atom relatif (A_r) 207,19 g/mol, titik didih 1.725°C , dan berat jenis $11,4 \text{ g/cm}^3$. Timbal memiliki sifat khusus seperti lunak sehingga mudah ditempa, tahan asam dan karat, bereaksi dengan basa kuat, konduktor yang buruk, dan tahan radiasi (Reilly, 1991).

Menurut *U.S. Department of Health and Human Services* (2007), timbal memiliki tiga keadaan oksidasi, yaitu: Pb(0), Pb(II), dan Pb(IV). Pb(II) merupakan keadaan yang paling sering dijumpai di lingkungan. Pb(IV) hanya terbentuk pada keadaan oksidasi yang ekstrim sehingga menyebabkannya tidak dapat dijumpai dalam lingkungan dengan keadaan normal. Pb(0) atau logam murni Pb ada secara alami tapi keberadaannya sangat jarang. Bentuk dari logam Pb dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Logam timbal (Sumber: Srivastava, 2010)

Timbal bukanlah elemen yang ketersediaannya melimpah, tapi ketersediaan ekstraksinya dalam bentuk bijih timbal seperti galena (PbS), anglesit (PbSO_4), dan kerisit (PbCO_3) sangat mudah untuk diperoleh. Timbal digunakan dalam proses produksi baterai, solder, *alloy*, bahan pelapis kabel, inhibitor karat, amunisi, pipa distribusi air, dan sebagai bahan penyeimbang plastik. Timbal tetraetil dan tetrametil merupakan agen *antiknock* yang penting dalam senyawa bahan bakar.

Sumber utama sebaran logam berat Pb dalam lingkungan akuatik, terutama berasal dari: tumpahan bahan bakar gasoline yang mengandung bahan aditif *anti*

knocking tetra etil lead ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$), air limbah industri pertambangan batu bara, yang khususnya mengandung mineral limestone-Pb dan galena (PbS) yang tidak larut dalam air. Efek keracunan akut logam Pb pada tubuh manusia baik secara biologis maupun biokimia pada toksisitas tinggi dapat anemia, kerusakan ginjal, hati, otak dan sistem saraf pusat, serta penurunan intelegensia dan kerusakan hematologik (Manahan, 2008).

1. Timbal di lingkungan

Timbal secara alami dapat ditemui di lingkungan. Timbal dapat ditemukan di lingkungan dalam jumlah yang relatif kecil. Jumlah timbal yang cukup besar umumnya berasal dari kegiatan manusia baik itu pembakaran bahan bakar, pertambangan, dan beberapa proses industri. Timbal dari industri dapat dihasilkan dari aktivitas pembakaran batu bara dan beberapa jenis mineral seperti dolomit dan alumina. Timbal dari aktivitas domestik dapat dihasilkan dari penggunaan bahan bakar yang mengandung timbal seperti cat dan kosmetik (Tiwari dkk., 2013).

Timbal merupakan mikroelemen yang dapat ditemukan keberadaannya di agen biologi, tanah, air, dan udara. Hampir 98% konsentrasi timbal di udara disebabkan oleh aktivitas manusia. Kandungan Pb dalam udara yang dicatat oleh 100 stasiun udara di Kanada menunjukkan penurunan konsentrasi dari $0,74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pada tahun 1973 menjadi $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pada tahun 1989. Hal ini bersamaan dengan pengurangan bahan bakar yang mengandung timbal (WHO, 2011).

Jumlah timbal di dalam tanah menurun drastis seiring dengan semakin dalamnya tanah. Jumlah rata-rata timbal pada tanah berkisar antara $0,5\text{-}10 \mu\text{g}/\text{g}$. Aktivitas manusia dapat menyebabkan konsentrasi timbal di tanah mencapai $10.000 \mu\text{g}/\text{g}$. Kandungan timbal pada tanah dan debu dapat berasal dari udara yang terkontaminasi timbal dan cat-cat dengan kandungan timbal yang terkelupas dari suatu bangunan (Tiwari, *et al.*, 2013). Lalu lintas yang kendaraannya menggunakan bahan bakar dengan timbal sangat mempengaruhi keberadaan timbal di dalam tanah. Kandungan timbal semakin menurun ketika jarak tanah semakin jauh dari jalan raya. Hal ini mengindikasikan polusi kendaraan bermotor merupakan salah satu sumber polusi timbal (Singer dan Hanson, 1969).

Secara alamiah timbal tidak terdapat dalam perairan. Keberadaan timbal dalam perairan diakibatkan oleh suatu kontaminan yang spesifik. Timbal sudah lama digunakan sebagai salah satu material dalam pembuatan pipa yang digunakan dalam proses pendistribusian air dari suatu sumber ke konsumen. Penggunaan timbal pada sistem perpipaan telah dimulai sejak revolusi industri dimulai. Semakin besar dan panjang pipa yang digunakan semakin besar pula resiko timbal dapat terlarut. Timbal yang terlarut dalam air dapat disebabkan oleh korosi pipa (Hayes, 2012). Menurut Badan Standardisasi Nasional (2009) batas konsentrasi timbal yang diijinkan dalam air minum adalah 5 µg/L.

2. Toksisitas timbal

Manusia dapat terpapar timbal melalui makanan yang dikonsumsi. Timbal anorganik tidak dapat dimetabolisme oleh tubuh. Hal ini dikarenakan timbal bukanlah merupakan unsur esensial bagi makhluk hidup, bahkan beracun apabila terakumulasi pada tulang dan ginjal. Toksisitas timbal terhadap tumbuhan lebih rendah dibandingkan terhadap organisme lainnya. Toksisitas timbal terhadap suatu organisme dapat berkurang akibat meningkatnya kesadahan dan kadar oksigen terlarut. Toksisitas timbal berada di bawah Cd, Hg, dan Cu tetapi lebih tinggi dari Cr, Mn, Zn, dan Fe (Sahetapy, 2011).

Beberapa studi telah menunjukkan bahwa akumulasi timbal di dalam tubuh manusia dapat mengakibatkan gangguan pada sistem reproduksi, sistem saraf, menyebabkan mutasi, dan meningkatkan potensi kanker (timbal anorganik). Toksisitas Pb yang menyebabkan gangguan pada perkembangan anak mendapatkan perhatian lebih karena dapat berakibat pada turunnya IQ (WHO, 2011). Timbal juga dapat mengganggu kerja enzim dan fungsi protein (Saeni, 1989). Pada dosis akut dan paparan jangka panjang dapat menyebabkan otot bergetar, kerusakan ginjal, halusinasi, kehilangan memori, sakit kepala, dan kram pada daerah abdomen. Tanda- tanda ini terjadi ketika konsentrasi timbal dalam darah mencapai 100-120 µg/dL untuk orang dewasa dan 80-100 µg/L untuk anak-anak. Penyakit ginjal telah lama diketahui berhubungan dengan keracunan timbal. Gangguan reproduksi terjadi pada saat kandungan Pb dalam darah mencapai 40-50 µg/L pada pria, > 14 µg/dL pada ibu hamil, dan 7-10 µg/dL pada janin.

Mutagenesis dan resiko kanker juga meningkat pada saat kandungan Pb dalam darah mencapai $> 40 \mu\text{g/dL}$ dan $60\text{-}70 \mu\text{g/dL}$ (WHO, 2011).

2.4.2 Kadmium (Cd)

Kadmium (Cd) adalah salah satu logam berat dengan penyebaran yang sangat luas di alam, logam ini bernomor atom 48, berat atom 112,40 dengan titik cair 321°C dan titik didih 765°C . Di alam Cd bersenyawa dengan belerang (S) sebagai *greenocckite* (CdS) yang ditemui bersamaan dengan senyawa spalerite (ZnS). Kadmium merupakan logam lunak (*ductile*) berwarna putih perak dan mudah teroksidasi oleh udara bebas dan gas amonia (NH_3) (Palar, 2004).

Kadmium yang bervalensi dua (Cd^{2+}) merupakan bentuk terlarut stabil dalam lingkungan perairan laut pada pH di bawah 8,0. Kadar Cd di perairan alami berkisar antara 0,29-0,55 ppb dengan rata-rata 0,42 ppb. Dalam lingkungan alami yang bersifat basa, kadmium mengalami hidrolisis, teradsorpsi oleh padatan tersuspensi dan membentuk ikatan kompleks dengan bahan organik. Di perairan alami, Cd membentuk ikatan baik dengan ligan organik maupun anorganik, seperti $\text{Cd}(\text{OH})^+$, CdCl^+ , CdSO_4 , CdCO_3 , dan Cd organik (Darmono, 1995). Ilustrasi kadmium dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Logam berat kadmium (Sumber: Srivastaya, 2010)

1. Sumber pencemaran kadmium (Cd)

Logam kadmium sangat banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari manusia. Prinsip utama dalam penggunaan kadmium adalah sebagai bahan pewarna dalam industri plastik dan *elektroplating*. Namun sebagian dari substansi logam kadmium ini juga digunakan untuk solder senyawa oksida dari kadmium

(CdO), hidrat (CdH_2), dan garam kloridanya paling banyak digunakan dalam industri elektropating (Palar, 2004).

Dalam industri baterai dan pesawat terbang, logam paduan CdNi juga sangat banyak digunakan. Logam paduan Cd juga banyak digunakan dalam industri persenjataan berat dan sebagai pemandu peluru-peluru kendali. Logam paduan Cd yang dibentuk dengan logam-logam Cu, Pb, Sn dan Ag banyak digunakan sebagai bahan solder. Logam kadmium dan senyawa kadmium nitrat [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$], sangat berguna dalam pengembangan reaktor nuklir (Palar, 2004).

Penggunaan kadmium dan persenyawaannya ditemukan dalam industri pencelupan fotografi. Kadmium juga digunakan dalam industri- industri ringan, seperti pada pengolahan roti, pengolahan ikan, pengolahan minuman industri tekstil dan banyak dilibatkan senyawa-senyawa dibentuk dengan logam kadmium, meskipun penggunaannya hanya dengan konsentrasi yang sangat rendah (Palar, 2004).

2. Dampak kadmium terhadap lingkungan

Kadmium mudah diserap oleh zat-zat organik dalam tanah dan menjadi sangat berbahaya jika kadmium dalam tanah diserap melalui makanan. Hal ini bisa terjadi karena tanah yang mengandung kadmium akan diserap oleh tanaman dan dimakan oleh hewan yang hidupnya bergantung pada tanaman. Kadmium dapat terakumulasi dalam tubuh hewan yang dimakan manusia (Agustina dkk, 2013). Logam ini masuk ke dalam tubuh manusia bersama makanan yang dikonsumsi, dikarenakan makanan tersebut sudah terkontaminasi oleh logam dan persenyawaannya (Palar, 2004).

Pencemaran logam berat pada sumbernya bisa berasal dari pupuk, pestisida, air yang dipakai untuk menyiram atau bahkan dari udara sekitar. Masih banyak pemakaian pupuk organik yang mengandung logam berat kadmium. Jika tanah secara rutin diberi pupuk serupa tentu saja kadar kadmium akan terakumulasi dan diserap oleh sayuran yang tumbuh di lahan tersebut. Sementara itu kadmium dalam ekosistem air dapat terakumulasi dalam kupang, tiram, udang dan ikan. Kepekaan terhadap kadmium dapat sangat bervariasi antara organisme air. Organisme air asin diketahui lebih resisten terhadap keracunan kadmium daripada

organisme air tawar (Agustina dkk, 2013).

Bahan pencemar yang masuk ke dalam lingkungan perairan akan mengalami tiga macam proses akumulasi, yaitu fisik, kimia dan biologis. Buangan limbah industri yang berbahaya dengan toksisitas yang tinggi dan kemampuan biota laut untuk menimbun logam-logam bahan pencemar langsung terakumulasi secara fisik dan kimia, kemudian mengendap di dasar perairan. Metabolisme bahan berbahaya terjadi melalui rantai makanan secara biologis yang disebut bioakumulasi (Hutagalung, 1984). Kadar logam berat yang terdapat dalam tubuh organisme perairan lebih tinggi jika dibandingkan dengan kadar logam berat yang terdapat dalam lingkungannya. Unsur-unsur logam berat dapat masuk ke dalam tubuh organisme dengan tiga cara, yaitu melalui rantai makanan, insang dan difusi melalui permukaan kulit. Pengeluaran logam berat dari tubuh dan insang serta isi perut urine. Akumulasi pada organisme terjadi karena kecenderungan logam berat untuk membentuk senyawa kompleks dengan zat-zat organik yang terdapat dalam tubuh organisme tersebut (Hutagalung, 1984).

3. Dampak kadmium terhadap manusia

Kadmium pada umumnya berasal dari hasil aktivitas manusia, terutama hasil produksi logam. Standar *Maximum Contaminant Level* (MCL) Cd menurut Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah untuk Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Industri Pelapisan Logam dan Galvanis yaitu tidak boleh melebihi 0,05 mg/L. Hal tersebut dikarenakan Cd bersifat toksik bagi semua organisme hidup, bahkan juga sangat berbahaya bagi manusia. Dampak kadmium pada manusia dapat dikelompokkan menjadi empat kelompok, yaitu:

a. Dampak kadmium terhadap ginjal

Kadmium dapat menimbulkan gangguan dan bahkan mampu menimbulkan kerusakan pada sistem yang bekerja di ginjal. Kerusakan yang terjadi pada sistem ginjal dapat dideteksi dari tingkat jumlah atau jumlah kandungan protein yang terdapat dalam urin. Petunjuk kerusakan yang dapat terjadi pada ginjal akibat kadmium yaitu terjadinya asam amniouria dan glikosuria, dan ketidaknormalan kandungan asam urat kalsium dan fosfor dalam urin (Palar, 2004).

b. Dampak kadmium terhadap paru-paru

Keracunan yang disebabkan oleh peristiwa terhirupnya uap dan/atau debu kadmium juga mengakibatkan kerusakan terhadap organ respirasi paru-paru. Kerusakan paru-paru tersebut dapat terjadi sebagai akibat dari keracunan kronis yang disebabkan oleh kadmium (Palar, 2004).

c. Dampak kadmium terhadap tulang

Efek keracunan kadmium juga dapat mengakibatkan kerapuhan pada tulang. Gejala rasa sakit pada tulang sehingga menyulitkan untuk berjalan terjadi pada pekerja yang bekerja pada industri yang menggunakan kadmium. Penyakit tersebut dinamakan “itai-itai” (Palar, 2004).

d. Dampak kadmium terhadap sistem reproduksi

Daya racun yang dimiliki oleh kadmium juga mempengaruhi sistem reproduksi dan organ-organnya. Pada konsentrasi tertentu kadmium dapat mematikan sel-sel sperma pada laki-laki. Hal inilah yang menjadi dasar bahwa akibat terpapar oleh uap logam kadmium dapat mengakibatkan impotensi (Palar, 2004).

Menurut Sudarmaji dkk. (2006), gejala akut dan kronis akibat keracunan kadmium yaitu:

- a) Gejala akut: sesak dada, kerongkongan kering dan dada terasa sesak, nafas pendek, nafas terengah-engah, stress, dan bisa berkembang ke arah penyakit radang paru-paru, sakit kepala dan menggigil, dan mungkin dapat diikuti kematian.
- b) Gejala kronis: nafas pendek, kemampuan mencium bau menurun, berat badan menurun, dan gigi terasa ngilu dan berwarna kuning keemasan.

2.4.3 Nikel (Ni)

Nikel adalah logam yang memiliki warna putih keperakan, keras, dan mengkilat, serta dapat ditempa. Nikel merupakan unsur kimia yang biasanya disimbolkan dengan Ni. Nikel memiliki nomor atom 28 dan berat atom 59 g/mol serta terletak pada golongan 8B tabel periodik unsur kimia. Nikel merupakan konduktor panas maupun listrik yang baik. Senyawa nikel yang banyak ditemui berwarna biru ataupun hijau (Mukimin, 2006).

Nikel merupakan logam yang mudah dibentuk meskipun logam yang keras karena sifatnya yang fleksibel. Sifat nikel tidak berubah meskipun mengalami kontak dengan udara. Nikel tahan terhadap oksidasi dan memiliki kemampuan untuk mempertahankan sifat-sifatnya meskipun di bawah suhu yang ekstrim (Desiriana, 2016). Bongkahan nikel dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Nikel (Sumber: Agusnar, 2008)

1. Sumber nikel (Ni) di perairan

Nikel memiliki sifat yang fleksibel dan karakteristik diantaranya adalah tahan terhadap oksidasi, tidak terjadi perubahan sifat apabila kontak dengan udara, dan mampu untuk mempertahankan sifat-sifat yang dimilikinya meskipun di bawah suhu yang ekstrim. Nikel banyak diaplikasikan pada kegiatan komersial dan industri karena sifat dan karakteristik yang dimilikinya. Penggunaan nikel sangat diperlukan untuk fungsinya dalam pembentukan logam campuran (alloy dan superalloy), terutama baja tidak berkarat (*stainless steel*) (Prakash, 1980).

Keberadaan nikel di perairan berasal dari kegiatan industri. Nikel di industri dapat digunakan sebagai katalis, kimia pertanian, *electroplating*, keramik spesial, pewarna, maupun aditif plastik. Industri yang menjadi penghasil nikel di perairan dapat berasal industri pengolahan logam, kendaraan bermotor, peleburan baja, percetakan, industri kimia dan pembuatan kapal terbang (Mukimin, 2006). Sumber nikel di perairan yang dihasilkan oleh industri, contohnya industri rumah tangga pelapisan logam yang berada di Kabupaten Sidoarjo. Limbah nikel yang dibuang ke lingkungan memiliki konsentrasi hingga 4,24 mg/L. Konsentrasi limbah nikel yang dibuang ke lingkungan tidak sesuai dengan Keputusan Gubernur Jawa Timur Nomor 72 tahun 2013 Tentang Baku Mutu Baku Air

Limbah dan/ Kegiatan Usaha Lainnya di Jawa Timur, yaitu sebesar 1 mg/L (Miaratiska dan Azizah, 2015).

2. Dampak nikel (Ni)

Sifat logam berat yang sulit terurai menyebabkan logam berat akan mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan sehingga keberadaan logam berat di perairan dapat menyebabkan bahaya baik berpengaruh secara langsung terhadap kehidupan organisme, maupun secara tidak langsung terhadap kesehatan manusia. Kadar nikel yang tinggi dalam jaringan tubuh manusia dapat menimbulkan munculnya berbagai efek samping pada kesehatan manusia, diantaranya akumulasi Ni pada kelenjar pituitari (kelenjar endokrin yang terletak di dasar otak) yang mengakibatkan depresi. Terjadinya depresi dapat mengurangi sekresi hormon prolaktin di bawah normal. Akumulasi Ni yang terjadi pada pankreas dapat menghambat sekresi hormon insulin (Widowati dkk., 2008).

2.5 Biosorpsi Logam Berat Menggunakan Limbah Tahu

Kontaminasi lingkungan perairan menjadi isu lingkungan yang menarik. Berbagai upaya telah dilakukan untuk meminimalisasi pencemaran lingkungan perairan, salah satunya menggunakan metode adsorpsi maupun biosorpsi. Salah satu tumbuhan yang digunakan sebagai bahan dasar pembuatan adsorben adalah tumbuhan kedelai (*Glycine max*). Biosorpsi merupakan metode yang efisien untuk penyaringan limbah industri yang mengandung berbagai logam berat yang terus dikembangkan sekarang ini (Liu *et al.*, 2013).

Berdasarkan beberapa penelitian terakhir terlihat bahwa beberapa bagian dari tumbuhan kedelai telah dimanfaatkan untuk pembuatan adsorben diantaranya: pertama kali dilakukan modifikasi kulit kedelai (*soybean hull*) menggunakan asam sitrat untuk mengadsorpsi ion logam Cu (Marshall *et al.*, 1999). *Soy protein* juga telah dimodifikasi menjadi *soy protein hollow microspheres* (SPMs) dengan diameter sekitar 4–45 μm kemudian digunakan sebagai biosorben untuk mengadsorpsi ion logam berat seperti Zn(II), Cr(III), Cu(II), Pb(II) dan Ni(II) pada suhu 70°C (Liu *et al.*, 2013). Biosorpsi fosfor juga pernah dilakukan

menggunakan *by-product* dari susu soybean “okara” yang dimodifikasi dengan *iron loaded okara* (ILO) (Nguyen *et al.*, 2013) dan zinkronium menjadi *zincronium loaded okara* (ZLO) (Nguyen *et al.*, 2014). Adsorpsi Cr(VI) juga pernah dilakukan menggunakan *soybean hull* (Blanes *et al.*, 2016), biosorpsi Cu(II) menggunakan *deacetylated konjac glucomannan conjugated soy protein isolate* (*abbreviated as* DKGGM-C-SPI) juga pernah dilakukan (Liu *et al.*, 2016). Bagian lain yang dapat dimanfaatkan sebagai biosorben adalah limbah tahu (baik ampas maupun cairan).

Beberapa literatur yang ada memperlihatkan bahwa limbah tahu telah dimanfaatkan juga sebagai biosorben ion logam berat. Beberapa penelitian yang dimaksud diantaranya: adsorpsi Ca(II) dan Cd(II) baik secara tunggal maupun simultan menggunakan ampas tahu (Wogo *et al.*, 2014); adsorpsi Pb(II) menggunakan ampas tahu (Hartati *et al.*, 2016) dan penggunaan limbah tahu dalam menyisihkan Hg, Pb, Cd, Cu dan Zn. Adsorben yang diuji adalah adsorben dari ampas tahu dan padatan dari limbah cair tahu (Kuncoro *et al.*, 2017). Akan tetapi modifikasi limbah tahu padat yang diimobilisasikan pada silika untuk diaplikasikan sebagai biosorben ion logam berat masih belum pernah dilakukan. Sebelumnya, Tian (2011) pernah melakukan penelitian mengenai pembuatan *plastic soyprotein* yang disintesis via *glycerol plasticized soy protein* sebagai *matrix* dan difabrikasi secara *in situ* menggunakan silika sebagai *reinforcing phase*.

2.6 Karakterisasi Adsorben Secara Umum

2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)

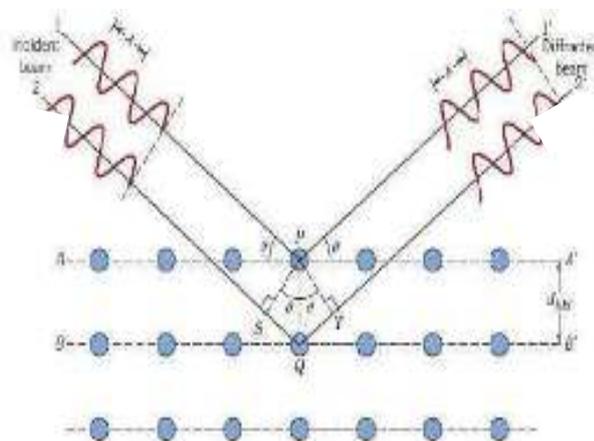
X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu teknis analisis yang digunakan untuk melakukan identifikasi fase bahan kristal dan dapat memberikan dimensi sel satuan pada sistem kristal. Max von Laue pada tahun 1912, menemukan bahwa zat kristal bertindak sebagai kisi difraksi tiga dimensi untuk panjang gelombang sinar-X yang serupa dengan jarak bidang dalam kisi kristal. Difraksi sinar-X sekarang menjadi teknik yang umum dalam mempelajari struktur kristal dan jarak atom. Sinar-X dihasilkan apabila elektron-elektron dengan laju tinggi menumbuk

suatu bahan. Peristiwa pembentukan sinar-X dapat dijelaskan secara mikroskopik yaitu sebuah katoda yang dipanasi oleh filamen panas berdekatan yang dilalui oleh arus listrik menyediakan elektron secara terus-menerus dengan emisi termionik. Beda potensial yang tinggi diantara katoda dengan target logam mempercepat elektron kearah target dan menghasilkan sinar-X.

Dasar prinsip pendifraksian sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Difraksi sinar-X didasarkan pada gangguan konstruktif sinar-X monokromatis dan sampel kristal. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \text{ dengan } n = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

Dimana n adalah order difraksi, d adalah jarak antar bidang Miller, λ adalah panjang gelombang sinar-X dan θ adalah sudut difraksi. Berdasarkan persamaan Bragg, jika berkas sinar dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Ilustrasi difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 2.5.

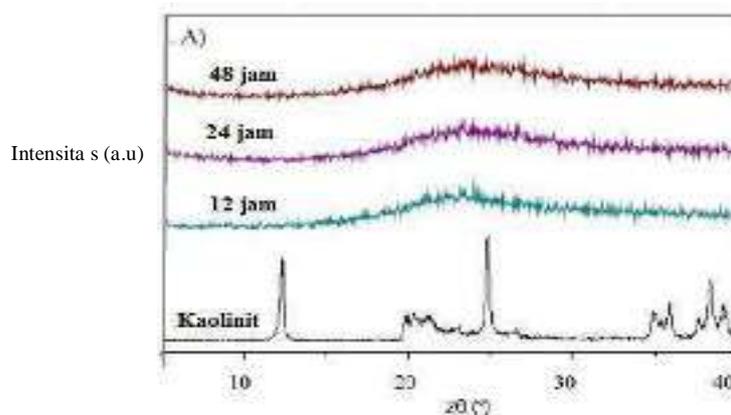


Gambar 2.5 Ilustrasi difraksi sinar-X berdasarkan hukum Bragg
(Callister & Rehwisch., 2009)

Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD

mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam seumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material yang disebut JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard*).

Pola difraksi dari sinar-X ini menunjukkan bahwa material yang kristalin akan memberikan difraktogram dengan puncak yang tajam (*sharp*), sedangkan untuk material yang amorf akan menghasilkan puncak landai dan lebar (*broad*). Sebagai contoh pada penelitian yang dilakukan oleh Qoniah dkk. (2015) terhadap sintesis aluminosilikat mesopori melalui hidrotermal bertahap pada 12, 24, dan 48 jam. Hasilnya pada difraktogram menunjukkan bahwa ketiga produk hasil sintesis terdapat puncak kecil namun lebar pada $2\theta=20-30^\circ$ yang merupakan ciri khas dari senyawa aluminosilikat amorf (Gambar 2.6).



Gambar 2.6 Hasil karakterisasi kaolin dan aluminosilikat mesopori (Qoniah., *et al*, 2015)

2.6.2 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Bila radiasi infra merah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap (mengabsorpsi) energi dan terjadilah transisi diantara tingkat vibrasi (*ground state*) dan tingkat vibrasi (tereksitasi). *Fourier Transform Infrared (FTIR)* merupakan instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang didasarkan oleh vibrasi dari atom dalam molekul. Sebuah spektrum infra merah biasanya dihasilkan dengan melewati sinar infra merah melalui sampel sehingga dapat ditentukan fraksi radiasi yang diserap pada energi tertentu.

Energi tersebut akan muncul berupa puncak-puncak spektrum sesuai dengan frekuensi getaran molekul. Pada instrumen FTIR beberapa radiasi infra merah yang diserap oleh sampel dan sebagian ditransmisikan. Spektrum-spektrum yang dihasilkan tersebut mewakili penyerapan dan transmisi molekuler yang kemudian menciptakan sidik jari molekuler sampel.

Molekul-molekul poliatom memperlihatkan dua jenis vibrasi molekul, yaitu *stretching* dan *bending*. Vibrasi ikatan yang melibatkan hidrogen sangat berarti, karena atom-atom dengan massa rendah cenderung lebih mudah bergerak daripada atom dengan massa lebih tinggi. Makin rumit struktur molekul, semakin banyak bentuk-bentuk vibrasi yang mungkin terjadi. Akibatnya, kita akan melihat banyak pita-pita absorpsi yang diperoleh pada spektrum infra merah, bahkan lebih rumit lagi bergantung pada molekul dan kepekaan instrumen. Spektroskopi *Fourier-Transform Infrared* (FTIR) pada dasarnya merupakan interferensi radiasi antara dua berkas untuk menghasilkan interferogram. Radiasi yang muncul dari sumber dilewatkan interferometer ke sampel sebelum sampai ke detektor. Setelah amplikasi sinyal, data dikonversi ke bentuk digital oleh *analog converter* dan dipindahkan ke komputer sehingga muncul spektrum-spektrum senyawa yang dianalisis.

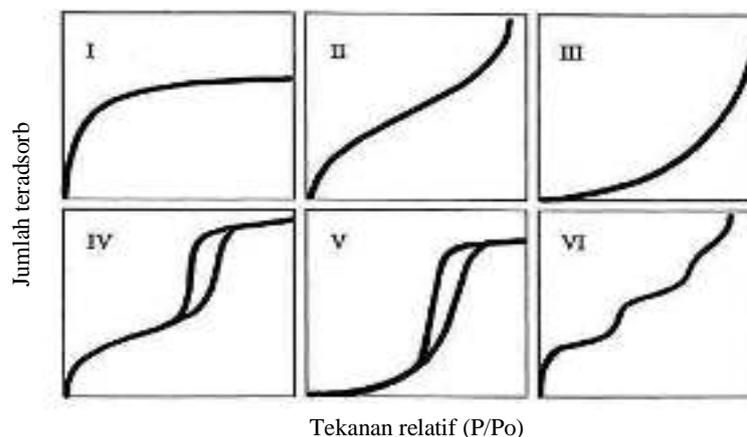
Spektroskopi infra merah pada aluminosilikat akan menghasilkan respon rentang bilangan gelombang dari 400 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} . Puncak-puncak pita vibrasi yang khas dan utama pada senyawa ini berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Qoniah dkk. (2015) puncak vibrasi hasil sintesis aluminosilikat yakni pembentukan ikatan Si-O-Al pada puncak $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita vibrasi ulur asimetri (*asymmetric stretching*) dan puncak 960 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur asimetri dari gugus silanol (Si-OH) pada permukaan dinding mesopori. Pada puncak $470\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan kerangka berbahan dasar silika, dengan puncak-puncak 470 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk (*bending*) Si-O-Si atau O-Si-O.

2.6.3 Adsorpsi/ desorpsi N_2 dengan metode BET-BJH

Adsorpsi merupakan peristiwa terakumulasinya partikel pada permukaan padatan, sedangkan desorpsi merupakan proses kembalinya (Atkins dkk., 2010).

Istilah adsorpsi dan desorpsi sering digunakan untuk menunjukkan keadaan kesetimbangan yang telah didekati. Terdapat dua tipe pada proses adsorpsi dimana berdasarkan pada kekuatan ikatan antara adsorben dan adsorbat. Pada adsorpsi fisika (fisisorpsi), ikatan-ikatan antara atom atau molekul adsorben dan adsorbat disebabkan oleh interaksi dipol- dipol dan ikatannya relatif lemah. Adsorpsi kimia (kemisorpsi) partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia berupa ikatan ion dan kovalen antara adsorben dan adsorbat, sehingga ikatannya lebih kuat dibandingkan fisisorpsi (Roqueul dkk., 1999).

Fisorpsi secara termodinamika merupakan reaksi isothermal yang reversibel. Hubungan yang terjadi pada suhu konstan antara jumlah partikel yang teradsorpsi dan tekanan pada kesetimbangan atau konsentrasi dikenal sebagai adsorpsi isoterm. Berdasarkan IUPAC adsorpsi isoterm diklasifikasikan menjadi enam macam tipe (Rouquerol dkk., 1999). Pada grafik tipe I menunjukkan untuk padatan mikropori, sedangkan grafik tipe II dan III menunjukkan padatan non pori atau makropori yang memungkinkan adsorpsi monolayer-multilayer yang tak terbatas pada tinggi P/P^0 . Grafik tipe IV menunjukkan untuk padatan mesopori, dimana terdapat *loop* histeresis yang menggambarkan peningkatan penambahan adsorben dan penghapusan oleh kapiler kondensasi dalam mesopori. Grafik tipe V ini sama seperti tipe IV adanya *loop* histeresis yang disatukan dengan mekanisme pengosongan pori, seperti isoterm tipe III interaksi yang ditunjukkan antara adsorben dan adsorbat lemah. Pada grafik tipe VI menunjukkan grafik untuk padatan tidak berpori yang memiliki permukaan yang seragam. Klasifikasi adsorpsi isoterm oleh IUPAC ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Klasifikasi adsorpsi isoterm oleh IUPAC (Donohue & Aranovich,1998)

Analisis menggunakan adsorpsi/desorpsi bertujuan untuk mengetahui porositas dan struktur pori dari suatu material. Untuk menentukan luas permukaan material maka digunakan perhitungan Brunauer, Emmet, dan Teller (BET), sedangkan untuk distribusi ukuran pori maka digunakan perhitungan Barret, Joyner, dan Halenda (BJH).

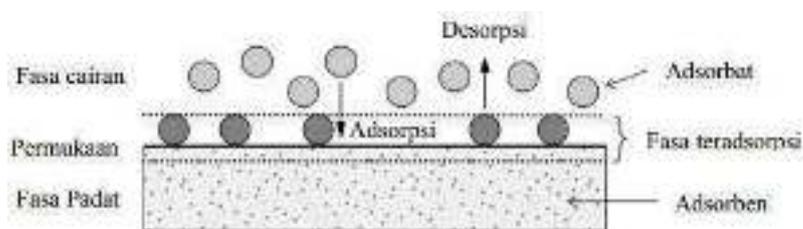
2.6.4 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan suatu instrumen sejenis mikroskop yang menggunakan elektron berenergi tinggi sebagai pengganti dari cahaya untuk menghasilkan berbagai sinyal pada permukaan spesimen padat. Prinsip kerja dari SEM yaitu ketika elektron dari katoda ditembakkan ke arah sampel maka akan terjadi interaksi antara elektron dan sampel yang mengakibatkan elektron kehilangan sejumlah energinya. Akibatnya terjadi pemantulan dan emisi elektron yang terdeteksi oleh detektor yang divisualisasikan sebagai gambar morfologi dari sampel. Tipe- tipe sinyal yang dihasilkan berupa Secondary Electron (SE), Backscattered Electron (BSE), Electron Backscattered Distortion (ESBD), dan sinar-X. Elektron sekunder dan BSE biasanya digunakan untuk pencitraan sampel. Elektron sekunder menunjukkan morfologi dan topografi dalam sampel, sedangkan BSE untuk mengilustrasikan komposisi dalam sampel.

Energi spesifik sinar-X yang dipancarkan oleh setiap atom dalam senyawa dapat dideteksi dengan *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX). EDX adalah suatu teknik analisis yang digunakan untuk menganalisis unsur-unsur atau mengkarakterisasi kandungan unsur kimia dari suatu sampel. EDX menganalisis emisi sinar X oleh unsur dalam partikel. Untuk mengetahui unsur dalam sampel, maka dengan menembakkan sinar-X pada posisi yang ingin diketahui komposisinya. Maka setelah ditembakkan pada posisi yang diinginkan, akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Dengan EDX dapat juga membuat *elemental mapping* (pemetaan elemen) dengan memberikan warna yang berbeda-beda dari masing-masing elemen pada permukaan bahan. Teknik analisis SEM-EDX ini dapat digunakan analisis secara kuantitatif dari persentase masing-masing elemen unsur yang terkandung dalam sampel yang diuji.

2.7 Adsorpsi

Adsorpsi adalah proses transfer fasa yang dilakukan untuk menghilangkan substansi dari fase fluida (gas atau cairan). Adsorpsi sering digunakan dalam pengolahan air. Adsorpsi juga dapat diartikan sebagai penggambaran mengenai pengayaan adsorbat pada permukaan adsorben. Adsorbat adalah bahan padat yang akan diadsorpsi. Bahan padat yang memiliki permukaan dengan kemampuan untuk mengadsorpsi disebut adsorben (Worch, 2012). Mekanisme sederhana adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Mekanisme sederhana adsorpsi (Sumber: Worch, 2012)

2.7.1 Jenis adsorpsi

Adsorpsi terbagi menjadi dua jenis yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisika dan kimia dibedakan berdasarkan interaksi antara adsorben dan adsorbat (Atkins dan Julio, 2010).

1. Adsorpsi fisik (*physical adsorption*)

Adsorpsi fisik terjadi karena dipengaruhi oleh adanya gaya Van der Waals. Gaya Van der Waals adalah gaya tarik menarik yang terjadi antara molekul fluida dengan molekul pada permukaan padatan. Gaya tarik menarik yang terjadi pada adsorpsi fisik lebih kecil sehingga menyebabkan lemahnya gaya tarik menarik antar adsorbat dengan molekul adsorben. Permukaan padatan dengan molekul fluida akan mencapai keseimbangan dengan cepat dan memiliki sifat reversibel. Adsorpsi fisik berguna dalam menentukan luas permukaan atau pori (Shofa, 2012).

2. Adsorpsi kimia (*chemical adsorption*)

Adsorpsi kimia terjadi karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben yang membentuk ikatan kovalen dengan ion sehingga menyebabkan pemutusan dan pembentukan ikatan. Panas adsorpsi kimia mempunyai nilai yang sebanding seperti reaksi kimia yaitu berkisar 100 kJ/mol. Sifat dari adsorpsi kimia adalah *irreversible* dan hanya dapat membentuk lapisan tunggal (*monolayer*). Proses adsorpsi kimia memerlukan energi yang tinggi untuk melepaskan kembali adsorbat di dalam proses adsorpsi. Apabila terjadi kenaikan temperatur, kapasitas adsorpsi akan bertambah besar (Atkins dan Julio, 2010).

2.7.2 Faktor – faktor yang memengaruhi adsorpsi

Proses adsorpsi dipengaruhi oleh faktor-faktor, diantaranya adalah adsorben, luas permukaan adsorben, derajat keasaman (pH), waktu kontak, dan konsentrasi (Langenati dkk., 2012). Faktor - faktor tersebut dijelaskan sebagai berikut.

a. Luas permukaan adsorben

Proses adsorpsi umumnya terjadi pada seluruh permukaan adsorben, tetapi besarnya ditentukan oleh luas permukaan dari adsorben yang kontak dengan adsorbat. Luas permukaan adsorben akan sangat memengaruhi tersedianya tempat adsorbat pada adsorben. Besarnya adsorpsi sebanding dengan luas permukaan

spesifik adsorben. Semakin luas permukaan adsorben yang kontak dengan adsorbat maka akan semakin besar terjadinya adsorpsi (Tangio, 2012).

b. Derajat keasaman (pH)

pH berpengaruh terhadap proses adsorpsi. Pengaruh pH terhadap adsorpsi ditentukan oleh karakteristik biomassa sebagai adsorben serta mempertimbangkan spesiasi logam dalam larutan. pH larutan akan dapat mengubah kondisi kimia aktif larutan. Nilai pH pada larutan dapat dipengaruhi oleh proses regenerasi yang dapat merusak struktur bahan adsorben (Naja & Volesky, 2011). pH yang cenderung asam akan lebih sedikit melakukan adsorpsi pada adsorbat karena pada keadaan asam, adsorbat masih banyak mengandung ion H^+ sehingga adsorben tidak bisa melakukan adsorpsi secara optimal. Adsorpsi yang dilakukan pada pH basa juga tidak dapat berjalan optimal karena dipengaruhi oleh adanya proses pengendapan.

c. Waktu kontak

Kesetimbangan adsorpsi ditentukan juga oleh waktu kontak yang cukup antara adsorben dengan adsorbat. Jika fasa cair yang berisi adsorben dalam keadaan tidak bergerak, maka difusi adsorbat yang terjadi melalui permukaan adsorben akan berjalan lambat. Proses adsorpsi memerlukan pengocokan untuk mempercepat adsorpsi yang dilakukan oleh adsorben (Tangio, 2012).

d. Konsentrasi

Proses adsorpsi pada umumnya akan meningkat dengan adanya kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding langsung. Kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diadsorpsi oleh adsorben dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan akan menyebabkan adsorpsi berjalan konstan (Tangio, 2012).

2.7.3 Penentuan parameter adsorpsi

1. Kapasitas adsorpsi

Kapasitas adsorpsi yang spesifik terhadap analit dari berbagai adsorben yang dibuat diukur dan dikalkulasi menggunakan persamaan (Branger *et al.*, 2013):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \quad (2.2)$$

Dengan ketentuan C_o adalah konsentrasi awal dari adsorbat (mg/L), C_e adalah konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan tercapai (mg/L), q_e adalah kapasitas adsorpsi atau *binding capacity*, yaitu massa adsorbat yang teradsorpsi per massa adsorben pada saat kesetimbangan (mg/g), V adalah volume larutan adsorbat (mL), m adalah massa adsorben yang digunakan (g).

2. Adsorpsi isothermis

Berikut ini beberapa model adsorpsi khusus untuk mempelajari sistem adsorpsi dalam fase larutan pada suhu tetap (isothermis):

a. Model adsorpsi isothermis Langmuir dan Bilangmuir

Adsorpsi isothermik Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah situs aktif tertentu yang sebanding dengan luas permukaan. Syarat untuk adsorpsi isothermik Langmuir pertama, adsorpsi tidak dapat berlangsung di luar cakupan *monolayer*. Kedua, ekivalensi dari semua situs permukaan ikatan mengakomodasi paling banyak satu substrat persitus. Ketiga, kemampuan *template* untuk berikatan pada situs yang disediakan tidak tergantung pada penempatan situs tetangga. Ikatan antara zat yang teradsorpsi dengan adsorben dapat terjadi secara fisika (*physisorption*) atau secara kimia (*chemisorption*). Persamaan linearisasi dari model adsorpsi isothermis Langmuir dalam sistem larutan dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2.3)$$

q_{max} (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi monolayer maksimum dari adsorben juga menyatakan jumlah keseluruhan situs ikatan, dan K_L adalah konstanta kesetimbangan Langmuir yang berhubungan dengan energi bebas adsorpsi (L/mg) atau dikaitkan dengan afinitas ikatan, sedangkan C_e adalah konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan dalam

larutan *bulk* (mg/L) (Kratochvil dan Volesky, 1998; Wang, 2009). Untuk mengetahui apakah permukaan adsorben tersebut tergolong sistem homogen yang hanya terdiri dari satu jenis situs ikatan atau permukaannya heterogen yang memiliki lebih dari satu jenis situs ikatan maka digunakan plot grafik Scatchard yang rumusnya sebagai berikut:

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{max} K_L \pm K_L q_e \quad (2.4)$$

Bila plot grafik Scatchard berbentuk garis lurus maka permukaan adsorben hanya terdiri dari satu jenis situs ikatan yang dikenal dengan sistem homogen, sedangkan bila berbentuk garis lengkung membuktikan adanya heterogenitas situs ikatan yang berarti permukaan adsorben lebih bersifat heterogen, dengan memodelkan kelengkungan isoterms sebagai dua persamaan garis lurus yang terpisah yang dikenal dengan model BiLangmuir. Dari model BiLangmuir tersebut diperoleh metode pembatasan kemiringan (*limiting slope*) (Largitte and Pasquier, 2016) yang menghasilkan dua kelompok terpisah parameter ikatan, yaitu harga $K_{L(1)}$ dan $N_{K_{L(1)}}$ dengan harga $K_{L(2)}$ dan $N_{K_{L(2)}}$ yang berhubungan dengan afinitas ikatan dan jumlah situs ikatan. Untuk memprediksi kesesuaian sistem adsorpsi, persamaan Langmuir juga dapat dinyatakan dalam faktor pemisahan (R_L) yang didefinisikan sebagai berikut:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.5)$$

Bila $R_L > 1$ berarti adsorpsi isoterms tidak sesuai, bila $R_L = 1$ berarti adsorpsi isoterms linier, sedangkan $0 < R_L < 1$ berarti ada kesesuaian. Bila $R_L = 0$ berarti adsorpsi isoterms tidak dapat balik (*irreversible*).

b. Isotherm Freundlich

Persamaan adsorpsi isoterms Freundlich dalam fase larutan dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\log q_e = m \log C_e + \log a_F \quad (2.6)$$

m menyatakan heterogenitas permukaan atau indeks heterogenitas, yang tidak berdimensi, untuk indeks heterogenitas (m) adalah sebagai berikut :

- Jika $m < 1$ maka heterogenitas permukaan adsorben makin menurun
- Jika $m = 1$ maka permukaan adsorben lebih bersifat homogen.

Sedangkan a_F atau K_F ($mg^{1-m} \cdot g^{-1} \cdot L^m$) menyatakan parameter yang berhubungan dengan afinitas ikatan (Wang, 2009). Model Freundlich dapat menjelaskan lebih detail sifat heterogenitas permukaan adsorben, sehingga dimungkinkan untuk menentukan jumlah situs ikatan total (N) yang dirumuskan sebagai berikut:

$$N_{K_{L(1)}-K_{L(2)}} = a_F(1 - m^2)(K_{L(1)}^{-m} - K_{L(2)}^{-m}) \quad (2.7)$$

atau

$$N_{K_{L(2)}-K_{L(1)}} = a_F(1 - m^2)(K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}) \quad (2.8)$$

$K_{L(1)}$ menyatakan afinitas ikatan 1, sedangkan $K_{L(2)}$ menyatakan afinitas ikatan 2 atau bisa menyatakan situs afinitas **ikatan tinggi** dan situs afinitas **ikatan rendah**. Sedangkan untuk menentukan afinitas ikatan rata-rata (\bar{K}) yang terukur dirumuskan sebagai berikut :

$$\bar{K}_{K_{L(1)}-K_{L(2)}} = \frac{m}{m-1} [(K_{L(1)}^{1-m} - K_{L(2)}^{1-m}) / K_{L(1)}^{-m} - K_{L(2)}^{-m}] + 1 \quad (2.9)$$

$$\bar{K}_{K_{L(2)}-K_{L(1)}} = \frac{m}{m-1} [(K_{L(2)}^{1-m} - K_{L(1)}^{1-m}) / K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}] + 1 \quad (2.10)$$

Sedangkan untuk menentukan distribusi afinitas ikatan dirumuskan sebagai berikut :

$$N(K_{L(1)}) = 2.303 a_F m (1 - m^2) e^{-2.303 m \log K_{L(1)}} \quad (2.11)$$

Dengan syarat $m \neq 1$ atau $m > 1$, untuk $N(K_{L(2)})$ memiliki persamaan yang sama dengan $N(K_{L(1)})$, hanya saja harga $K_{L(1)}$ diganti dengan $K_{L(2)}$.

c. Isotherm Dubinin-Radushkevich (DR)

Isotherm DR digunakan untuk mempelajari interaksi antara adsorbat dan adsorben. Model ini umumnya digunakan untuk menghitung energi ikat antara adsorben dan adsorbat sehingga bisa digunakan untuk membedakan jenis adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Persamaan linear DR adalah sebagai berikut:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR}\epsilon^2 \quad (2.12)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.13)$$

$K_{DR}(\text{mol}^2\text{Joule}^{-2})$ adalah konstanta atau tetapan Dubinin- Radushkevich yang berhubungan dengan energi bebas ikatan antara adsorben dan adsorbat, bila harga $K_{DR} \ll 1$ maka permukaan adsorben bersifat kasar dengan banyak rongga atau banyak pori, ϵ adalah potensial Polanyi ($\text{joule} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Tran., *et al*, 2016), R adalah tetapan gas ideal (8,314 J/mol.K), T adalah temperatur mutlak (Kelvin). Dengan membuat grafik hubungan antara $\ln q_e$ (sebagai sumbu y) dengan ϵ^2 (sebagai sumbu x), diperoleh persamaan linear dengan *slope* sebanding dengan K_{DR} . Sedangkan hubungan antara energi bebas ikatan antara adsorbat dan adsorben yaitu E (Kj/mol) dengan K_{DR} sebagai berikut:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.14)$$

Bila jenis adsorpsinya adalah adsorpsi fisik maka harga E memiliki rentang 1-8 KJ/mol, bila harga $E > 8$ KJ/mol maka proses penyerapan adsorbat pada permukaan adsorben adalah jenis adsorpsi kimia (Erhayem., *et al*, 2015).

d. Isotherm BET

Konsep isotherm Stephen Brunauer-Paul Emmett-Edward Teller (BET)

merupakan suatu perluasan dari teori Langmuir. BET berasumsi bahwa molekul-molekul adsorbat bisa membentuk lebih dari satu lapisan adsorbat di permukaannya (multilayer). Pada isotherm ini, mekanisme adsorpsi untuk setiap proses adsorpsi berbeda-beda. Isotherm Langmuir umumnya lebih baik apabila diterapkan untuk adsorpsi kimia walaupun juga bisa untuk adsorpsi fisik, sedangkan isotherm BET akan lebih baik daripada isotherm Langmuir bila diterapkan untuk adsorpsi fisik. Adsorpsi isothermis BET dalam fase larutan dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]} = \frac{1}{Bq_{max}} + \frac{(B-1)C_e}{Bq_{max}C_0} \quad (2.15)$$

Plot antara $\frac{C_e}{[(C_0 - C_e)q_e]}$ versus $\frac{C_e}{C_0}$ akan diperoleh grafik linear dengan q_{max} dan B (tetapan BET) dapat ditentukan dari *slope* dan *intersept* (Bhuvaneshwari dan Sivasubramanian, 2014).

2.7.4 Modeling kinetika adsorpsi

Model kinetika adsorpsi ion logam berat oleh adsorben dalam sistem larutan pada umumnya ada dua model.

1. Model orde satu semu

Lagergren (1898) adalah ilmuwan pertama kali yang mengusulkan persamaan kinetik orde satu semu untuk adsorpsi asam oksalat dan asam malonat pada permukaan adsorben *charcoal*, yang persamaannya dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.16)$$

Bila persamaan 2.16 diintegrasikan, pada batas $t = 0$ sampai t dan $q_t = 0$ sampai q_t , maka bentuk linear dari integrasinya adalah sebagai berikut:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.17)$$

Dan bentuk linearnya adalah:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.18)$$

atau

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.19)$$

Persamaan 2.18 juga berlaku untuk adsorpsi ion logam berat oleh berbagai jenis adsorben, dengan q_e dan q_t adalah massa adsorbat yang terserap pada permukaan adsorben pada saat kesetimbangan dan pada waktu t (mg/g), k_1 tetapan laju orde satu semu (menit^{-1}) proses adsorpsi, t adalah waktu kontak adsorpsi (menit). Nilai q_e dan k_1 didapat dari plot antara $\ln(q_e - q_t)$ versus t , dengan k_1 adalah nilai *slopenya* dan q_e adalah *nilai intercept* (Kumar, 2006., Sharma *et al*, 1990), sedangkan laju adsorpsi awal orde satu semu (h_1) dirumuskan sebagai berikut:

$$h_1 = k_1 q_e \quad (2.20)$$

2. Model orde dua semu

Blanchard *et al* (1984) adalah yang pertama kali mengusulkan persamaa orde dua semu untuk penyisihan ion logam berat dalam sistem larutan menggunakan zeolit alami. Persamaan diferensial untuk orde dua semu adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.21)$$

Pada batas $t = 0$ sampai t dan $q_t = 0$ sampai q_t , maka bentuk linear dari integrasinya adalah sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.22)$$

Dengan $k_2(\text{g.mg}^{-1}\text{s}^{-1})$ adalah tetapan laju adsorpsi orde dua semu. Plot antara $\frac{t}{q_t}$ terhadap t , menghasilkan *slope* sebesar $\frac{1}{q_e}$ dengan *intercept* $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ (Ho., *et al*, 1996). Sedangkan laju adsorpsi awal orde dua semu (h_2) ($\text{mg.mg}^{-1}\text{s}^{-1}$) dirumuskan sebagai berikut:

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (2.23)$$

Adapun waktu paruh orde dua semu $\left(\frac{t_1}{2}\right)$ (menit) dirumuskan sebagai berikut:

$$\frac{t_1}{2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (2.24)$$

2.7.5 Mekanisme adsorpsi

1. Difusi lapisan eksternal

Difusi lapisan eksternal adalah transport massa adsorbat dari fase *bulk* larutan adsorbat menuju fase padat dari adsorben, molekul-molekul adsorbat atau dalam bentuk ion logam berat harus melewati atau menembus lapisan (*film*) pembatas yang terbentuk pada bidang antar fasa permukaan larutan adsorbat dengan adsorben atau yang dikenal juga sebagai bidang antar fase yang memiliki ketebalan tertentu. Semakin tebal lapisan pembatas maka semakin sulit dan butuh waktu yang lama molekul-molekul adsorbat menembus lapisan tersebut. Persamaan difusi lapisan eksternal dirumuskan sebagai berikut:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{ext} t \quad (2.25)$$

Dimana k_{ext} (menit^{-1}) adalah tetapan laju difusi lapisan eksternal. Plot antara $\ln \frac{C_t}{C_0}$ dengan t menghasilkan garis lurus yang melewati titik original (0,0).

2 Difusi intrapartikel

Difusi intrapartikel yang dikemukakan oleh Weber dan Morris (1963) pada prinsipnya hampir sama dengan difusi lapisan eksternal. Namun dalam hal ini molekul-molekul adsorbat atau dalam bentuk ion logam berat memiliki kemampuan menerobos pori-pori dari permukaan adsorben atau lebih tepatnya mikropori yang ada pada permukaan adsorben. Persamaan difusi intrapartikel dirumuskan sebagai berikut:

$$q_t = k_i t^{0,5} + C_i \quad (2.26)$$

k_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{menit}^{-\frac{1}{2}}$) adalah tetapan laju difusi intra-partikel, t (menit) adalah waktu kontak adsorpsi dan C_i ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$) adalah *intercept* atau menyatakan ketebalan lapisan pembatas, semakin besar nilai C_i maka semakin besar pula efek lapisan batas ini (Mane *et al.*, 2007). Nilai k_i diperoleh sebagai *slope* dengan cara membuat grafik antara q_t dengan $t^{0,5}$. Difusi intrapartikel dianggap sebagai tahap laju pembatas bila grafik antara q_t dengan $t^{0,5}$, berupa garis lurus yang melewati titik asal 0,0 dengan asumsi harga $C_i = 0$. Bila tidak melewati titik asal 0,0 maka ada harga C_i . Hal ini berarti ada mekanisme lain yang ikut terlibat bersama-sama dengan difusi intrapartikel tersebut, sehingga tahap laju pembatas bukan satu-satunya yang ditentukan oleh difusi intrapartikel (Itodo *et al.*, 2009., Srihari *et al.*, 2005).

3 Difusi model Boyd

Model difusi lain yang digunakan untuk memastikan apakah tahap laju pembatas untuk proses adsorpsi dalam sistem larutan adalah difusi intrapartikel atau terdapat mekanisme difusi lainnya, digunakan model Boyd yang dirumuskan sebagai berikut:

$$B_t = 2.9935 - 6,28[1 - 1,046.F]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{jika } 0,86 < F < 0,85) \quad (2.27)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (2.28)$$

(jika $0,86 < F < 1$) dimana B_t adalah parameter *Boyd*, F adalah fraksi adsorbat yang teradsorpsi setiap saat t .

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (2.29)$$

Bila plot antara B_t dengan t (variasi waktu kontak adsorpsi) akan menghasilkan garis lurus melewati titik asal 0,0 maka tahap laju pembatas pada proses adsorpsi adalah di dominasi oleh difusi intrapartikel. Bila tidak melewati titik asal, berarti ada mekanisme lain selain difusi intrapartikel tersebut. Pada umumnya mekanisme lain tersebut dikarenakan adanya difusi lapisan eksternal.

2.7.6 Termodinamika adsorpsi

Penentuan parameter termodinamika adsorpsi yang meliputi fungsi keadaan yaitu ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , dan ΔS_{ads} bisa dilakukan dengan metode non kalorimetri yang dirumuskan sebagai berikut:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad (2.30)$$

$$\frac{d \ln K_{ads}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_{ads(rata-rata)}}{R} \quad (2.31)$$

(persamaan Van't Hoff)

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads}}{T} \quad (2.32)$$

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{q_e}{C_e} \quad (2.33)$$

Dimana

ΔG_{ads} adalah menyatakan energi bebas adsorpsi (J/mol), ΔH_{ads} adalah menyatakan entalpi adsorpsi harganya bisa positif (endotermik) atau negatif (eksotermik), sedangkan ΔS_{ads} menyatakan entropi adsorpsi yaitu ukuran derajat ketidakteraturan sistem, makin besar harganya maka sistem makin tidak teratur dan demikian juga sebaliknya, bila harganya makin kecil maka sistem makin teratur. Untuk menentukan harga K_{ads} , dibuat plot antara $\ln \frac{q_e}{C_e}$ dengan q_e (bila grafiknya linier) atau dengan q_e^2 atau q_e^3 (bila grafiknya berpola polinomial

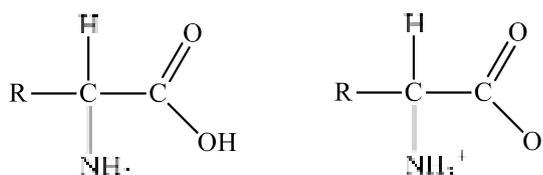
kuadratik atau kubik) harga K_{ads} diperoleh dari harga *intercept* bila limit q_e , q_e^2 , dan $q_e^3 = 0$, untuk setiap variasi temperatur diperoleh harga K_{ads} yang berbeda beda. Kemudian nilai K_{ads} yang berbeda beda tersebut digunakan untuk membuat kurva hubungan antara $\ln K_{ads}$ dengan $1/T$, *slope* yang diperoleh digunakan untuk memperkirakan harga ΔH_{ads} (entalpi) dan ΔS_{ads} (entropi) serta dapat juga ditentukan. Dimana K_{ads} adalah konstanta kesetimbangan termodinamika pada proses adsorpsi (L/g), R dan T masing-masing adalah tetapan gas ideal (8,314 J/mol.K) dan temperatur mutlak (K).

BAB III

KONSEP ILMIAH DAN HIPOTESIS

3.1. Konsep Ilmiah

Limbah tahu merupakan sisa dari proses pembuatan tahu atau tofu yang mengandung gugus hidroksil, gugus amino dan gugus fungsional lainnya dalam jumlah yang banyak terutama dalam rantai polipeptidanya. Gugus-gugus ini dapat dimanfaatkan untuk mengadsorpsi berbagai ion logam berat karena dapat membentuk kompleks khelat-ion logam yang baik sehingga sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai biosorben untuk penyisihan berbagai ion logam berat dari lingkungan perairan (Liu, *et al.*, 2013). Salah satu gugus fungsi terbanyak dalam tahu adalah asam amino yang mampu membentuk *zwitter ion* yang dapat juga mengikat ion logam berat (Nonong, 2010). Struktur *zwitter ion* dapat dilihat pada Gambar 3.1.

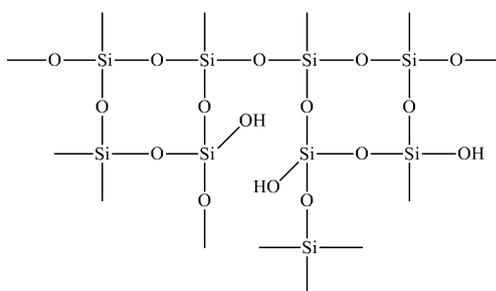


Gambar 3.1. Struktur *zwitter ion* (Nonong, 2010)

Walaupun limbah tahu merupakan material yang cukup potensial untuk adsorpsi ion logam berat namun sebagai bioadsorben memiliki beberapa kelemahan diantaranya memiliki sifat mekanik yang lemah, tidak tahan pada temperatur tinggi, dan mudah terserang oleh bakteri dan jamur. Untuk itu perlu dilakukan modifikasi lebih lanjut dengan tujuan untuk memperbaiki beberapa kelemahan tersebut dengan tujuan untuk memperoleh sifat mekanik yang lebih kuat, daya tahan terhadap serangan bakteri dan jamur, tahan terhadap asam, dan tahan terhadap temperatur pada rentang 30-60°C. Salah satu material yang dapat digunakan untuk memodifikasi limbah tahu (khususnya limbah tahu padat) dan juga belum pernah dilakukan penelitian adalah memanfaatkan material silika anorganik yang dibuat dari prekursor larutan Na₂SO₃ dengan HCl pekat, yang

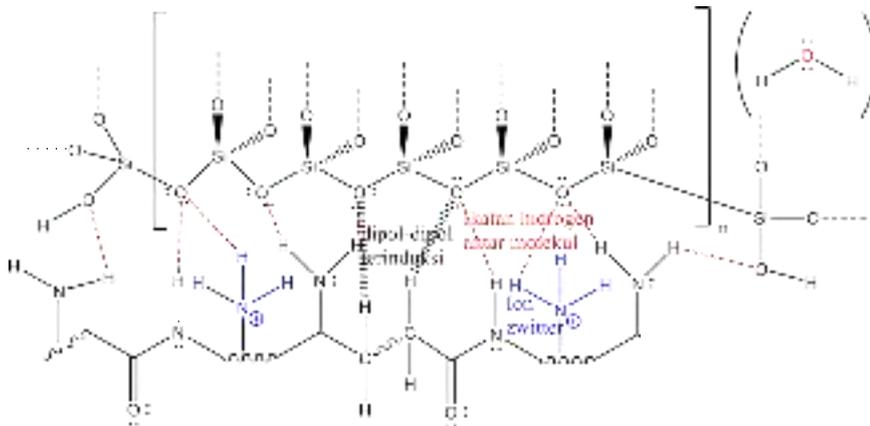
pada akhirnya menghasilkan silika gel.

Silika gel merupakan material anorganik yang dapat digunakan sebagai *host* untuk memodifikasi adsorben dari limbah tahu menjadi material adsorben baru lewat mekanisme immobilisasi gugus-gugus aktif (dalam hal ini gugus amida) dari limbah tahu padat pada permukaan gugus aktif dari silika gel tersebut. Gugus aktif dalam silika adalah gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan (Si-O-Si) (Mishra, *et al.*, 2004). Selain dengan gugus amida, gugus silanol dan gugus siloksan dapat juga berinteraksi dengan gugus fungsi yang lain. Struktur gugus silanol dan gugus siloksan pada permukaan silika gel dapat dilihat pada Gambar 3.2.



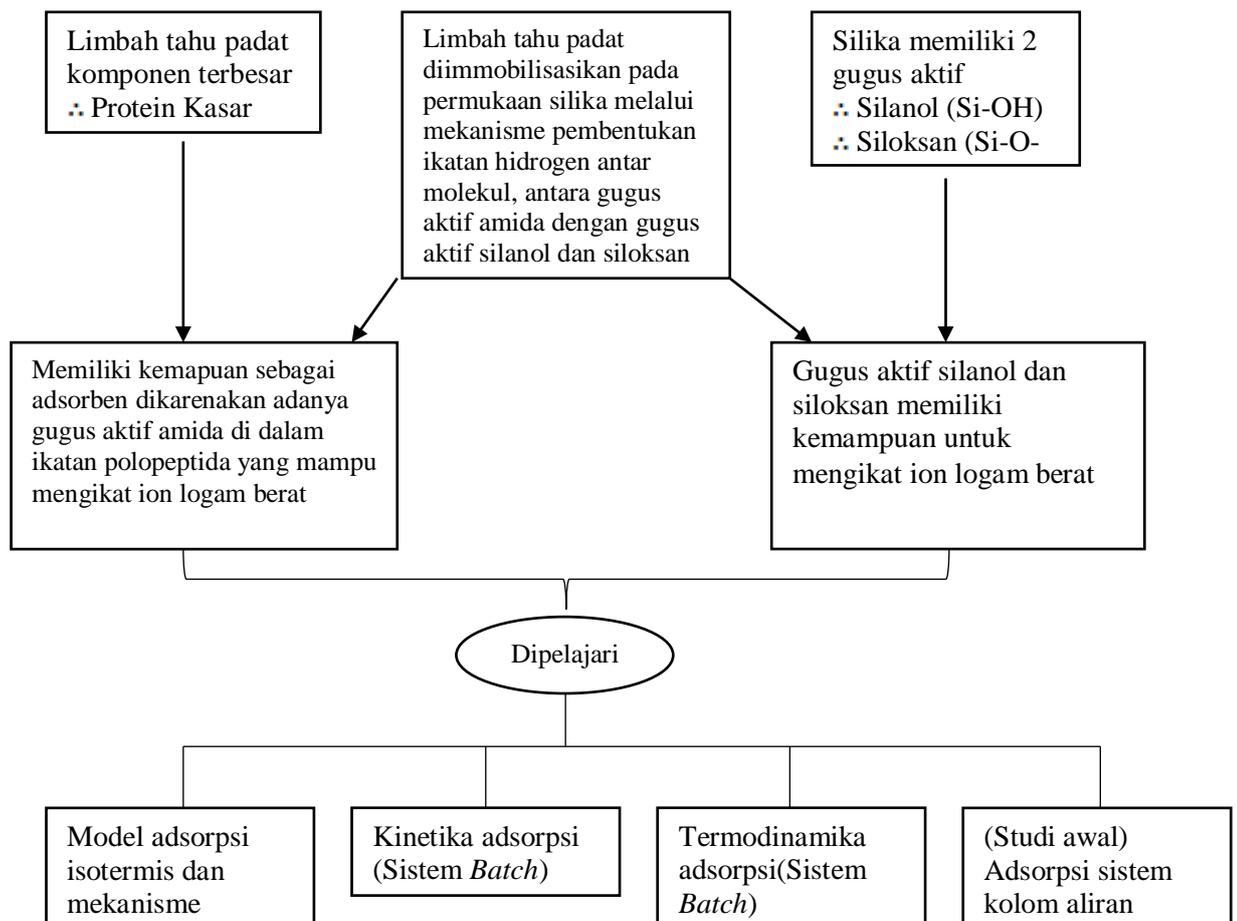
Gambar 3.2. Struktur gugus silanol dan gugus siloksan dalam silika gel (Suzuki, 1990)

Situs hidroksil dari gugus silanol dan gugus siloksan dari silika gel adalah gugus yang sangat reaktif dan dapat dimanfaatkan untuk berikatan dengan atom H dari gugus asam amino (dalam hal ini gugus amida) dari komponen protein kasar limbah tahu padat sehingga diasumsikan mampu membentuk **ikatan hidrogen antarmolekul**. Disamping itu, rantai hidrokarbon (-CH₂-) dari rantai polipeptida dalam limbah tahu padat juga dapat berinteraksi dengan gugus aktif silanol dan siloksan lewat mekanisme interaksi **dipol dengan dipol terinduksi**. Juga dimungkinkan terjadi **interaksi dipol dengan dipol** antara gugus aktif silanol atau siloksan dengan gugus aktif amida tersebut. Mekanisme immobilisasi gugus aktif dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Struktur hipotesis immobilisasi gugus aktif dari limbah tahu padat pada permukaan silika lewat pembentukan ikatan hidrogen antar molekul dan interaksi dipol-dipol terinduksi dengan gugus aktif dari silika gel.

3.2. Skema Konsep Penelitian



Gambar 3.4. Skema konsep penelitian yang dilakukan

3.3 Hipotesis

Berdasarkan uraian pada kerangka konseptual penelitian, dapat dirumuskan beberapa hipotesis antara lain:

Hipotesis Utama

Bila limbah tahu padat berinteraksi dengan silika melalui mekanisme immobilisasi, maka akan terjadi peningkatan persentase penyisihan dan kapasitas adsorpsi terhadap ion-ion logam berat dibandingkan tanpa diimmobilisasikan dengan silika pada kondisi operasional yang sama.

Beberapa hipotesis penunjang adalah sebagai berikut:

Hipotesis 1

Immobilisasi LTP pada permukaan silika gel dapat terjadi melalui ikatan hidrogen antar molekul antara gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan pada silika gel dengan gugus-gugus amida dari residu protein kasar dalam limbah tahu padat.

Hipotesis 2

Adsorben LTP-silika yang dihasilkan memiliki ketahanan yang baik, baik dalam medium asam maupun basa, sifat mekanik yang lebih kuat, daya tahan terhadap serangan bakteri dan jamur yang lebih baik.

Hipotesis 3

Adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben LTP terimmobilisasi pada permukaan silika melalui mekanisme pembentukan kompleks khelat antara gugus siloksan (Si-O-Si) dari silika dan gugus amida (dalam hal ini atom N) dari residu protein kasar dalam limbah tahu padat dengan ketiga ion logam berat tersebut.

Hipotesis 4

Adsorben LTP-silika memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup tinggi terhadap ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} baik secara individu, maupun bentuk campuran ion logam berat (campuran biner maupun terner) terutama untuk sampel limbah sintesis.

Hipotesis 5

Adsorben LTP-silika memiliki efisiensi adsorpsi ion logam berat yang

cukup baik ketika digunakan untuk mengadsorpsi ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam sampel limbah riil.

BAB IV**METODE PENELITIAN****4.1 Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan di beberapa tempat. Pengambilan sampel limbah padat industri tahu sebagai adsorben dilakukan di *Home Industry* tahu Tropodo, Krian, Jawa Timur. Tempat persiapan alat dan bahan, adsorben, limbah sintetik, reaktor uji dan pelaksanaan penelitian dilakukan di Laboratorium Ekologi dan Lingkungan Fakultas Sains dan laboratorium Proteomik TDC (*tropical disease center*) Universitas Airlangga. Uji proksimat kandungan nutrisi limbah tahu padat di laboratorium pangan ternak FKH Universitas Airlangga, untuk memisahkan komponen protein kasar berdasarkan berat molekulnya dari limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimmobilisasi silika dilakukan uji SDS-PAGE di laboratorium Proteomik TDC Universitas Airlangga. Analisis konsentrasi Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan AAS dilakukan di Laboratorium Balai penelitian dan konsultasi industri (BPKI) Jl. Ketintang Baru XVII No.14 Surabaya. Karakterisasi adsorben dengan XRD, SEM- EDX, dan PSA di laboratorium material ITS, FTIR di laboratorium FMIPA Kimia UGM Yogyakarta, BET-BJH di laboratorium penelitian FMIPA UNJ, TGA (*Thermogravimetric Analyzer*) di laboratorium kimia fisik FST Universitas Airlangga, dan LCMS di Laboratorium PT. Gelora Jaya Tandes, Surabaya.

4.2 Alat dan Bahan Penelitian**4.2.1 Alat penelitian**

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Zetasizer Nano ZS PSA (*Particle Size Analyzer*), SHIMADZU FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) Prestige 21, TGA (*Thermogravimetric Analyzer*) 4000 Perkin Elmer, XRD (*X-Ray Diffraction*) X'PERT Proanalytical, SEM- EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray*) SEM-FEI Inspect S50, Micromeritics Type ASAP 2020 BET-BJH (BET: Brunauer, Emmet Teller., BJH:Barret, Joyner Halenda) seperangkat alat elektrolisis (Mini Protean 3 BIO-RAD), mikropipet

beserta tip, vortex, tabung *eppendorf*, pHmeter, dan berbagai peralatan gelas lainnya. Alat yang digunakan untuk perhitungan kuantitas mikroba yaitu cawan petri steril, tabung reaksi, *waterbath*, dan pipet steril.

4.2.2 Bahan penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah tahu padat, Na_2SO_3 *extrapure* (kandungan SiO_2 25,5-28,5 % b/b dengan densitas 1,296- 1,396 g/mL pada suhu 20°C, HCl pekat, NaOH, HCl encer, larutan limbah sintetik dari ketiga ion logam diberasal dari garam: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ *pure analysis*, dan $3\text{Cd}(\text{SO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ *pure analysis*. Bahan untuk menentukan pH *zero potential charge* (pH_{PCZ}) NaCl *pure analysis*. Bahan yang diperlukan untuk perhitungan kuantitas mikroba dengan metode hitungan cawan (*TPC: Total Plate Count*) yaitu media Nutrien *Broth* (NB) streril dan media Nutrien Agar (NA) cair, aquademin, alkohol, kultur *E. Coli* dalam NB, aluminium foil, dan kapas. Bahan yang diperlukan untuk pemisahan komponen protein kasar berdasarkan berat molekulnya dengan metode elektroforesis protein (SDS PAGE: *Elektroforesis gel poliakrilamida-Sodium dodesil sulfat*) yaitu akrilamida, bufer tris-HCl 1 M dan 2 M, gliserol. Amonium persulfat, metanol, asam asetat glasial, metilen-bis-akrilamida, *bromophenol blue*, *sodium dodesil sulfat*, tetrametil etil diamin dan pewarna gel *coomasive blue gel*. Bahan limbah riil *elektroplating* dan *galvanis* (diambil dari *home* industri daerah Pulosari Kurek Sari Waru Sidoarjo).

4.3 Cara Kerja

4.3.1 Pembuatan adsorben limbah tahu padat

Limbah tahu padat yang masih basah dikeringanginkan. Kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 40°C selama 8 jam untuk mengurangi kandungan air. Limbah tahu padat yang telah kering kemudian dihancurkan dengan mortar untuk mendapatkan bentuk serbuk. Limbah tahu padat yang sudah berbentuk serbuk diayak untuk mendapatkan bahan baku adsorben dengan saringan berukuran 100 mesh (0,149 mm). Ukuran ini dipilih agar serbuk dapat bercampur secara homogen dengan Na_2SiO_3 .

4.3.2 Uji proximat dari limbah tahu padat

Limbah tahu padat diambil sekitar 20 g untuk diuji kandungan nutriennya yang meliputi; protein kasar, lemak kasar, karbohidrat, serat kasar, logam Ca, serat abu, bahan kering, dan kadar air.

1. Analisis protein

a) Cara 1: Marcam Steel

Sampel ditimbang sebanyak $\pm 0,5$ g di atas kertas yang telah diketahui beratnya, kemudian memasukkan sampel ke dalam labu Kjeldhal. Selanjutnya menambahkan tablet Kjeldhal (katalisator) sebanyak $\frac{1}{4}$ bagian. 10 mL H_2SO_4 pekat. Selanjutnya memanaskan labu tersebut di atas pemanas Kjeldhal dalam lemari asam. Pemanasan baru dihentikan jika sudah tidak berasap dan warna larutan menjadi hijau/ kuning jernih (butuh waktu $\pm 1,5$ jam) dan membiarkan beberapa saat sampai labu menjadi dingin. Selanjutnya memasukkan larutan yang ada dalam labu tersebut ke dalam labu ukur dan diencerkan dengan akuades sehingga volumenya menjadi 250 mL dan menuangkan larutan tersebut ke dalam erlenmeyer 300 mL dan dikocok hingga homogen (larutan a). Erlenmeyer 100 mL disiapkan untuk diisi dengan 10 mL larutan asam borat dan 2 tetes indikator metil merah serta 3 tetes *brom cresol green* untuk menampung hasil penguapan. Lalu menyiapkan alat *marcam steel*. Labu destilasi 2000 mL diisi dengan air 1000 mL dan diisi dengan beberapa butir batu didih. Erlenmeyer 100 mL yang sudah disiapkan sebelumnya diletakkan pada rangkaian alat *Marcam Stell*. Kemudian diambil sebanyak 10 mL larutan a diambil dan dimasukkan ke dalam corong alat *Marcam Stell* dan ditambahkan NaOH 40% sebanyak 5 mL. Labu destilasi dipanaskan dan uap yang keluar dari *Marcam Stell* ditampung ke dalam labu Erlenmeyer. Pemanasan dilakukan selama ± 5 menit terhitung setelah air mendidih atau sampai volume larutan di dalam labu Erlenmeyer telah mencapai 50 mL. Larutan yang bercampur dengan uap tersebut dititrasi dengan H_2SO_4 0,01 N sampai warna biru muda berubah menjadi hijau jernih. Kadar protein kasar dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Protein kasar} = \frac{\text{Hasil Titrasi} \times N \times 0,014 \times 6,25 \times p}{\text{Berat Sampel (g)}} \times 100\%$$

Keterangan :

p = Faktor pengenceran

N = Normalitas H₂SO₄

b) Cara II: Makro Kjeldhal

Sampel sebanyak ± 0,5 g ditimbang di atas kertas yang telah diketahui beratnya, kemudian memasukkan sampel ke dalam labu Kjeldhal. Lalu menambahkan tablet Kjeldhal sebanyak ¼ bagian dan ditambahkan H₂SO₄ pekat sebanyak 10 mL. Labu tersebut dipanaskan di atas pemanas Kjeldhal dalam lemari asam. Pemanasan baru dihentikan jika sudah tidak berasap dan warna larutan menjadi hijau/ kuning jernih (butuh waktu ± 1,5 jam). Kemudian membiarkannya beberapa saat sampai labu menjadi dingin. Lalu memasukkan 50 mL akuades ke dalam labu destilasi yang telah berisi batu didih (pecahan kaca). Larutan di dalam labu Kjeldhal dituangkan ke dalam labu destilasi. Kemudian labu Kjeldhal dibilas dengan 50 mL akuades sedikit demi sedikit. sebanyak 40% NaOH dituangkan sedikit demi sedikit lalu ditutup dengan sumbat karet dan digoyang secara perlahan-lahan (uap tidak boleh keluar dari labu destilasi). Kemudian menyiapkan erlenmeyer yang telah diisi dengan 25 mL larutan H₂SO₄ 0,1 N dan 3 tetes indikator metil merah. Lalu labu destilasi dihubungkan dengan pendingin Liebiegh menggunakan pipa bengkok. Uap NH₃ yang keluar ditampung dalam erlenmeyer yang berisi larutan H₂SO₄ dan indikator tersebut.

Air dialirkan melalui pendingin Liebiegh dan api bunsen dinyalakan. Proses destilasi dihentikan jika larutan dalam labu destilasi tinggal 1/3 bagian. Hasil destilasi yang ditampung dalam erlenmeyer dititrasi menggunakan NaOH 0,1 N sampai terjadi perubahan warna dari merah muda menjadi jingga. Blanko yang dibuat terdiri dari larutan 25 mL H₂SO₄ 0,1 N hingga terjadi perubahan warna. Kadar protein kasar dapat dihitung menggunakan rumus:

$$\text{Kadar nitrogen} = \frac{\text{Titer blanko} - \text{titer sampel} \times N \times 0,014}{\text{Berat sampel}} \times 100\%$$

Kadar protein kasar = Kadar nitrogen x 6,25

2. Analisis lemak kasar

Sampel sebanyak $\pm 0,5$ g (misalkan A g) ditimbang dan dibungkus dengan kertas saring bebas lemak. Kemudian diikat kuat-kuat dengan benang. Bungkus tersebut kemudian dikeringkan dalam oven 105°C selama 3-4 jam dan dimasukkan ke dalam eksikator 10-15 menit dan ditimbang (misalkan B g). Lalu memasukkannya ke dalam labu soxlet. Tiap labu bisa diisi 4-5 buah sampel. Kemudian alat ekstraksi soxlet dirangkai dengan lengkap dan diletakkan di atas penangas air. Karbon tetraklorida dituangkan melalui lubang pendingin sampai labu soxlet penuh dan cairan tersebut turun ke dalam labu penyaring dan terus ditambahkan lagi sampai labu soxlet terisi setengahnya. Ekstraksi dilakukan selama 4-6 jam atau sampai warna karbon tetraklorida kembali jernih seperti semula dan jika sudah selesai penangas air dimatikan. Sisa pelarut yang ada di dalam labu soxlet dituangkan. Bungkus sampel diambil dengan *cruss tang* dan dimasukkan ke dalam oven pada 105°C selama 3-4 jam. Kemudian setelah itu dimasukkan ke dalam eksikator selama 10-15 menit dan ditimbang (misalkan C g). Kadar lemak kasar dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar lemak kasar} = \frac{B-C}{A} \times 100\%$$

3. Analisis serat kasar

Menimbang ± 1 g sampel (misalkan A g) dan memasukkannya ke dalam erlenmeyer 300 mL. Lalu menambahkan 50 mL H_2SO_4 0,3 N dan dididihkan di atas penangas air selama 30 menit. Sebanyak 25 mL NaOH 1,5 N ditambahkan dan dididihkan kembali. Corong buchner yang dialasi dengan kertas saring kertas saring yang sudah diketahui beratnya (misalkan B g). Larutan di dalam erlenmeyer disaring dengan menggunakan corong buchner dan erlenmeyer dibilas dengan 50 mL air panas dan disaring kembali. Sebanyak 50 mL HCl 0,3 N ke dalam corong buchner dan dibiarkan selama 1 jam, kemudian dihisap dengan kompressor melalui lubang yang ada pada erlenmeyer hisap. Residu dibilas dalam corong buchner dengan air panas beberapa kali (5 kali). Kemudian sebanyak 5 mL aseton dituangkan ke dalamnya dan dibiarkan selama 1 menit lalu dihisap kembali

dengan kompresor. Kemudian cawan porselen dipanaskan selama 1 jam dalam oven 105°C dan didinginkan dalam eksikator 10-15 menit lalu ditimbang (misalkan C g). Kertas saring yang berisi residu diangkat dan diletakkan dalam dalam cawan porselen, kemudian dikeringkan dalam oven 105°C selama 1,5 jam dan didinginkan dalam eksikator selama ± 30 menit lalu ditimbang (misalkan D g). Cawan tersebut dimasukkan ke dalam tanur listrik 550°C selama 2 jam.

Kemudian tanur listrik dimatikan dan ditunggu sampai suhu menunjukkan angka 0°F, barulah cawan dikeluarkan dari tanur dan dimasukkan ke dalam eksikator selama ± 15 menit dan ditimbang (misalkan E g). Kadar serat kasar dihitung dengan rumus:

$$\text{Kadar serat kasar} = \frac{D-E-B}{A} \times 100\%$$

4. Analisis logam Ca

Sebanyak 50 mL HCl ekstrak dimasukkan ke dalam *beker glass* 250 mL dan ditambahkan 100 mL larutan *Chapman*. Kemudian dipanaskan di atas penangas air selama 30 menit. Sebanyak NH₄OH pekat 25-27% ditambahkan sambil diaduk-aduk hingga terbentuk warna hijau jernih (pH 4,6). Kemudian dipanaskan lagi di atas penangas air hingga mendidih selama 1 jam. Kemudian diambil dan dibiarkan satu malam. Selanjutnya, larutan tersebut disaring dan gelas beker dibilas dengan air panas. Endapan dicuci dengan air panas dan diulang sampai empat kali. Endapan dan kertas saring dimasukkan ke dalam gelas beker kemudian ditambah dengan 20 mL H₂SO₄ 25% serta 150 mL akuades. Lalu dipanaskan di atas penangas air pada temperatur 80-90°C dengan menggunakan termometer. Selanjutnya, dititrasi dengan KMnO₄ 0,02 N atau 0,05 N. Blanko dibuat dengan cara mengencerkan 2,5 mL HCl 2,5% dengan akuades hingga 20 mL atau 8,5 mL HCl pekat dengan 11 mL. Seanyak 20 mL diambil untuk blanko dan dibuat seperti prosedur sebelumnya. Untuk menghitung kadar Ca bisa dilakukan dengan mengguhitung rumus berikut:

$$\text{Kadar Ca (\%)} = \frac{(\text{Volume titrasi sampel} - \text{volume titrasi blanko}) \times \text{titer KMnO}_4 \times C \times 28}{\text{mg sampel}} \times 100$$

Keterangan :

C = Faktor pengenceran

28 = Bobot setara dengan CaO

5. Analisis kadar abu

Krus dicuci bersih, dibilas, dan dikeringkan dalam oven 105°C selama 1 jam. Kemudian dimasukkan ke dalam eksikator selama 10-15 menit dan ditimbang (misalkan A g). Krus diisi dengan sampel seberat ± 5 g. Berat krus + sampel = B gram. Krus kemudian dibakar dengan api bunsen hingga tidak berasap lagi. Selanjutnya, krus dimasukkan ke dalam tanur listrik dengan temperatur 155°C selama 5 jam. Tanur listrik dimatikan dan sampel dibiarkan berada di dalamnya sampai dingin (butuh waktu ± 10 jam). Kemudian krus dikeluarkan dari tanur listrik dan dimasukkan ke dalam eksikator selama 10-15 menit dan ditimbang (misalkan C g). Kadar abu dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar abu} = \frac{C-A}{B-A} \times 100\%$$

$$\text{Kadar abu berdasarkan bahan kering (BK) bebas air} = \frac{\% \text{kadar abu}}{\% \text{BK bebas air}} \times 100\%$$

6. Analisis bahan kering bebas air

Cawan porselen / aluminium yang bersih dimasukkan ke dalam oven 105°C selama 1 jam. Cawan dikeluarkan dari oven dan secepatnya dimasukkan ke dalam eksikator selama 10-15 menit lalu ditimbang (misalkan A g). Cawan diisi dengan sampel ± 5 g (berat cawan + berat sampel = B g). Cawan dimasukkan ke dalam oven dan secepatnya dimasukkan ke dalam eksikator selama 10-15 menit. Setelah dingin lalu ditimbang (misalkan C g). Kadar bahan kering bebas air dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar bahan kering bebas air} = \frac{C-A}{B-A} \times 100\%$$

Total karbohidrat merupakan jumlah bahan ekstrak tanpa nitrogen (BETN) dengan serat kasar. Sedangkan kadar air adalah jumlah total keseluruhan (protein kasar, lemak kasar, karbohidrat, serat kasar, logam Ca, kadar abu, dan bahan

kering) dalam (% b/b) dikurangi 100% (Jacobs *et al.*, 1962).

4.3.3 Pembuatan adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada permukaan silika

50 mL larutan Na_2SiO_3 *extra pure* (dengan densitas 1,296-1,396 g/mL) di tempatkan di dalam wadah plastik, selanjutnya dilakukan penambahan HCl pekat dengan cara diteteskan perlahan sambil diaduk hingga membentuk suatu gel. Kemudian adsorben limbah tahu padat yang telah halus sebanyak 6 g dicampurkan ke dalam gel yang terbentuk sambil terus diaduk. Campuran gel dengan limbah tahu padat yang telah terbentuk kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 40°C selama 2 jam. Selanjutnya pH campuran gel dengan limbah tahu yang telah terbentuk dinetralkan dengan cara dicuci dengan aquademin hingga pH sama dengan 7. Selanjutnya campuran gel dengan limbah tahu padat dikeringanginkan, dihaluskan dengan mortar, dan diayak dengan saringan berukuran 60 mesh (0,25 mm). Dibuat juga adsorben dengan variasi komposisi lainnya dengan tujuan untuk memperoleh kondisi komposisi adsorben yang memiliki kapasitas adsorpsi maksimum. Variasi komposisinya yaitu, 4 g, 8 g, dan 10 g limbah tahu padat dicampur dengan silika gel yang dibentuk dari 50 mL Na_2SiO_3 dengan penambahan HCl pekat. Prosedur selanjutnya sama dengan prosedur sebelumnya untuk pembuatan campuran 6 gram limbah tahu padat dengan 50 mL Na_2SiO_3 .

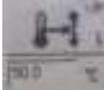
4.3.4 Karakterisasi adsorben dengan XRD

Sampel adsorben diletakkan pada *sample holder*. Selanjutnya sampel dianalisis menggunakan instrumen XRD (X'PERTPROPANALYTICAL). Analisis XRD dilakukan dengan menggunakan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ pada sudut 2θ sebesar 5° - 50° . Pola difraksi sinar-X digunakan untuk membedakan material kristalin dan material amorf. Hasil dari XRD ini apabila material tersebut kristalin akan terlihat dari puncak yang lebih tinggi dan tajam (*sharp*) pada difraktogram, sedangkan material amorf dilihat dari puncak yang lebih pendek dan lebar (*broad*).

4.3.5 Karakterisasi jenis ikatan antara limbah tahu padat dengan silika menggunakan FTIR

Preparasi sampel dengan membuat pellet KBr. Sampel adsorben LTP terimmobilisasi pada silika dan serbuk KBr dicampur secara homogen dengan perbandingan massa sampel sekitar 1 mg: massa serbuk KBr 100 mg. Proses pencampuran tersebut dilakukan dengan menggunakan mortar agar untuk menghaluskan campuran sampel dan serbuk KBr. Selanjutnya pellet dimasukkan ke dalam *sample holder* dan dianalisis menggunakan FTIR (merek Shimadzu Prestige 21). Spektrum direkam pada daerah bilangan gelombang 300 - 4000 cm^{-1} . Juga dilakukan analisis FTIR secara terpisah sebagai pembanding untuk serbuk silika dan serbuk limbah tahu padat dengan prosedur yang sama dengan analisis FTIR limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.

4.3.6 Prosedur operasional *Thermogravimetry Analyzer* (TGA)

1. Klik pada *method editor* , klik *file* kemudian *open method* untuk membuka *method* yang pernah dibuat (untuk membuat *method* akan dibahas kemudian)
2. Masukkan keterangan sampel pada *sample ID*. Nama *file* untuk menyimpan data pada *file name*
3. Masukkan *sample pan ceramic* kosong pada alat, kemudian klik  pada *software* untuk me-nol kan timbangan.
4. Ambil kembali *sample pan*, kemudian masukkan sampel yang telah dipotong kecil-kecil. Letakkan kembali *sample pan ceramic* yang berisi sampel pada alat. Kemudian klik  pada *software* untuk menimbang berat sampel
5. Masukkan nilai awal suhu sesuai *method* pada *go to temperature*  dan klik, tunggu sampai suhu sampel sama dengan suhu yang diinginkan
6. Klik pada *start*  untuk mulai membaca
7. Setelah selesai pembacaan, klik *clac* untuk menghitung karakteristik sampel
8. Ulangi langkah di atas untuk sampel yang lain
9. Untuk mencetak hasil, klik *print* 

4.3.7 Karakterisasi topografi permukaan dan kandungan unsur dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika menggunakan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

Morfologi padatan adsorben amorf LTP-Silika hasil sintesis diamati dengan SEM, sedangkan EDX untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang terkandung di dalam padatan amorf tersebut. Instrumen yang digunakan adalah SEM-EDX (merek SEM FEI INSPECT S 50). Preparasi sampel dilakukan dengan *coating* menggunakan Pd. Sampel yang dianalisis terlebih dahulu diletakkan pada alas *carbon tape* dan dilakukan *coating* dengan Pd selama 15 menit pada tekanan 6×10^{-2} mBar.

4.3.8 Penentuan ukuran partikel adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan zetasizer nano ZS PSA

Sedikit adsorben dilarutkan dalam larutan NaOH sehingga terbentuk sistem emulsi kemudian ukuran partikel dianalisis dengan prinsip teknik hamburan menggunakan alat Zetasizer Nano ZS PSA dan selanjutnya ditentukan distribusi ukuran partikelnya.

4.3.9 Karakterisasi luas permukaan total, volume pori, dan ukuran pori dari partikel adsorben dengan BET- BJH

Sebanyak 0,05 g sampel divakum selama 2 jam pada suhu 105°C . Selanjutnya dialiri dengan gas N_2 dan diabsorpsi pada temperatur yang sangat rendah (77°K) dalam tekanan vakum. Luas permukaan sampel diukur dari jumlah molekul yang terdeposit (teradsorpsi) di *monolayer*. Luas permukaan spesifik (SBET) dihitung dengan metode BET sedangkan distribusi ukuran pori dan volume pori dianalisis dengan metode BJH (merek Micromeritics Asap 2020).

4.3.10 Penentuan *pH Zero Charge Potential* (pH_{pcz}) dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika

Masukkan 1 g adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika ke dalam 12 labu erlenmeyer dan ditambahkan 50 mL larutan NaCl 0.01M. Selanjutnya larutan dari ke 12 erlenmeyer tersebut diatur pHnya dari harga $\text{pH} = 2$ sampai dengan $\text{pH} = 12$ dengan menggunakan larutan HCl (0.1M) dan NaOH (0.1

M). Lalu diagitasi selama 24 jam pada suhu 27°C dengan menggunakan *shaker* dengan kecepatan 200 rpm. Dicatat harga pHawal dan pHakhir dari ke 12 larutan dalam labu erlenmeyer tersebut (Toledo, 2005 ; Ayrancy 2005).

4.3.11 Uji populasi bakteri pada limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimobilisasi pada permukaan silika

Medium NA cair ($\pm 50^\circ\text{C}$) dituangkan ke dalam tujuh cawan petri yang sudah berisi suspensi biakan *E. coli* dari serangkaian seri pengenceran ($1:10^0$, $1:10^1$, $1:10^2$, dan $1:10^n$) kemudian cawan petri diputar-putar di atas meja secara perlahan sebanyak 20 kali dengan gerakan membentuk angka delapan. Lalu membiarkan agar dalam cawan petri menjadi padat. Setelah itu, meletakkan cawan petri dalam posisi terbalik dan diinkubasikan pada suhu kamar ($\pm 37^\circ\text{C}$) selama 24 jam. Lalu pertumbuhan bakteri diamati dengan menghitung populasi koloni yang muncul dengan bantuan *colony counter*. Cawan yang dipilih adalah cawan yang jumlah koloninya dalam satu cawan antara 30-300. Bila jumlah koloni dalam satu cawan kurang dari 30-300, maka tidak memenuhi syarat untuk dihitung. kalkulasi jumlah *E. coli* dalam sampel adalah jumlah koloni yang terhitung dikalikan dengan faktor pengencerannya.

Bila ada satu cawan yang mempunyai jumlah koloni yang memenuhi syarat, maka rata-ratanya dihitung dan jumlah koloni yang terhitung pengenceran hanya digunakan dua bilangan nyata. Satuan yang digunakan dari hasil perhitungan adalah jumlah organisme per mL biakan atau per gram massa biakan sampel dengan satuan CFU/mL atau CFU/g (*Colony Forming Unit*) (Alkamo, 2001).

4.3.12 Uji elektroforesis protein kasar dengan SDS-PAGE

1. Pembuatan gel poliakrilamid SDS-PAGE

a) *Separating gel* X% (untuk 2 Gel)
Terdiri dari:

Larutan A	X/3 mL
Larutan B	2,5 mL
H ₂ O	(7,5-X/3) mL
APS 10%	50 μL
TEMED	5 μL

b) *Stacking gel* (untuk 2 gel)

Terdiri dari: H ₂ O	(7,5-X/3) mL
Larutan A	0,67 mL
Larutan B	1,0 mL
APS 10%	30 µL
TEMED	5 µL

2 Pembuatan gel poliakrilamid

Disiapkan cetakan gel berupa dua lembar kaca yang diaplikasikan dengan *spacer*. *Separating gel* 12% yang telah dibuat segera dimasukkan ke dalam cetakan gel sampai ± 1 cm di bawah *comb* kemudian ditambahkan akuades sampai penuh. Gel dibiarkan memadat selama 1 jam. Air yang berada di atas *separating gel* dibuang dan gel dikeringkan dengan kertas saring. *Stacking gel* 4% yang telah dibuat sebelumnya dimasukkan ke dalam cetakan yang telah dipasang *comb* kemudian ditunggu sampai mengeras ± 1 jam. Setelah gel memadat, *comb* dilepaskan dengan gerakan lurus keatas. Barulah gel telah siap digunakan pada alat elektroforesis.

3 Persiapan sampel

Sampel dipipet sebanyak 20 µL diambil dengan mikro pipet, kemudian ditambahkan buffer sampel 20 µL 2x (bentuk kit) selanjutnya dipanaskan pada suhu 95°C selama 4 menit.

4 Running elektroforesis

Cetakan gel ditempatkan pada *box* elektroforesis kemudian *box* diisi dengan buffer elektroforesis 1x. Kemudian memasukkan sampel protein sebanyak 40 µL ke dalam sumur-sumur yang terletak pada gel. Alat elektroforesis dihubungkan dengan *power supply* yang diatur pada 125 Volt selama 80 menit.

5 Pewarnaan gel

Gel dilepas dari cetakannya untuk dimasukkan ke dalam wadah plastik yang berisi larutan pewarna (*coomassive blue stain*) kemudian digoyang selama 15 menit agar terjadi pemerataan pewarnaan. Setelah itu dicuci dengan larutan

pencuci (*coomassive blue gel destain*) selama 2x30 menit sambil digoyang (Ninfa *et al.*, 2010).

4.3.13 Penentuan waktu kontak optimum rata-rata adsorpsi ion logam Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺

Penyisihan ion logam berat awalnya dilakukan dengan menggunakan metode *batch*. Adsorpsi ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ oleh limbah tahu padat terimobilisasi pada permukaan silika dilakukan secara terpisah pada pH asli dari larutan ion logam tersebut, dan dilakukan pada suhu kamar (27°C). Masing-masing ion logam dalam limbah sintetik dibuat dengan konsentrasi dari 5, 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm, dengan volume masing-masing 50 mL (dari volume induk 1000 mL), sedangkan waktu kontak adsorpsi dimulai dari 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 dan 180 menit. Massa adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika dibuat tetap seberat 0,5 g dengan pengadukan 120 rpm. Dari hasil tersebut dapat ditentukan waktu kontak optimum rata-rata adsorpsi, juga dapat untuk menganalisis **mekanisme adsorpsi**. Sedangkan penentuan kadar ion logam yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan AAS (*Atomic Adsorbtion Spectroscopy*, AA-7000 SHIMADZU). Pengulangan pengukuran dilakukan dua kali. Karakterisasi hasil adsorpsi ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ oleh adsorben LTP-Silika digunakan FTIR dan SEM-EDX.

4.3.14 Penentuan model dan kinetika adsorpsi

Penentuan model isoteremis adsorpsi menggunakan model Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich. Sedangkan parameter kinetika adsorpsi ditentukan dengan menggunakan jenis orde satu semu dan orde dua semu, juga dihitung laju adsorpsi awalnya.

4.3.15 Karakterisasi jenis ikatan antara limbah tahu padat terimobilisasi pada silika dengan ion logam Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ menggunakan FTIR

Preparasi sampel dengan membuat pellet KBr. Sampel adsorben yang telah menyerap ion logam Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺, dan serbuk KBr dicampur secara homogen dengan perbandingan massa sampel sekitar 1 mg: massa serbuk KBr 100 mg. Proses pencampuran tersebut digunakan mortar untuk menghaluskan

campuran sampel dan serbuk KBr. Selanjutnya pellet dimasukkan ke dalam *sample holder* dan dianalisis menggunakan FTIR (merek Shimadzu Prestige 21). Spektrum direkam pada daerah bilangan gelombang 300 - 4000 cm^{-1} .

4.3.16 Karakterisasi topografi permukaan dan kandungan unsur dari limbah tahu padat terimobilisasi pada permukaan silika setelah adsorpsi ion logam berat dengan SEM-EDX

Morfologi permukaan adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika setelah mengadsorpsi masing-masing tiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} diamati dengan SEM, sedangkan untuk analisis komposisi unsur-unsur yang terkandung dalam adsorben tersebut digunakan EDX. Preparasi sampel dilakukan dengan *coating* menggunakan Pd. Sampel yang dianalisis terlebih dahulu diletakkan pada alas *carbon tape* dan dilakukan *coating* dengan Pd selama 15 menit pada tekanan 6×10^{-2} mBar.

4.3.17 Penentuan parameter termodinamika adsorpsi

Prosedur yang dilakukan untuk menentukan harga entalpi adsorpsi rata-rata adalah: *non calorimetric method*. Dibuat limbah sintetik dari ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan volume masing-masing sebesar 50 mL dan konsentrasi ion logam berat sebesar 5, 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm dengan menggunakan waktu kontak optimum rata-rata yang diperoleh pada prosedur 4.3.14, adsorpsi dilakukan pada variasi suhu 30, 35, 45, 55, dan 60°C. Adsorpsi dilakukan pada sistem *batch* dengan pengadukan 120 rpm. Data yang diperoleh kemudian diolah dan digunakan untuk membuat grafik hubungan antara $\ln(q_e/C_e)$ terhadap q_e (pola linear), q_e^2 (pola polinomial kuadrat) atau q_e^3 (pola polinomial kubik) dimana q_e adalah kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan (mg/g) atau massa solut yang teradsorpsi pada saat kesetimbangan dan C_e adalah konsentrasi ion logam dalam larutan *bulk* pada keadaan kesetimbangan (mg/L). Dari harga *intercept* pada plot grafik tersebut diperoleh harga konstanta kesetimbangan termodinamika adsorpsi (K_{ads}) untuk setiap suhu, sehingga nilai ΔG_{ads} untuk setiap suhu dapat dihitung. Untuk setiap variasi temperatur akan diperoleh nilai K_{ads} yang berbeda beda. Kemudian dari setiap nilai K_{ads} tersebut dibuat grafik antara $\ln K_{ads}$ terhadap $1/T$, dan dari plot grafik tersebut dapat ditentukan nilai

entalpi adsorpsi rata-rata (ΔH_{ads} rata-rata) pada rentang variasi suhu yang dilakukan, dan juga dapat ditentukan nilai entropi adsorpsi (ΔS_{ads}) pada setiap variasi suhu tersebut.

4.3.18 Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}

Masukkan 0,5 g adsorben limbah tahu padat terimobilisasi silika ke dalam 8 labu erlenmeyer kemudian ditambahkan masing-masing 50 mL larutan limbah sintetik dari ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan kadar sekitar 50 ppm dan pH larutan diatur sedemikian sehingga memiliki harga pH dari 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, dan 9 diatur dengan cara menambahkan larutan HCl (0.1M) dan NaOH (0.1M). Waktu kontak yang digunakan adalah waktu kontak adsorpsi optimum yang diperoleh dari prosedur 4.3.14, suhu adsorpsi dijaga tetap pada 27°C dengan pengadukan 120 rpm. Konsentrasi dari masing-masing ion logam yang tidak teradsorpsi diukur dengan AAS. Dilakukan pengulangan pengukuran sebanyak tiga kali.

4.3.19 Penggunaan ulang adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika

Untuk penggunaan ulang adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika digunakan limbah sintetik dengan konsentrasi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} sebesar 50 ppm, dan massa adsorben 0,5 g. Waktu kontak optimum sesuai dengan yang diperoleh pada prosedur 4.3.12 dengan pengadukan 120 rpm pada suhu kamar (27°C). Untuk regenerasi adsorben dilakukan dengan cara mencuci adsorben dengan larutan asam kuat HNO_3 dengan tujuan untuk melepaskan ion logam berat yang terserap (desorpsi) dalam adsorben tersebut supaya dapat digunakan kembali. Penggunaan ulang adsorben dilakukan sebanyak lima kali.

4.3.20 Adsorpsi isothermis sistem campuran *biner* dan *terner* ion logam dari limbah sintetik oleh adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika

Dibuat limbah sintetik dari tiga kombinasi campuran dua (*biner*) ion logam yang volumenya masing-masing 50 mL dan konsentrasi masing-masing 50 ppm dimasukkan ke dalam botol gelas ukuran 100 mL kemudian dimasukkan adsorben limbah tahu padat terimobilisasi pada silika dengan massa 0,5 g. Waktu kontak optimum yang digunakan sesuai dengan yang diperoleh oleh prosedur 4.3.12

dengan pengadukan 120 rpm pada suhu kamar (27°C) dan pada pH asli dari limbah sintetik tersebut. Konsentrasi campuran biner ion logam yang tidak teradsorpsi diukur dengan AAS. Dilakukan pengulangan pengukuran sebanyak dua atau tiga kali. Demikian juga untuk adsorpsi isoteremis campuran *terner* (tiga) ion logam berat dilakukan dengan menggunakan prosedur yang sama dengan campuran *biner* tersebut. Selanjutnya untuk analisis topografi permukaan dan kandungan campuran ion logam berat yang teradsorpsi oleh adsorben dilakukan analisis dengan SEM-EDX.

4.3.21 Aplikasi adsorben limbah tahu padat terimobilisasi silika pada limbah riil *electroplating*

Sampel limbah *electroplating* dan *galvanis* dengan dengan volume 50 mL dimasukkan ke dalam botol gelas 100 mL. Kemudian ditambahkan adsorben dengan massa 0,5 g pada suhu kamar (27°C) dengan waktu kontak optimum sesuai dengan prosedur 4.3.12 dengan pengadukan 120 rpm dan pada pH asli dari limbah riil tersebut. Konsentrasi ion logam dalam limbah riil yang tidak teradsorpsi diukur dengan AAS.

BAB V

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

5.1 Hasil Pembuatan Adsorben Limbah Tahu Padat

Hasil pembuatan adsorben limbah tahu padat yang sudah dikeringanginkan dan dioven pada 40°C selama 8 jam dapat dilihat pada Gambar 5.1. Adapun rangkuman karakteristik fisik dari limbah tahu padat dapat dilihat pada Tabel 5.1.



Gambar 5.1 Serbuk limbah tahu padat sebelum diimmobilisasi pada silika

Tabel 5.1 Rangkuman karakteristik fisik limbah tahu padat sebelum immobilisasi

No.	Karakteristik fisik	Hasil pengamatan
1.	Bentuk	Serbuk
2.	Warna	Kuning pucat
3.	Tekstur	Halus
4.	Ukuran	100 mesh (0,149 mm)

Pemanasan dengan oven tidak dilakukan di atas suhu 40°C dengan tujuan supaya protein kasar tidak rusak atau mengalami denaturasi. Adapun ukuran serbuk limbah tahu padat tergolong makropartikel.

5.2 Hasil Uji Proksimat Limbah Tahu Padat

Dari hasil uji proksimat limbah tahu padat diperoleh hasil yang dapat dilihat pada Tabel 5.2.

Tabel 5.2 Hasil analisis uji proksimat limbah tahu padat (dalam % b/b)

Kandungan	Hasil analisis (%b/b)
Bahan kering	47,121
Abu	1,173
Protein kasar	21,388
Lemak kasar	7,913
Serat kasar	4,862
Logam Ca	0,895
Karbohidrat	16,646
Air	0,8075
Energi total tiap kilo gram bahan (kkal/kg)	3421,8727

Dari Tabel 5.2 diperoleh kandungan nutrisi terbesar dari limbah tahu padat adalah protein kasar yang mengandung gugus-gugus aktif golongan amida (amida I, II, III, dan IV, penjelasan lebih rinci dapat dilihat pada sub bab 5.5.2) yang mengandung atom donor pasangan elektron bebas, dalam hal ini atom N yang mampu mengikat ion logam berat (sebagai akseptor elektron bebas). Disamping itu, limbah tahu padat mengandung lemak kasar yang mempunyai gugus residu karboksilat dan komponen karbohidrat yang memiliki gugus hidroksil dimana kedua gugus tersebut dapat berperan sebagai donor pasangan elektron bebas untuk mengikat ion logam berat. Untuk memastikan jenis nutrisi mana yang paling dominan pada limbah tahu padat dalam menyerap radiasi IR dilakukan analisis menggunakan FTIR (hasil ditunjukkan pada sub-bab 5.5).

Adapun hasil analisis kualitatif jenis asam amino dalam protein kasar di dalam limbah tahu padat dengan metode LCMS dapat dilihat pada Tabel 5.3.

Tabel 5.3 Analisis kualitatif jenis asam amino yang terkandung dalam protein kasar dari limbah tahu padat

Jenis asam amino
Asam glutamat
Asam aspartat
Leusin
Isoleusin
Arginin

Sedangkan data sekunder analisis komposisi jenis-jenis asam amino yang terkandung dalam tahu (tofu) dengan menggunakan instrumen *Beckman* model 330 *liquid chromatograohy system* dapat dilihat pada Tabel 5.4.

Tabel 5.4 Komposisi asam amino rata-rata dinyatakan dalam gram asam amino tiap 16 g nitrogen (Wang *et al.*, 1989)

Asam amino	Tofu
Asam aspartat	11,70
Trionin	4,00
Serin	5,32
Asam glutamat	19,26
Prolin	5,47
Glisis	4,14
Alanin	4,11
Valin	4,99
Sistin	<i>Trace</i>
Metionin	1,43
Isoleusin	4,85
Leusin	8,32
Tirosin	3,99
Fenilalanin	5,41
Lisin	6,14
Histidin	2,64
Arginin	8,52

Terlihat pada Tabel 5.4 komposisi lima terbesar asam amino dalam tahu adalah asam glutamat, asam aspartat, leusin, lisin, dan arginin.

5.3 Hasil Pembuatan Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika

Hasil pembuatan adsorben limbah tahu padat yang terimmobilisasi pada permukaan silika yang sudah dikeringanginkan dan dioven pada 40°C selama 2 jam dapat dilihat pada Gambar 5.2. Sedangkan sifat fisik dari limbah tahu padat dapat dilihat pada Tabel 5.5.



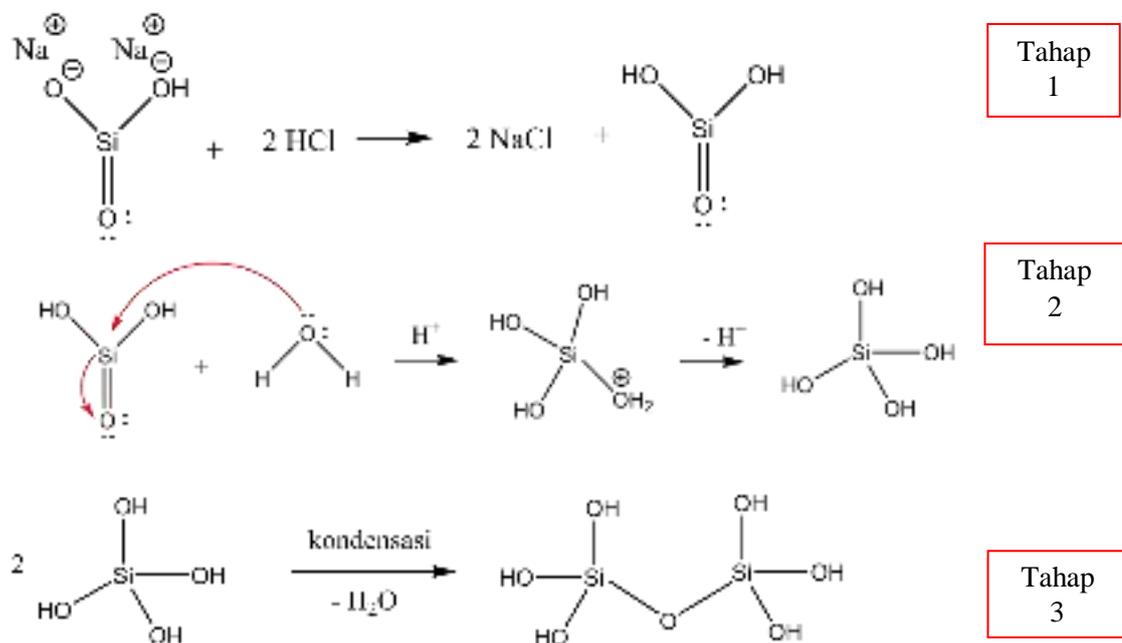
Gambar 5.2 Serbuk limbah tahu padat sesudah diimmobilisasi pada silika

Tabel 5.5 Karakteristik fisik limbah industri tahu setelah diimmobilisasi pada silika

No.	Karakteristik Fisik	Hasil pengamatan
1.	Bentuk	Serbuk
2.	Warna	Putih
3.	Tekstur	Kasar
4.	Ukuran	60 mesh (0,25 mm)

Ukuran serbuk limbah tahu padat yang sudah terimmobilisasi pada silika lebih besar dari pada ukuran serbuk limbah tahu padat sebelum diimmobilisasi pada silika, dikarenakan terjadi penggabungan (agregat) antara partikel limbah tahu padat dengan partikel silika. Adapun mekanisme yang umum untuk pembentukan silika gel dengan prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat dapat dilihat

pada Gambar 5.3.



dan seterusnya hingga membentuk struktur polimer

Gambar 5.3 Mekanisme pembentukan silika gel dengan prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat (sumber: Coradin & Lopez, 2003).

Silika gel yang terbentuk memiliki dua gugus fungsi aktif yaitu gugus silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) dan siloksan ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) yang berinteraksi dengan gugus aktif dalam hal ini, gugus amida I, II, III, dan IV dari limbah tahu padat (LTP). Sedangkan untuk variasi komposisi adsorben antara limbah tahu padat dengan silika diperoleh komposisi maksimum dalam penyisihan ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} adalah komposisi yang terdiri dari 6 g limbah tahu padat dengan 50 mL larutan Na_2SiO_3 . Hasil analisis dengan AAS untuk menentukan kadar dan persentase penyisihan dari ketiga ion logam yang tidak teradsorpsi pada keadaan kesetimbangan oleh adsorben LTP terimmobilisasi pada silika dapat dilihat pada Tabel 5.6.

Tabel 5.6 Kadar yang tidak teradsorpsi dan persentase penyisihan ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada saat kesetimbangan oleh variasi komposisi adsorben LTP terimmobilisasi pada silika

Ion Logam Berat	Kadar Ion Logam Berat pada saat kesetimbangan (mg/L)				Persentase penyisihan (%)			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Pb^{2+}	23,800	14,850	17,704	20,134	52,01	70,05	64,30	59,40
Cd^{2+}	19,710	12,900	15,780	18,600	60,40	74,08	68,29	62,63
Ni^{2+}	9,660	2,480	6,800	8,700	80,67	95,04	86,39	82,59

Keterangan :

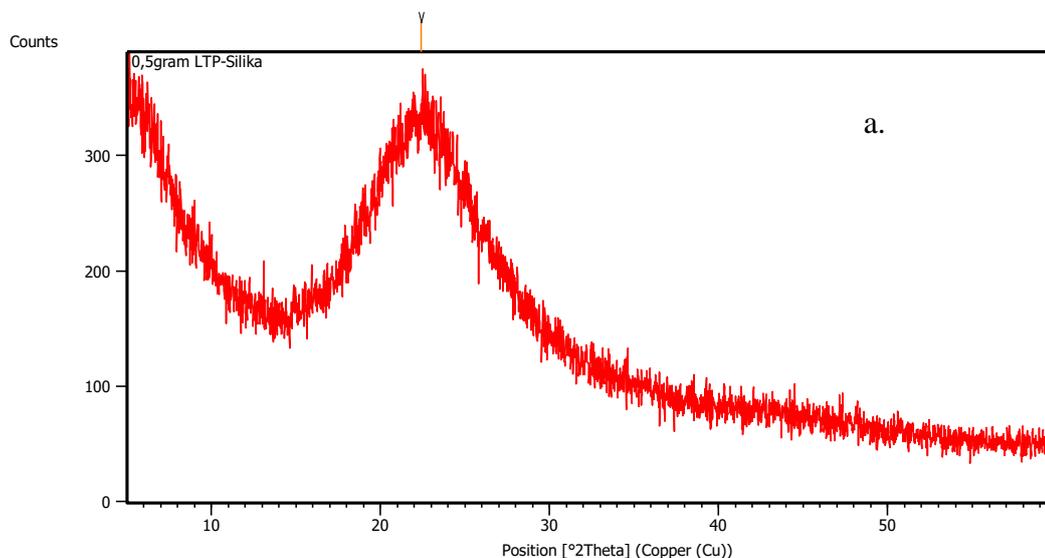
- I. : Komposisi adsorben terdiri dari campuran 4 g LTP dengan silika gel yang dibuat dari 50 mL Na_2SiO_3 dengan HCl pekat
 - II. : Komposisi adsorben terdiri dari campuran 6 g LTP dengan silika gel yang dibuat dari 50 mL Na_2SiO_3 dengan HCl pekat
 - III. : Komposisi adsorben terdiri dari campuran 8 g LTP dengan silika gel yang dibuat dari 50 mL Na_2SiO_3 dengan HCl pekat
 - IV. Komposisi adsorben terdiri dari campuran 10 g LTP dengan silika gel yang dibuat dari 50 mL Na_2SiO_3 dengan HCl pekat
- Volume larutan dari Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} masing-masing 50 mL Waktu kontak optimum adsorpsi adalah 120 menit
 - Massa adsorben LTP-Silika adalah 0,5 g
 - Konsentrasi awal ion Pb^{2+} = 49,59 ppm, konsentrasi awal ion Cd^{2+} = 49,77 ppm, dan konsentrasi awal $Ni(II)$ = 49,98 ppm
 - pH larutan Pb^{2+} = 5,7 dan pH larutan Cd^{2+} dan Ni^{2+} = 6,0 Temperatur adsorpsi = 27°C dan kecepatan pengadukan = 120 rpm
 - Pengulangan pengukuran kadar yang tidak teradsorpsi dengan AAS dilakukan 2 kali.

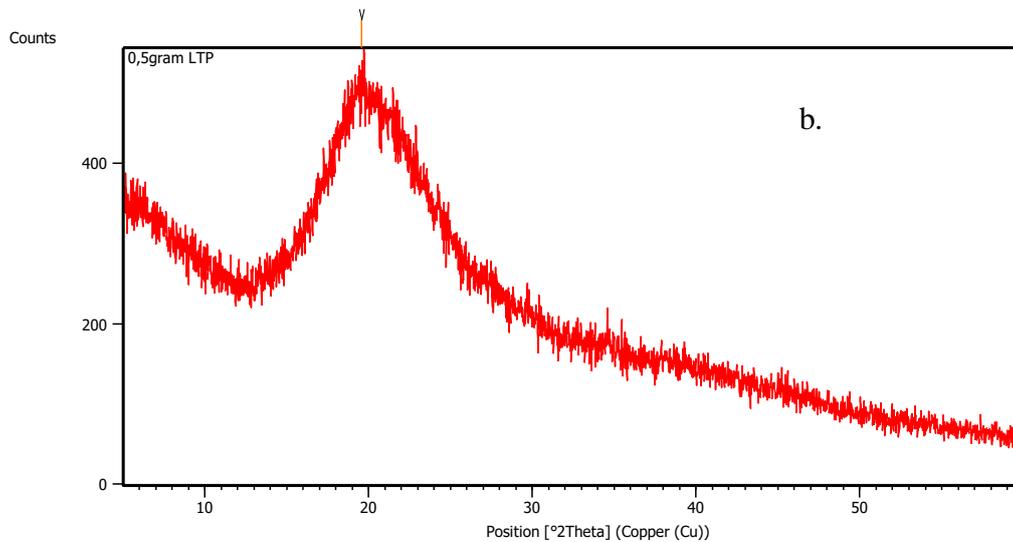
Dari Tabel 5.6 dapat disimpulkan bahwa variasi komposisi adsorben LTP terimmobilisasi pada silika dengan persentase penyisihan ketiga ion logam berat yang paling besar adalah variasi komposisi adsorben yang terdiri dari 6 g LTP dan 50 mL Na_2SiO_3 komposisi ini menghasilkan struktur fisik dari gel yang terbentuk tekstur serbuknya (*granule*) lebih bagus dan lebih homogen dibandingkan dengan variasi komposisi adsorben jenis I, III, dan IV.

Komposisi III dan IV menghasilkan ukuran agregat partikel adsorbennya jauh lebih besar sehingga luas permukaan totalnya menjadi lebih kecil dari pada komposisi II, sehingga variasi komposisi adsorben II memiliki % penyisihan ketiga ion logam berat yang lebih besar.

5.4 Hasil Karakterisasi Adsorben dengan XRD

Hasil analisis dengan XRD menunjukkan bahwa baik limbah tahu padat maupun limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika memiliki struktur hamper 95% amorf dan sebagian kecil kristalin yang tidak tampak pada difraktogram. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang menyatakan pada umumnya biomassa berbasis biopolimer alam berstruktur amorf pada daerah 2θ antara 19° - 27° yang merupakan daerah khas untuk material amorf yang mengandung silika seperti ditunjukkan pada Gambar 5.4.





Gambar 5.4 a. Limbah tahu padat tanpa immobilisasi
 b. Limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika

Dengan analisis XRD dapat juga ditentukan indeks Miller secara pendekatan dari puncak difraktogram struktur *amorphous growth ring* yang lebih dominan dan *crystalline growth ring* yang porsinya lebih kecil dari limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan menggunakan persamaan sebagai berikut (Zobel, 1964 & 1988):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda_{(x)} \quad (5.1)$$

$$S = h^2 + k^2 + l^2 = \frac{1000}{10,60 \cdot d_{hkl}^2} \quad (5.2)$$

Dimana d_{hkl} adalah jarak antar bidang Miller dalam struktur amorf atau kristalin, hkl adalah indeks Miller, S adalah jumlah kuadrat dari indeks Miller dengan n adalah order difraksi dengan nilai 1, 2, 3, dan seterusnya, $\lambda_{(x)}$ adalah panjang gelombang sinar X yang digunakan dalam satuan ($1,541 \text{ \AA} = 0,1541 \text{ nm}$). Untuk puncak difraktogram struktur amorf dari limbah tahu padat perhitungan indeks Millernya sebagai berikut:

$$\theta = 9,7804^\circ, n = 1$$

$$\sin \theta = 0,169872$$

$$\cos \theta = 0,98547$$

$$\text{Harga } d_{hkl} = \frac{1,54060(1)}{2(0,169872)} = 4,53459 \text{ \AA}$$

sehingga jumlah kuadrat dari indeks miller dari puncak struktur amorf limbah tahu padat adalah:

$$S = \frac{1000}{10,60 \cdot d_{hkl}^2} = 1000 / 10,60 (20,56242) = 4,588 \sim 5,$$

maka ada empat indeks Miller yang mungkin yaitu: (210), (120), (012), dan (021) yang paling memungkinkan dipilih yang nilai h dari indeks Miller yang paling besar sehingga (210) adalah indeks Miller yang paling tepat untuk puncak difraktogram struktur amorf dari limbah tahu padat. Demikian juga, perhitungan indeks Miller dari puncak difraktogram limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dilakukan dengan cara yang sama dengan penentuan indeks Miller puncak difraktogram limbah tahu padat diperoleh tiga kemungkinan indeks Miller puncak difraktogram limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika sebagai berikut: (211), (112), dan (121) yang paling sesuai adalah (211).

Dengan analisis XRD dapat diperkirakan secara kasar ukuran partikel rata-rata dari limbah tahu padat maupun limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan menggunakan estimasi persamaan hamburan *Debye-Scherrer* sebagai berikut:

$$D = \frac{0,9 (\lambda_{(x)})}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

Persamaan 5.3 lebih cocok dan lebih akurat bila digunakan untuk memprediksi ukuran material berstruktur kristalin. Perhitungan ukuran rata-rata partikel limbah tahu padat adalah sebagai berikut:

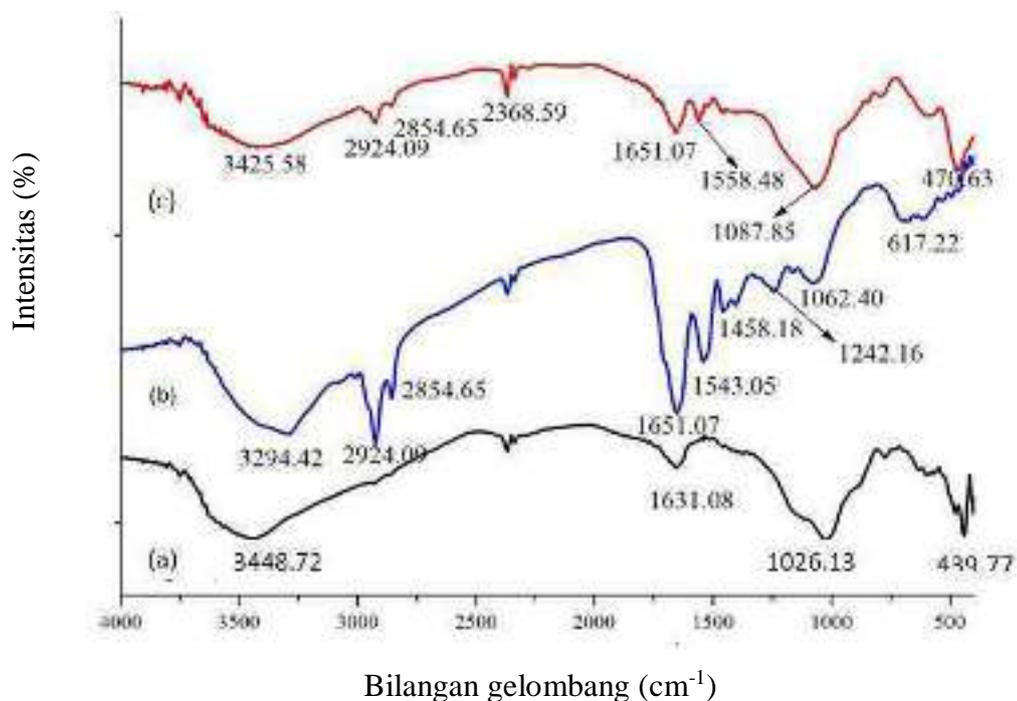
$$\beta = \text{FWHM (Full Widht at Half Maximum)} = 0,0171 \text{ radian}$$

$$D = \frac{0,9 (0,1541)}{(0,0171)(0,98547)} = 8,23 \text{ nm}$$

Perhitungan ukuran rata-rata partikel tersebut masih kasar sedangkan perhitungan yang lebih akurat menggunakan Zetasizer Nano ZS PSA (*Particle Size Analyzer*). Demikian juga untuk memperkirakan ukuran rata-rata partikel limbah padat terimmobilisasi pada silika digunakan prosedur yang sama untuk penentuan diperoleh harga ukuran rata-rata partikel limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika sebesar: $D = 88,34$ nm. Ukuran partikel rata-rata limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika jauh lebih besar dari pada ukuran partikel rata-rata limbah tahu padat. Hal ini dikarenakan terjadi penggabungan atau agregat antara partikel limbah tahu padat dengan partikel silika sehingga membentuk partikel gabungan yang jauh lebih besar dari pada partikel limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi.

5.5 Hasil Karakterisasi Jenis Ikatan antara Limbah Tahu Padat dengan Silika Menggunakan FTIR

Hasil analisis silika, limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika menggunakan FTIR ditunjukkan pada Gambar 5.5.



Gambar 5.5 (a) Spektra FTIR dari silika (yang dibuat dari: Na_2SiO_3 dan HCl pekat).
(b) Limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi pada silika.

(c) Limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.

Penjelasan setiap serapan gugus fungsi dari partikel silika (Na_2SiO_3 sebagai prekursor), limbah tahu padat, dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika, adalah sebagai berikut:

5.5.1 Analisis FTIR untuk silika

Pada daerah $439,77 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *rocking* (mengayun dengan tempo lebih lambat) dari Si-O, pada daerah $1026,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) asimetris dari **Si-O-Si** (serapan tajam dan agak melebar), pada daerah $1631,08 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan deformasi molekul H_2O yang teradsorpsi, pada daerah $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) **O-H** dari gugus silanol bebas (Buhani, 2011).

5.5.2 Analisis FTIR untuk limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi pada silika

Pada daerah $617,22 \text{ cm}^{-1}$ (daerah **Amida IV**) menunjukkan vibrasi *bending* (tekuk) dari OCN, pada daerah $1062,40 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari gugus fosfat H_2PO_4^- , pada daerah $1242,16 \text{ cm}^{-1}$ (daerah **Amida III**) menunjukkan vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H *in plane* yang berpasangan dengan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N didalamnya termasuk juga vibrasi deformasi dari C-H dan N-H, pada daerah $1458,18 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari C=C aromatis dari residu asam amino, pada daerah $1543,05 \text{ cm}^{-1}$ (daerah **Amida II**) menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N yang berpasangan kuat dengan vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H, pada daerah $1651,07 \text{ cm}^{-1}$ (daerah **Amida I**) (Fabian & Mantele, 2002) menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari gugus C=O yang berpasangan lemah dengan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N, vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H atau vibrasi *bending* (tekuk) dari NH_3^+ (*zwitter ion*), pada daerah $2368,59 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) $\text{C}\equiv\text{C}$ dari rantai hidrokarbon residu asam lemak, pada daerah $2924,65 \text{ cm}^{-1}$ dan $2854,65 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari $-\text{CH}_2-$ pada rantai polipeptida atau rantai hidrokarbon dari residu asam lemak, pada daerah $3294,42 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) $-\text{OH}$ (dari gugus karboksilat) pada residu

asam lemak. Dari hasil analisis FTIR limbah tahu padat tanpa terimmobilisasi pada silika menunjukkan bahwa komponen terbesarnya didominasi oleh protein kasar dan sedikit residu lemak kasar, sedangkan komponen karbohidrat kasar dan komponen lainnya praktis tidak nampak dalam serapan radiasi IR.

5.5.3 Analisis FTIR limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika

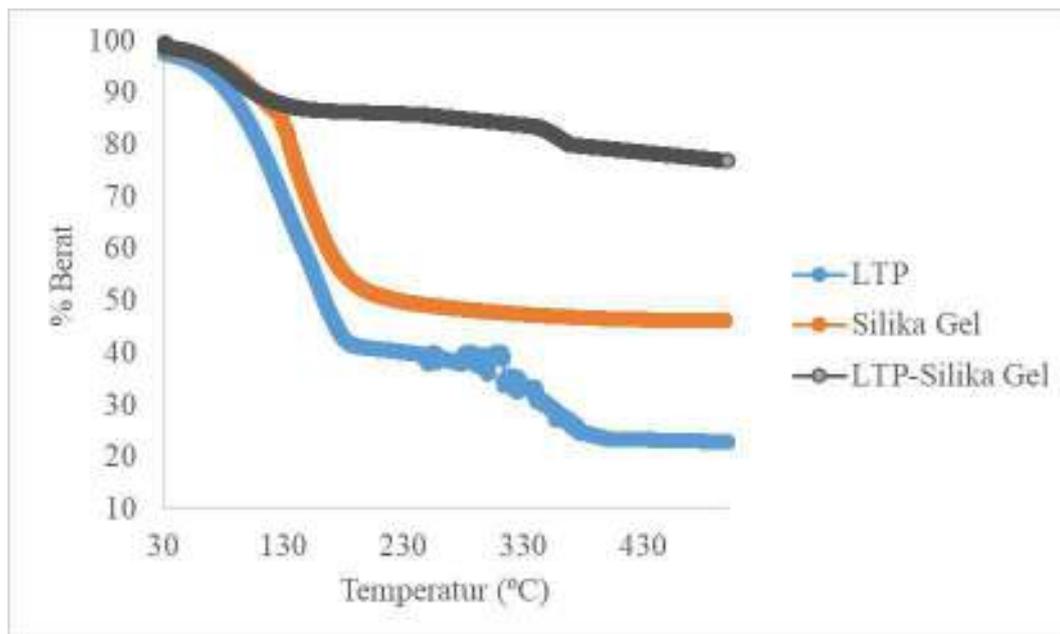
Pada daerah $470,63\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *bending* (tekuk) dari Si-O-Si, pada daerah **$1087,85\text{ cm}^{-1}$** menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari **Si-O-Si** asimetris (serapan tajam dan agak melebar) yang berikatan hidrogen dengan gugus amida dari komponen protein kasar, pada daerah **$1558,48\text{ cm}^{-1}$** (daerah **amida II**) menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N yang berpasangan kuat dengan vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H, pada daerah **$1651,07\text{ cm}^{-1}$** (daerah **amida I**) menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari C=O yang berpasangan lemah dengan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N, vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H atau vibrasi *bending* (tekuk) dari NH_3^+ (*zwitter ion*) hal ini menunjukkan bahwa ada interaksi antara komponen protein kasar dari limbah tahu padat dengan gugus aktif dalam hal ini gugus **siloksan** dan **silanol** dari partikel silika, pada daerah $2368,59\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi $\text{C}\equiv\text{C}$ dari rantai hidrokarbon residu asam lemak, pada daerah $2924,09\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,65\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi *stretching* (ulur) dari $-\text{CH}_2-$ pada rantai polipeptida atau rantai hidrokarbon dari residu asam lemak, pada daerah **$3425,58\text{ cm}^{-1}$** menunjukkan vibrasi $-\text{OH}$ dari silanol yang berikatan hidrogen dengan gugus amida dari komponen protein kasar.

Dari hasil analisis FTIR pada Gambar 5.5 (a) dan (c) terlihat bahwa terjadi pergeseran bilangan gelombang yang signifikan pada daerah **$1026,13\text{ cm}^{-1}$** dan **$3448,72\text{ cm}^{-1}$** pada silika menjadi **$1087,85\text{ cm}^{-1}$** dan **$3425,58\text{ cm}^{-1}$** dalam partikel limbah tahu padat terimmobilisasi silika, hal ini disebabkan terjadinya ikatan hidrogen antar molekul antara Amida I, Amida II, dan Amida III dari ikatan peptida dalam partikel limbah tahu padat dengan gugus siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-OH) yang ada dalam partikel silika. Pergeseran bilangan gelombang **$1026,13\text{ cm}^{-1}$** menjadi **$1087,85\text{ cm}^{-1}$** menunjukkan bahwa ikatan siloksan (Si-O-Si) menjadi **lebih kuat** dengan adanya **ikatan hidrogen antar molekul** (yang harga energi interaksinya berkisar antara 1 – 40 KJ/mol dan energi interaksi

hidrogen antar molekul berbanding terbalik dengan $-1/r^{3,8}$, 1 j = 0,24 kalori) sehingga gugus siloksan bervibrasi pada bilangan gelombang lebih besar daripada vibrasi gugus siliksan dalam silika yang tanpa berinteraksi dengan Limbah Tahu Padat. Sedangkan pergeseran bilangan gelombang **3448,72 cm⁻¹** menjadi **3425,58 cm⁻¹** menunjukkan adanya **ikatan hidrogen antar molekul** (ditunjukkan dengan adanya pelebaran spektra vibrasi), tetapi sifatnya **melemahkan** ikatan -OH gugus silanol dalam partikel limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika bila dibandingkan dengan vibrasi ikatan -OH dari gugus silanol bebas pada partikel silika itu sendiri, sehingga gugus -OH dalam silanol pada limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika bervibrasi pada bilangan gelombang yang lebih rendah. Disamping itu juga ada **interaksi dipol dengan dipol terinduksi** (yang harga energi interaksinya sekitar 2 – 9 Kj/mol, energi interaksinya sebanding dengan $-\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$ yang dikenal dengan Energi Debye, dimana μ adalah momen dipol (C.m), α adalah polarisibilitas (C².m².J⁻¹), ϵ_0 adalah permitifitas vakum (J⁻¹.C².m⁻¹)) (Israelachvili, 1993) antara gugus alkil (-CH₂-) dari rantai polipeptida dalam limbah tahu padat atau rantai hidrokarbon dari residu asam lemak kasar dengan gugus siloksan (Si-O-Si) dari silika. Juga dimungkinkan adanya **interaksi dipol dengan dipol** antara gugus aktif siloksan atau silanol dari silika dengan gugus aktif amida hanya saja tidak terlihat pada analisis FTIR. Interaksi ikatan hidrogen antar molekul dan dipol-dipol terinduksi antara partikel limbah tahu padat dengan silika secara hipotesis dapat dilihat pada gambar 3.3 pada Konsep Ilmiah dalam BAB III.

5.6 Hasil Analisis *Thermogravimetric Analyzer* (TGA)

Berikut ini adalah grafik TGA yang menyatakan hubungan antara temperatur terhadap % berat silika gel (umumnya dinamakan silika), limbah tahu padat (LTP), dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika (LTP-Silika).

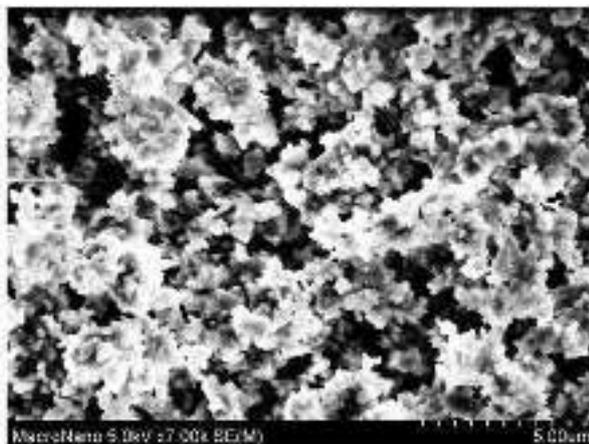


Gambar 5.6 Grafik hubungan antara temperatur terhadap % berat silika gel, limbah tahu padat, dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika

Dari grafik TGA pada Gambar 5.6 terlihat bahwa limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika memiliki ketahanan terhadap proses dekomposisi yang lebih tinggi pada rentang temperatur yang sama daripada silika dan limbah tahu padat, terutama pada daerah rentang suhu 230-330°C. Untuk grafik TGA dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika ketahanan terhadap proses penguraian tersebut menunjukkan adanya interaksi lewat ikatan hidrogen antar molekul antara gugus aktif dari limbah tahu padat dengan gugus aktif komponen protein dari limbah tahu padat, dan berjenis **eksotermik**.

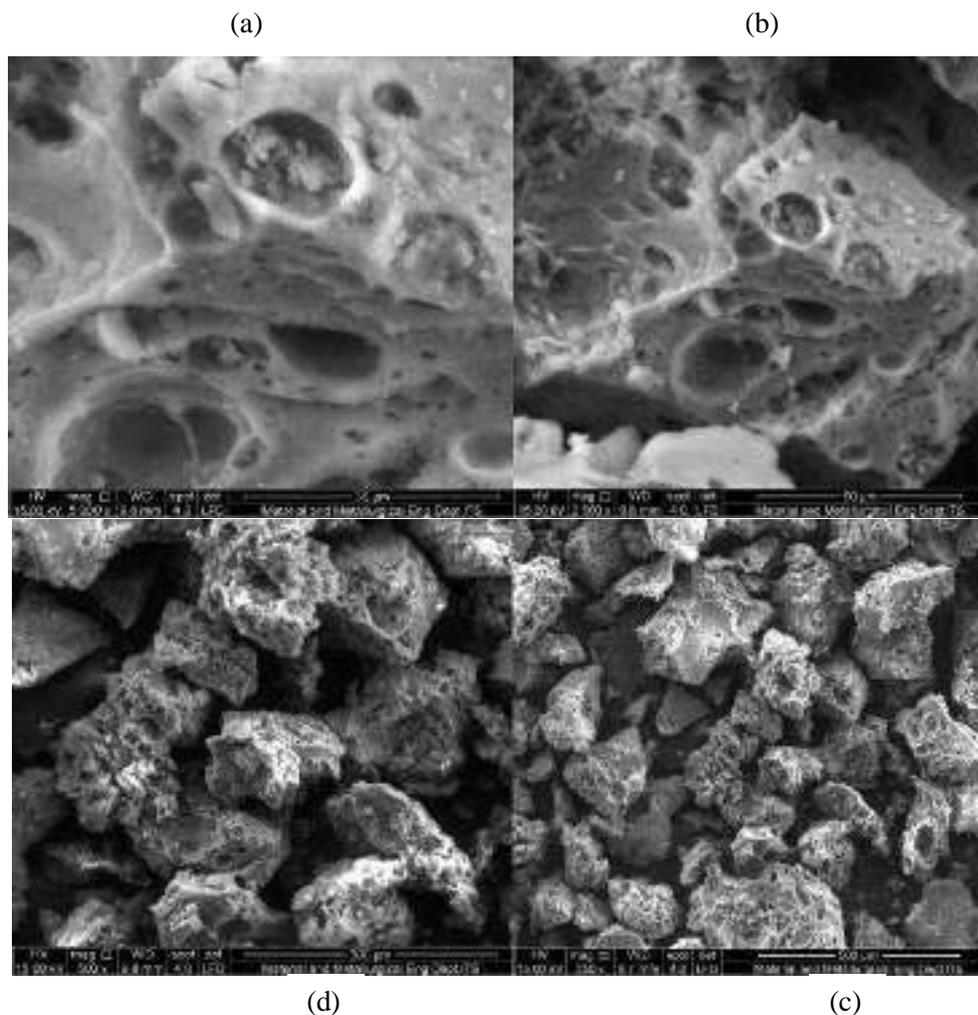
5.7 Hasil Karakterisasi Topografi Permukaan dan Kandungan Unsur dari Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika Menggunakan *Scanning Eelectron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

Hasil SEM silika gel yang dibuat dari prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat dapat dilihat pada Gambar 5.7.



Gambar 5.7 Hasil SEM silika gel yang dihasilkan dari reaksi antara Na_2SiO_3 dengan HCl pekat

Dari hasil SEM, silika gel adalah material yang berpori. Berdasarkan perhitungan dengan *software* diperoleh rentang ukuran pori antara 0,392 μm (392 nm) - 4,412 μm (4412 nm) sehingga berdasarkan ukuran pori tersebut, silika gel tergolong ke dalam material makropori dengan diameter (ϕ) > 50 nm. Sedangkan ukuran rata-rata diameter partikel silika gel antara 2,2 nm (0,0022 μm) - 2,6 nm (0,0026 μm), bila antar partikel silika gel beragregasi membentuk agregat yang lebih besar maka ukuran agregat partikelnya berkisar antara 3,04 μm sampai 4,90 μm . Adapun luas permukaan spesifik rata-rata dari silika gel berkisar antara 250 m^2/g - 700 m^2/g (Oscik, 1982) Semakin besar luas permukaan spesifik silika gel maka semakin besar pula porositasnya. Sedangkan hasil SEM dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika pada gambar dapat dilihat pada Gambar 5.8.



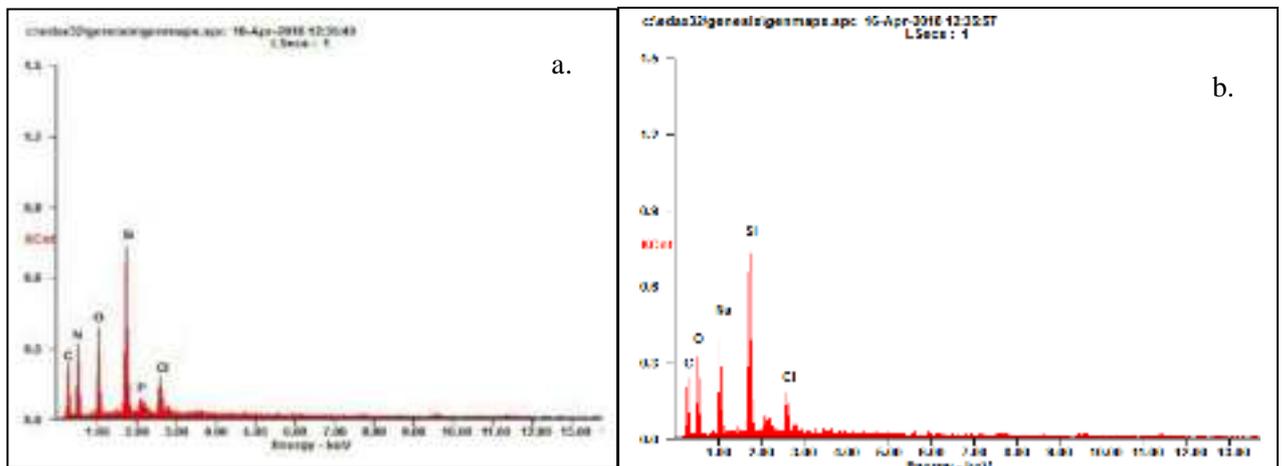
Gambar 5.8 Hasil SEM limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika (a) perbesaran 5000x (b) perbesaran 2500x (c) perbesaran 500x (d) perbesaran 250x

Dari hasil SEM terlihat bahwa adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika morfologi permukaannya mempunyai banyak rongga atau berpori. Pori yang terbentuk dihasilkan dari kumpulan agregat partikel limbah tahu padat yang berinteraksi (lewat ikatan hidrogen antarmolekul dan dipol-dipol terinduksi) dengan partikel silika, sedemikian rupa sehingga membentuk pori dengan ukuran makropori. Sedangkan pori yang berukuran **skala mesopori** (memiliki ukuran diameter pori antara 2-50 nm) dan **mikropori** (memiliki ukuran dibawah <1 nm) **tidak dapat terdeteksi** atau diamati dengan SEM (Zdravkov *et al.*, 2007). Untuk mengetahui ukuran mesopori dan mikropori dari adsorben limbah tahu padat yang terimmobilisasi pada silika secara akurat harus menggunakan prinsip adsorpsi gas nitrogen metode **BET-BJH**.

Berdasarkan perhitungan menggunakan cara “*manual*” diperoleh perkiraan kasar sebagai berikut:

1. Ukuran agregat partikel limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika antara 111,94 μm – 380,6 μm (tergolong ukuran mikropartikel).
2. Ukuran pori yang terbentuk diantara agregat partikel limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika antara 0,6122 μm – 22,436 μm (tergolong ukuran makropori).

Sedangkan analisis kandungan unsur yang ada di dalam adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika digunakan EDX yang dapat dilihat pada Gambar 5.9.



Gambar 5.9 Hasil analisis kandungan unsur dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan EDX
(a) Morfologi permukaan
(b) Penampang lintang sisi permukaan

Dari analisis EDX untuk menentukan kandungan unsur dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika didapatkan unsur Cl dan P. Unsur Cl tersebut berasal dari hasil reaksi samping pembuatan silika gel dari prekursor Na_2SiO_3 dengan HCl pekat (Gambar 5.3) yaitu berupa senyawa NaCl yang teradsorpsi dalam pori adsorben. Sedangkan unsur P dimungkinkan berasal dari garam kalsium dihidrogen fosfat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) atau garam kalsium fosfat yang terkandung dalam limbah tahu padat.

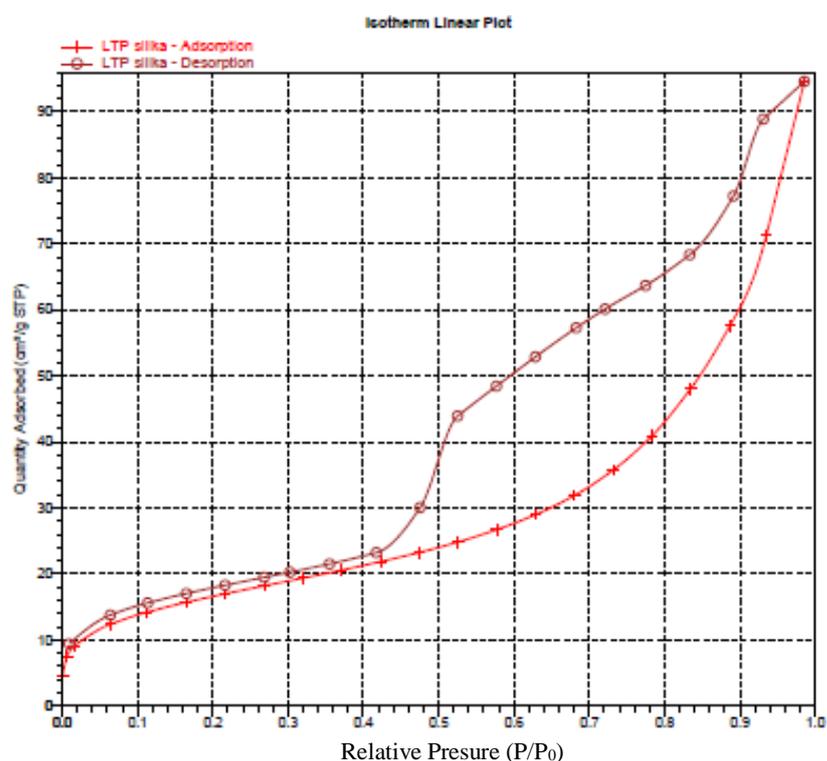
5.8 Hasil Penentuan Ukuran Partikel Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika dengan *Zetasizer Nano ZS PSA*

Berdasarkan perhitungan dengan menggunakan *software* dengan teknik hamburan diperoleh hasil distribusi ukuran partikel rata-rata limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika (perhitungan berdasarkan distribusi persentase intensitas), adalah: 713,16 nm; 255,45 nm; 225,26 nm; 204,38 nm; 295,26 nm; 58,77 nm (1 nm = 0,001 μ m). Ukuran partikel yang diperoleh dengan metode *Zetasizer Nano ZS PSA* jauh lebih kecil dari pada ukuran agregat partikel yang diperoleh tanpa menggunakan metode *Zetasizer Nano ZS PSA* (berdasarkan SEM yang ukuran partikel agregatnya antara 111,94 μ m – 380,6 μ m). Hal ini disebabkan terjadinya proses pemecahan agregat limbah tahu padat terimmobilisasi silika yang ukurannya jauh lebih besar pada saat dilarutkan dalam pelarut NaOH dan membentuk sistem emulsi. Jadi berdasarkan perhitungan dengan metode *Zetasizer Nano ZS PSA* ukuran rata-rata dari partikel limbah tahu padat yang terimmobilisasi pada silika tetap tergolong jenis mikropartikel.

5.9 Hasil karakterisasi Luas Permukaan Total, Volume Pori, dan Ukuran Pori dari Partikel Adsorben dengan BET- BJH

Dari hasil uji BET (*Brunauer Emmet Teller*) dan BJH (*Barret Joyner Halenda*) diperoleh hasil sebagai berikut: *BET Surface Area* (luas area spesifik) adalah sebesar: **60,2103 m²/g**, *BJH Desorption Cumulative volume of pores* (volume komulatif pori desorpsi BJH) *between 1,7000 nm and 300,0000 nm diameter* adalah sebesar **0,147072 cm³/g**, *BJH Desorption average pore diameter* (diameter pori rata-rata desorpsi BJH) (*4V/A*) adalah: **5,9724 nm**. Sedangkan berdasarkan perhitungan **Horvath-Kawazoe** ukuran diameter **mikropori** sebesar 0,30 nm.

Adapun grafik hubungan antara tekanan relatif gas nitrogen (P/P₀) terhadap kuantitas nitrogen yang terserap pada permukaan adsorben LTP- Silika (cm³.g⁻¹ pada STP) ditunjukkan pada Gambar 5.10.



Gambar 5.10 Grafik hubungan antara tekanan relatif gas nitrogen (P/P_0) terhadap kuantitas nitrogen yang terserap pada permukaan adsorben LTP-Silika ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pada STP) pada adsorpsi isoteremis.

Dari Gambar 5.10 terlihat bahwa mulai pada $P/P_0 \approx 0,3 - 1,0$ terjadi peningkatan adsorpsi gas nitrogen yang sangat drastis dan dikenal dengan istilah *histerisis loop* yang menyatakan ciri khas diameter **mesopori**.

Berdasarkan perhitungan BJH ukuran diameter pori rata-rata dari partikel limbah tahu padat dan terimmobilisasi silika tergolong dalam jenis **mesopori (2 – 50 nm)**, sedangkan berdasarkan **Horvath-Kawazoe** ukuran untuk diameter **mikropori (< 1 nm)** sebesar **0.300 nm**. Luas area dari limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika berdasarkan perhitungan BET memang jauh lebih kecil daripada luas area permukaan rata-rata dari partikel silika yang harganya antara $250 \text{ m}^2/\text{g}$ - $700 \text{ m}^2/\text{g}$, tetapi silika memiliki kelemahan dikarenakan rendahnya aktivitas adsorpsinya terhadap ion logam berat, hal ini dikarenakan rendahnya kemampuan atom oksigen (dalam gugus silanol dan siloksan) sebagai donor pasangan elektron bebas yang berakibat lemahnya ikatan ion logam pada permukaan silika.

Rendahnya kemampuan atom oksigen (dalam gugus silanol dan siloksan)

sebagai donor pasangan elektron bebas merupakan konsekuensi atom oksigen yang terikat secara langsung pada atom Si dalam struktur silika (dimungkinkannya terjadi ikatan rangkap parsial antara O dan Si melalui ikatan π d-p), sehingga kerapatan elektron pada atom O menjadi lebih kecil, akibatnya dapat melemahkan ikatan antara atom O dengan ion logam berat tersebut (Buhani., *et al*, 2010).

Disamping itu, karakter ikatan ionik antara atom O dengan logam berat sifatnya lebih besar sehingga tidak stabil dalam pelarut polar yang memiliki tetapan dielektrikum tinggi contohnya seperti pelarut air. Oleh karena itu, kemampuan adsorpsi silika terhadap ion logam berat cukup rendah. Walaupun luas area permukaan limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika lebih kecil daripada silika, namun diharapkan kemampuan efektivitas adsorpsinya terhadap ion logam berat jauh lebih besar daripada silika itu sendiri.

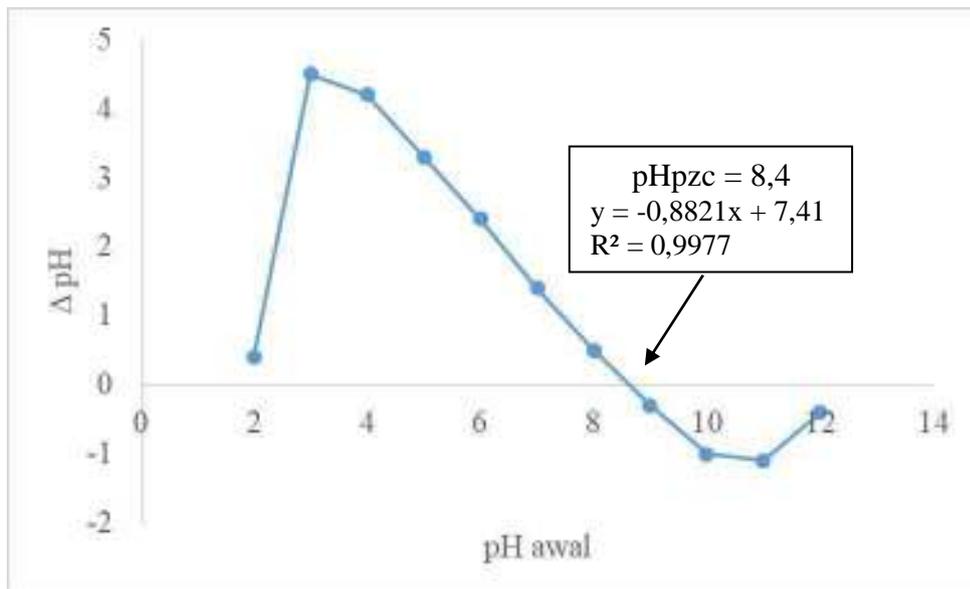
Hal ini dikarenakan dalam limbah tahu padat terdapat komponen protein kasar yang memiliki gugus aktif amida I, II, III yang mengandung atom N, sehingga dapat berinteraksi lebih kuat dengan ion logam berat, disebabkan karakter kovalen ikatan antara atom N dengan ion logam berat lebih besar sehingga lebih stabil dalam pelarut polar, diharapkan bila limbah tahu padat diimmobilisasikan pada permukaan silika akan memperbesar kemampuan adsorpsinya terhadap ion logam berat, disamping partikel silika sendiri juga memiliki kemampuan adsorpsi terhadap ion logam berat walaupun cukup lemah.

5.10 Hasil Penentuan pH *Zero Charge Potential* (pH *pcz*) dari Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi Silika

Hasil penentuan pH_{pcz} dapat dilihat dari grafik hubungan antara pH awal dan Δ pH pada Tabel 5.7 dan Gambar 5.11.

Tabel 5.7 Harga pengukuran pH_{awal} dan pH_{akhir} untuk penentuan pH_{pcz} adsorben LTP-Silika

pH _{awal}	pH _{akhir}	Δ pH
2,0	2,4	0,4
3,0	7,5	4,5
4,0	8,2	4,2
5,0	8,3	3,3
6,0	8,4	2,4
7,0	8,4	1,4
8,0	8,5	0,5
9,0	8,7	-0,3
10,0	9,0	-1,0
11,0	9,9	-1,1
12,0	11,6	-0,4

**Gambar 5.11** Hubungan antara pH awal dan Δ pH untuk penentuan pH_{pcz} dari adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika

Dari Gambar 5.11, diperoleh harga pH_{pcz} = 8,4 (yang harga pH awal dan pH akhirnya sama) artinya pada pH 8,4 permukaan adsorben memiliki muatan netral, di bawah pH_{pcz} permukaan adsorben cenderung bermuatan positif sedangkan di atas pH_{pcz} permukaan adsorben cenderung bermuatan negatif.

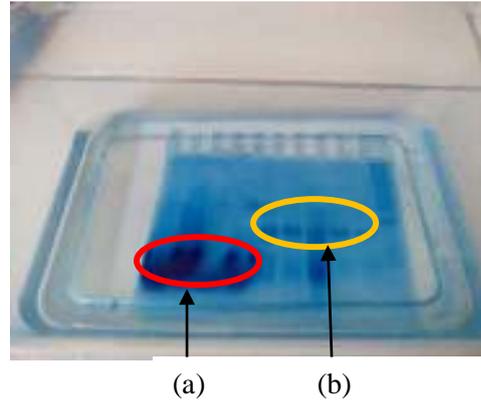
Seharusnya adsorpsi ion logam lebih menguntungkan bila dilakukan pada pH di atas pH_{pcz} , tetapi untuk adsorpsi ion logam berat terkendala oleh reaksi pengendapan ion logam berat tersebut menjadi hidroksidanya bila dilakukan pada pH di atas pH_{pcz} tersebut (karena harga K_{sp} dari $Pb(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, dan $Ni(OH)_2$ masing-masing sebesar $1,4 \times 10^{-20}$, $1,1 \times 10^{-14}$, dan 6×10^{-18} pada $25^\circ C$).

5.11 Hasil Uji Populasi Bakteri pada Limbah Tahu Padat dan Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika

Dari hasil uji populasi bakteri terhadap limbah tahu padat dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika, diperoleh: $5,7 \times 10^5$ CFU/g berdasarkan metode TPC (*Total Plate Count*) untuk limbah tahu padat sedangkan untuk limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika sebesar $4,0 \times 10^3$ CFU/g. Dari hasil uji populasi bakteri tersebut limbah tahu padat lebih mudah (rentan) terkontaminasi oleh bakteri dan jamur bila dibandingkan dengan limbah tahu padat yang terimmobilisasi pada silika (Alkamo, 2001).

5.12 Hasil Uji Elektroforesis Protein Kasar dengan SDS-PAGE

SDS-PAGE atau Elektroforesis gel poliakrilamida- Sodium Dodesil Sulfat adalah teknik elektroforesis yang menggunakan gel poliakrilamida untuk memisahkan komponen-komponen protein yang bermuatan berdasarkan berat molekulnya. SDS akan menghambat interaksi hidrofobik dan merusak ikatan hydrogen membuat protein menjadi terdenaturasi sehingga berbentuk struktur primer (memanjang). Hasil uji SDS-PAGE dapat dilihat pada Gambar 5.12.



Gambar 5.12 Uji SDS-PAGE secara kualitatif

- (a.) Limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika
- (b.) Limbah tahu padat

Pada elektroforesis SDS-PAGE protein akan tertarik ke bawah oleh arus listrik. Komponen protein kasar yang memiliki berat molekul paling kecil bergerak cepat sehingga tertarik sampai bagian bawah gel, sedangkan komponen protein kasar yang memiliki berat molekul tinggi akan berada pada bagian atas gel. Sehingga akan terbentuk pola pita-pita yang mewakili fragmen-fragmen dari protein kasar. Berat molekul fragmen protein kasar yang paling atas adalah yang lebih besar dan semakin ke bawah semakin kecil. Untuk melihat fragmen-fragmen protein kasar pada gel digunakan pewarna gel yaitu *Coomassive blue gel destain*. Terlihat dari hasil uji SDS-PAGE limbah tahu padat terimmobilisasi pada permukaan silika memiliki konsentrasi protein kasar relatif ditunjukkan dengan warna biru yang lebih pekat dari pada tanpa immobilisasi. Ini juga dapat digunakan untuk membuktikan bahwa komponen protein kasar dari limbah tahu padat lebih mudah terdegradasi oleh bakteri.

5.13 Hasil Penentuan Waktu Kontak Optimum Rata-Rata Adsorpsi Ion Logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}

% ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang teradsorpsi (atau % penyisihan) berdasarkan waktu kontak dapat dilihat pada Tabel 5.8 dan grafik % ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang teradsorpsi (atau % penyisihan) berdasarkan waktu kontak adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 5.13.

Tabel 5.8 % penyisihan ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berdasarkan waktu kontak adsorpsi

(a)

Waktu kontak (menit)	% penyisihan untuk ion Pb^{2+}					
	A	B	C	D	E	F
10	17.67	18.08	23.85	14.35	12.52	6.03
20	23.69	36.96	52.66	38.89	39.92	16.31
40	46.79	51.85	64.18	56.84	58.48	34.16
60	57.83	62.04	72.89	64.7	60.83	53.52
80	63.86	70.93	80.46	73.57	73.53	64.49
100	65.86	71.93	84.42	81.26	78.54	69.95
120	67.67	73.03	85.82	81.9	78.69	70.05
140	68.27	73.23	85.97	81.93	78.72	70.09
160	68.67	73.33	85.92	81.87	78.67	70.05
180	68.27	73.23	85.97	81.93	78.69	70.07

Dengan konsentrasi awal: A= 4,98 ppm, B= 10,01 ppm, C= 19,96 ppm, D= 29,89 ppm, E= 40,08 ppm, dan F=49,59 ppm, pHawal = 5,7 dan pHakhir = 5,8, replikasi dua kali

(b)

Waktu kontak (menit)	% penyisihan untuk ion Cd^{2+}					
	A	B	C	D	E	F
10	40.97	57.91	52.04	60.16	45.39	47.54
20	71.64	77.28	72.75	71.95	70.2	56.96
40	72.48	79.31	84.13	80.28	73.88	65.02
60	74.37	88.03	86.35	83.55	76.43	70.24
80	86.97	90.87	88.72	84.01	77.05	72.45
100	89.92	91.78	89.22	86.4	79.01	73.84
120	91.81	93.61	90.83	88.07	81.94	74.08
140	92.02	93.71	90.93	88.14	81.89	74.16
160	92.86	93.2	90.63	88.11	81.92	74.12
180	92.44	93.41	90.73	88.01	81.87	74.04

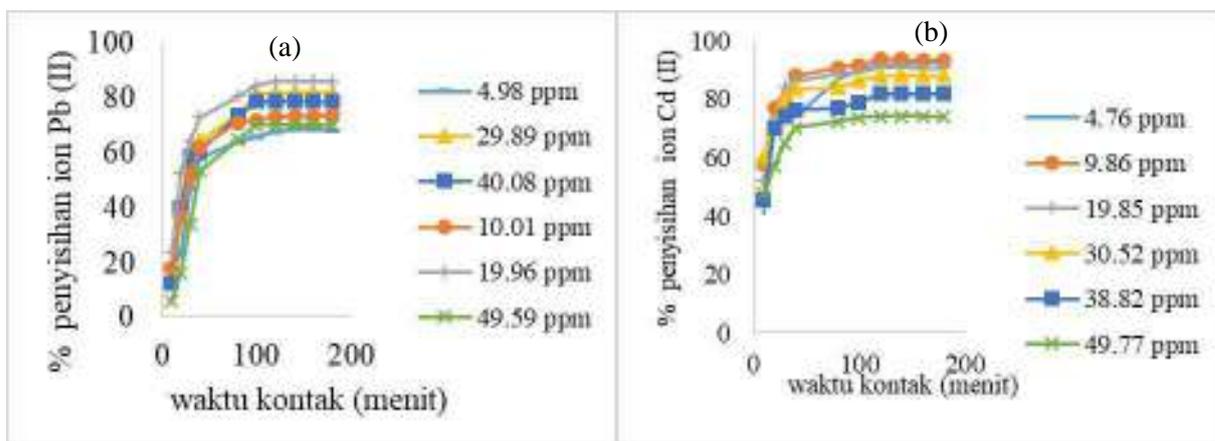
Dengan konsentrasi awal: A= 4,76 ppm, B= 9,86 ppm, C= 19,85 ppm, D= 30,52 ppm, E= 38,82 ppm, dan F=49,77 ppm, pHawal = 6,0 dan pHakhir =6,4, replikasi dua kali

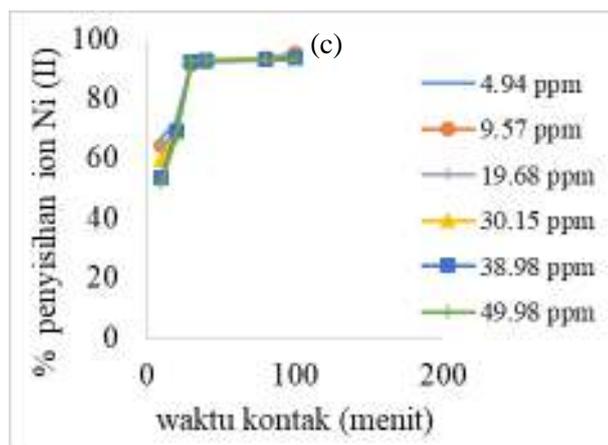
(c)

Waktu kontak (menit)	% penyisihan untuk ion Ni ²⁺					
	A	B	C	D	E	F
10	67.21	64.26	63.67	59.54	53.54	51.7
20	72.47	68.76	69.46	69.32	68.91	66.9
40	91.5	91.54	92.07	92.11	92.41	92.5
60	92.91	92.48	92.48	92.87	92.69	92.8
80	93.52	93.52	93.19	93.3	93.02	92.9
100	95.55	95.3	95.02	94.03	93.82	93.16
120	96.76	95.61	95.27	94.73	94.92	95.04
140	96.96	95.72	95.33	94.83	94.97	95.08
160	97.17	95.19	95.33	94.76	94.95	95.06
180	96.36	95.4	95.17	94.79	95.02	95.12

Dengan konsentrasi awal: A= 4,94 ppm, B= 9,57 ppm, C= 19,68 ppm, D= 30,15 ppm, E= 38,98 ppm, dan F= 49,98 ppm, pHawal = 6,0 dan pHakhir = 6,3, replikasi dua kali.

Keterangan: massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g, volume ketiga ion logam = 50 mL, kecepatan pengadukan = 120 rpm, temperatur adsorpsi = 27°C.





Gambar 5.13 Grafik hubungan antara waktu kontak adsorpsi terhadap % ion logam yang terserap (atau yang tersisihkan) dengan sistem *batch* pada suhu 27°C volume larutan ion logam masing-masing 50 mL, dan massa adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika sebesar 0,5 gram (a) untuk ion Pb^{2+} (pH=5,7), (b) untuk ion Cd^{2+} (pH=6,0), dan (c) untuk ion Ni^{2+} (pH=6,0 dengan kecepatan pengadukan 120 rpm).

Dari tabel dan grafik hubungan antara waktu kontak terhadap % ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang terserap diperoleh waktu kontak optimum rata-rata sebesar 120 menit. Pada saat waktu kontak ≥ 120 menit proses adsorpsi berada dalam keadaan kesetimbangan atau penjumlahan. Dari hasil penentuan waktu kontak optimum terlihat bahwa % penyisihan ion logam berat mempunyai urutan dari yang terbesar hingga yang terkecil adalah sebagai berikut: $\%Ni^{2+} > \%Cd^{2+} > \%Pb^{2+}$ pada suhu 27°C. Hal ini dikarenakan jari-jari ion Ni^{2+} paling kecil diantara ketiga ion logam tersebut ($r Ni^{2+} = 0,69-0,72$ (A), $r Cd^{2+} = 0,97-1,03$ (A), dan $r Pb^{2+} = 1,19$ (A), $1(A) = 10^{-10}$ m), sehingga **mobilitas** dan **koefisien difusi** ion Ni^{2+} memiliki harga yang paling besar oleh karena itu ion Ni^{2+} memiliki % penyisihan yang terbesar.

Penjelasan secara umum **mekanisme adsorpsi** ion logam berat oleh adsorben biomass diadopsi dari mekanisme katalis heterogen yang berlangsung dalam fase larutan, yang dikenal dengan mekanisme Rideal-Eley-Langmuir-Hinshelwood (Wilkinson, 1980; Levine, 1995) yang terdiri dari lima tahapan sebagai berikut: **tahap 1 proses** difusi atau transfer massa ion logam berat dari fase *bulk* yang mempunyai konsentrasi yang lebih besar menuju ke permukaan adsorben yang umumnya berlangsung cepat atau kadangkala juga berlangsung

lambat. **Tahap 2** terjadi proses *chemisorption* atau *physical sorption* dari ion-ion logam berat pada permukaan adsorben, tahap ini umumnya berlangsung cepat. **Tahap 3** terjadi reaksi atau interaksi kimia antara ion logam berat dengan gugus-gugus aktif yang mengandung atom-atom donor pasangan atom bebas dari komponen adsorben. Tahap ini umumnya berlangsung lambat daripada tahap lainnya. **Tahap 4** desorpsi adsorbat ion logam berat yang terikat pada gugus aktif dari adsorben (bila jenis adsorpsinya adalah *physical sorption*), tahap ini berlangsung cepat. **Tahap 5** difusi adsorbat ion logam berat ke dalam fasa *bulk* larutan adsorbat, tahap ini umumnya berlangsung cepat.

Secara matematis proses difusi dirumuskan dengan hukum Fick I dan Fick II, sebagai berikut:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_j \cdot A \cdot \left(\frac{dC_j}{dx} \right) \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \cdot \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right) \quad (5.5)$$

Keterangan:

$\frac{dn_j}{dt}$: laju aliran total komponen adsorbat j yang dinyatakan dalam mol/s

D_j : koefisien difusi komponen adsorbat j (m^2s^{-1} atau cm^2s^{-1})

A : luas area bidang (permukaan planar) larutan *bulk* dari adsorbat (m^2s^{-1} atau cm^2s^{-1})

$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t}$: gradien konsentrasi komponen adsorbat j pada sumbu koordinat x yang menyatakan berkurangnya konsentrasi komponen adsorbat j dari fasa *bulk* seiring dengan pergerakannya sepanjang koordinat x menuju permukaan adsorben.

Pergerakan molekul-molekul adsorbat ion logam berat berlangsung secara acak atau *random* pada proses difusi tersebut. Seberapa jauh lintasan atau jarak yang ditempuh oleh adsorbat ion logam berat yang bergerak secara *random* dalam kurun waktu t dapat diperkirakan dengan menggunakan persamaan Einstein-Smuluchowski yang dirumuskan sebagai berikut (Levine, 1995):

$$(\Delta X_{rms}) = \sqrt{2D_j \cdot t} \quad (5.6)$$

Keterangan:

ΔX_{rms} : akar kuadrat rata-rata perpindahan total (*rot-mean-square net displacement*) dari adsorbat ion logam berat dalam arah sumbu x dalam waktu t

t : waktu berlangsungnya difusi

Sedangkan harga D_j dapat diperkirakan dengan menggunakan persamaan Stokes-Einstein yang dirumuskan sebagai berikut:

$$D_j^\infty = \frac{kT}{6\pi\eta_s r_j} \quad (5.7a), \text{ bila } r_j > r_s$$

$$D_j^\infty = \frac{kT}{4\pi\eta_s r_j} \quad (5.7b), \text{ bila } r_j \sim r_s$$

$$D_j^\infty = \frac{kT}{2\pi\eta_s r_j} \quad (5.7c), \text{ bila } r_j < r_s$$

Keterangan :

D_j^∞ : Koefisien difusi adsorbat j pada konsentrasi larutan yang sangat encer (pengenceran tak hingga)

k : tetapan Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ joule.K⁻¹ atau $1,38 \times 10^{-16}$ erg.K⁻¹)

T : suhu mutlak (K)

η_s : viskositas pelarut (dyne.cm⁻².s atau N.m⁻².s), untuk $\eta_{air} = 0,0089$ dyne.cm⁻².s atau $8,9 \times 10^{-4}$ N.m⁻².s pada 25°C, 1 atm.

r_j : jari-jari adsorbat j (Å)

r_s : jari-jari pelarut (Å)

Maka berdasarkan persamaan 5.7c dengan asumsi jari-jari pelarut (dalam hal ini air) lebih besar daripada jari-jari adsorbat ion logam berat, dapat diperkirakan harga koefisien difusi dari ketiga jenis ion logam berat yaitu Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ yang harganya berturut-turut: $6,2245 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹, $7,6362 \times 10^{-5}$ cm².s⁻¹, dan $1,0288 \times 10^{-4}$ cm².s⁻¹, pada suhu 27°C, 1 atm (diasumsikan sama pada

suhu 25°C, 1 atm).

Jadi diantara ketiga jenis ion logam berat tersebut, ion Ni^{2+} yang paling mudah mengalami fenomena difusi dalam mekanisme adsorpsi ion logam berat oleh adsorben LTP-Silika. Hal ini diperkuat dengan perhitungan akar kuadrat rata-rata perpindahan total (ΔX_{rms}) yang ditempuh oleh ketiga ion logam berat tersebut. Misal pada waktu kontak optimum selama 120 menit (7200 detik) diperoleh harga sebagai berikut: untuk ion $\text{Pb}^{2+} = 0,947$ cm, untuk ion $\text{Cd}^{2+} = 1,049$ cm, dan untuk ion $\text{Ni}^{2+} = 1,217$ cm, pada suhu 27°C, 1 atm. Disamping itu ion logam berat yang memiliki jari-jari ion yang lebih kecil memiliki mobilitas ionik yang lebih besar dari pada ion logam berat dengan jari-jari ion lebih besar. Perhitungan perkiraan harga **mobilitas** ionik logam berat pada konsentrasi yang encer dirumuskan sebagai berikut (Levine, 1995):

$$U_j^\infty = \frac{|z_j|e}{6\pi\eta_s r_j} \quad (5.8)$$

Keterangan:

U_j^∞ : mobilitas ionik adsorbat j pada konsentrasi yang sangat encer ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{volt}^{-1}$)
 $|z_j|$: muatan ion logam berat
 e : muatan elementer elektrostatis ion logam berat ($1,609 \times 10^{-19}$ C/ion)

Persamaan 5.8 berlaku bila diasumsikan ion-ion logam berat tersolvasi dengan molekul pelarutnya dan bentuk geometris ion logam berat tersebut adalah *sphere*. Dari persamaan 5.8 dapat disimpulkan bahwa mobilitas ionik ion logam berat selain ditentukan oleh harga jari-jari ion logam berat tersebut juga ditentukan oleh viskositas pelarut. Pada umumnya viskositas pelarut dipengaruhi oleh temperatur bila temperatur dinaikkan maka harga viskositas pelarut makin menurun sebagai akibatnya mobilitas ionik mengalami peningkatan.

Bila konsentrasi ion logam berat makin besar dan ukuran ion juga makin besar maka mobilitas ionik makin berkurang, hal ini disebabkan adanya fenomena *electrophoretic effect* yang timbul karena adanya gaya *viscous* dan efek gesekan yang makin besar antara molekul solven dengan molekul solven yang menyelubungi ion logam tersebut sehingga menghambat kecepatan gerak dari ion-ion logam berat tersebut, akibatnya daya serap adsorben terhadap ion logam berat

makin berkurang bila konsentrasi ion logam berat tersebut makin besar.

Fenomena difusi ion logam berat dalam mekanisme adsorpsi umumnya dan dua jenis, yaitu difusi **eksternal dan difusi intrapartikel** (Itodo *et al.*, 2009a. Shirhari *et al.*, 2005). Difusi eksternal adalah transport massa adsorbat dari fasa *bulk* dari larutan adsorbat menuju fasa padat dari adsorben, adsorbat ion logam berat harus melewati atau menembus lapisan (*film*) pembatas yang terbentuk pada bidang antar fasa permukaan larutan adsorbat dengan adsorben atau yang dikenal juga sebagai difusi lapisan eksternal.

Lapisan (*film*) yang terbentuk diantara *interphase* permukaan adsorben dan adsorbat memiliki ketebalan tertentu, semakin tebal pelapisan pembatas semakin sulit untuk adsorbat ion logam berat menembus lapisan tersebut. Sedangkan difusi intrapartikel yang dikemukakan oleh Weber dan Morris (1963) prinsipnya hampir sama dengan difusi eksternal, hanya saja dalam hal ini adsorbat ion logam berat memiliki kemampuan menembus atau melewati pori-pori (dalam hal ini mikropori) dari partikel adsorben. Difusi intrapartikel dianggap sebagai tahap laju pembatas (*rate limiting step*) pada proses adsorpsi bila lapisan (*film*) pembatas antara bidang antar fasa adsorbat/adsorben sangat tipis atau mungkin tidak ada, sehingga memungkinkan adsorbat ion logam berat berdifusi dengan cara melalui atau menerobos pori-pori yang ada pada partikel adsorben sedemikian rupa sehingga adsorbat ion logam berat dapat berinteraksi atau berikatan dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas yang berasal dari gugus-gugus aktif adsorben yang memiliki selektifitas tinggi terhadap adsorbat ion logam berat tersebut. Persamaan yang umum digunakan untuk model difusi intrapartikel adalah sebagai berikut :

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C_i \quad (5.9)$$

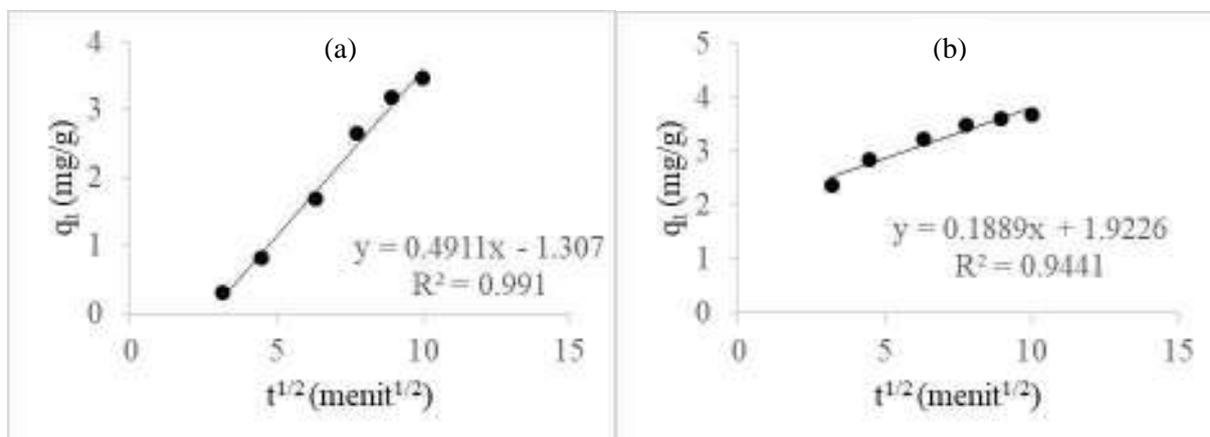
Keterangan :

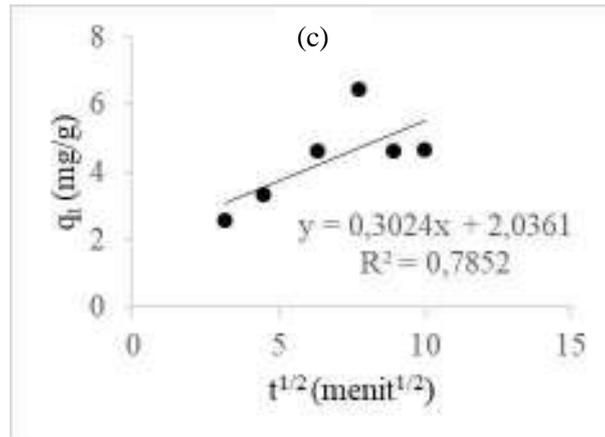
- q_t : massa adsorbat yang teradsorpsi setiap saat t tiap satuan massa adsorben ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
 k_{id} : tetapan laju difusi intrapartikel ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{menit}^{-1/2}$)
 t : waktu kontak pada saat proses adsorpsi (menit)
 C_i : tetapan yang menyatakan ketebalan lapisan pembatas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Itodo *et al.*,

2009 ; Shrihari *et al*,2005)

Proses adsorpsi dengan mekanisme difusi intrapartikel diasumsikan **sebagai tahap pembatas laju adsorpsi** bila grafik yang menyatakan hubungan antara $t^{1/2}$ dengan Q_t adalah merupakan garis linier dengan harga R^2 (koefisien korelasi regresi) sama dengan 1 dan harus melewati daerah asal (koordinat (0,0)). Hal ini berarti harga C_i harus amat sangat kecil atau $C_i = 0$.

Bila tidak melewati daerah asal, walaupun grafiknya berpola linier berarti ada nilai *intercept* sebesar $C_i \neq 0$. Hal ini berarti difusi intrapartikel bukan satu-satunya sebagai tahap pembatas laju adsorpsi, jadi ada beberapa proses atau mekanisme lainnya yang harus ikut terlibat atau diperhitungkan bersama-sama dengan difusi intrapartikel tersebut pada umumnya proses adsorpsi lebih dominan akibat adanya fenomena difusi lapisan (*film diffusion*). Berikut ini hasil grafik hubungan antara $t^{1/2}$ dengan q_t untuk adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} diambil contoh dengan kadar masing-masing mendekati 50 ppm yang dapat dilihat pada Gambar 5.14.





Gambar 5.14 Hubungan antara $t^{1/2}$ dengan q_t berdasarkan laju difusi intrapartikel menurut Weber dan Morris untuk (a) adsorpsi ion Pb^{2+} (kadar awal 49,59 ppm), (b) ion Cd^{2+} (kadar awal 49,77 ppm), dan (c) Ni^{2+} (kadar awal 49,98 ppm).

Dari Gambar 5.14 terlihat bahwa grafik hubungan $t^{1/2}$ dengan q_t untuk ketiga ion logam berat tidak melewati daerah asal (koordinat (0,0)), dengan memiliki harga *intercept* (harga C_i) $\neq 0$, hal ini berarti bahwa ada mekanisme lain yang ikut terlibat bersama-sama dengan laju difusi intrapartikel. Secara umum grafik hubungan $t^{1/2}$ dengan q_t menjelaskan tiga tahapan sebagai berikut:

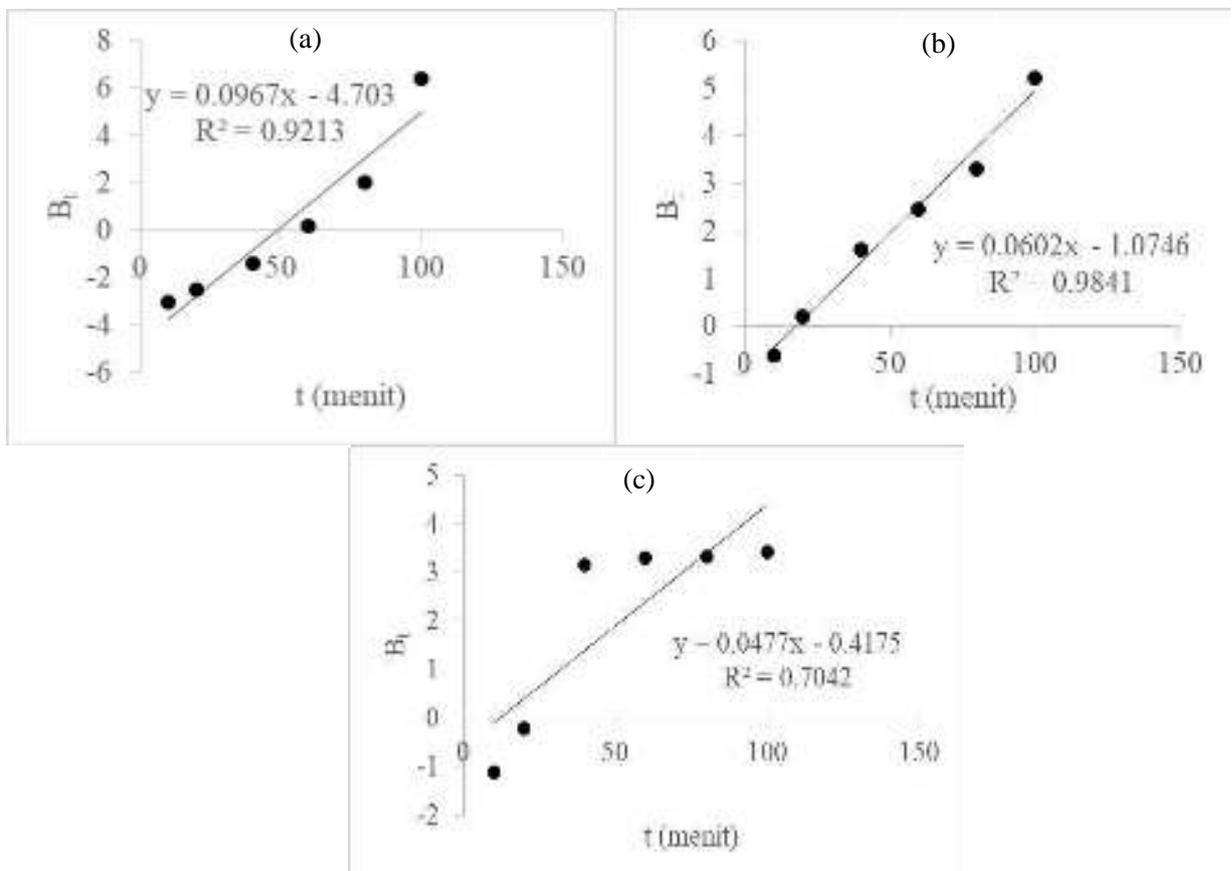
Tahap 1 : pada daerah yang linier, persamaan linier tidak melewati daerah asal (0,0), hal ini berarti ada **difusi lapisan eksternal** yang ikut terlibat bersama-sama dengan difusi intrapartikel.

Tahap 2 : pada menit awal hingga menengah ($t^{1/2}$: 3,17-8,94 untuk Pb^{2+} dan Cd^{2+} , $t^{1/2}$: 3,17-4,47 untuk Ni^{2+}) terjadi adsorpsi ion logam berat yang kecepatannya memiliki urutan sebagai berikut : $Ni^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+}$ Hal ini berarti terjadinya proses difusi yang tidak berurutan dari adsorbat ion logam berat tersebut masuk atau menerobos ke dalam pori-pori adsorben.

Tahap 3 : pada menit-menit akhir adsorpsi ($t^{1/2}$: 10-10,95 untuk ion Pb^{2+} , $t^{1/2}$: 8,94-10 untuk ion Cd^{2+} , dan $t^{1/2}$: 6,325-10 untuk ion Ni^{2+}) praktis nilai q_t hampir konstan. Hal ini menunjukkan bahwa volume pori dari adsorben telah jenuh atau telah dipenuhi oleh adsorbat ion logam berat sehingga tercapai kondisi kesetimbangan. Secara umum laju adsorpsi suatu adsorbat dengan model mekanisme difusi intrapartikel terjadi dikarenakan adanya **faktor selektifitas**

(faktor kesukaan) dari gugus-gugus atom pendonor elektron bebas dari gugus-gugus aktif partikel adsorben untuk mengikat atau berinteraksi ion-ion logam tersebut.

Untuk memastikan apakah mekanisme adsorpsi adalah tergolong *particle-diffusion controlled* yaitu mekanisme transport massa adsorbat ion logam berat melewati bidang antar muka atau bidang antar fase adsorbat-adsorben yang selanjutnya menembus atau menerobos pori-pori adsorben dapat digunakan metode spesifik yang dikenal dengan **metode Boyd** (persamaan 2.27-2.29). Grafik hubungan antara t terhadap B_t dari adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan kadar awal mendekati 50 ppm pada $27^{\circ}C$ dapat dilihat pada Gambar 5.15.



Gambar 5.15 Grafik hubungan antara t terhadap B_t untuk ion (a) Pb^{2+} (kadar awal 49,59 ppm), (b) Cd^{2+} (kadar awal 49,77 ppm), dan Ni^{2+} (kadar awal 49,98 ppm)

Berdasarkan grafik hubungan antara t terhadap B_t dapat dipastikan bahwa mekanisme adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$ adalah

tergolong *particle-diffusion controlled* dikarenakan grafik tersebut tidak melewati daerah asal (koordinat 0,0). Untuk memastikan kemampuan kinerja adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dalam menyisihkan ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} perlu dibandingkan dengan kemampuan penyisihan ketiga ion logam berat tersebut oleh adsorben silika dan limbah tahu padat secara terpisah. Adapun perbandingan hasil % penyisihan ketiga ion logam berat tersebut oleh ketiga jenis adsorben yaitu silika, limbah tahu padat, dan limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dapat dilihat pada Tabel 5.9.

Tabel 5.9 Perbandingan hasil % penyisihan ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh ketiga jenis adsorben

Jenis Adsorben	% penyisihan		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
Silika	37,81	30,61	35,21
Limbah Tahu Padat	67,01	68,04	82,01
Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika	70,05	74,08	95,04

Keterangan :

Volume masing-masing ketiga ion logam limbah sintetik = 50 mL

Massa masing-masing jenis adsorben = 0,5 g

Waktu kontak = 120 menit

Konsentrasi awal Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah sintetik berturut-turut: 49,59 ppm, 49,77 ppm, dan 49,98 ppm

Kecepatan pengadukan = 120 rpm

pH larutan ion Pb^{2+} = 5,7; pH larutan ion Cd^{2+} dan Ni^{2+} = 6,0

Terlihat dari Tabel 5.9 bila adsorben limbah tahu padat diimmobilisasikan pada silika maka % penyisihan terhadap masing-masing ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} meningkat dari pada sebelum adsorben limbah tahu padat diimmobilisasikan pada permukaan silika, hal ini dikarenakan baik dalam limbah tahu padat maupun dalam silika terdapat gugus-gugus aktif yang memiliki atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O) yang mempunyai kemampuan berinteraksi dengan ketiga ion logam berat tersebut.

5.14 Hasil Penentuan Model dan Kinetika Adsorpsi

Hasil analisis **model adsorpsi** dari ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dapat dilihat pada Tabel 5.10, Tabel 5.11, dan Tabel 5.12.

Tabel 5.10 Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Pb^{2+} sistem *batch* pada $27^{\circ}C$, $pH=5,7$, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.

Konsentrasi larutan Pb^{2+} awal (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)
A= 4,98	1,61	0,337	4,7774
B= 10,01	2,70	0,731	3,6936
C= 19,96	2,83	1,713	1,6521
D=29,89	5,41	2,448	2,2100
E=40,08	8,54	3,154	2,7077
F=49,59	14,85	3,474	4,2746

Tabel 5.11 Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Cd^{2+} sistem *batch* pada $27^{\circ}C$, $pH=6,0$, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.

Konsentrasi larutan Cd^{2+} awal (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)
A= 4,76	0,39	0,437	0,892
B=9,86	0,63	0,923	0,683
C=19,85	1,82	1,803	1,010
D=30,52	3,64	2,688	1,354
E=38,82	7,01	3,181	2,204
F=49,77	12,90	3,687	3,499

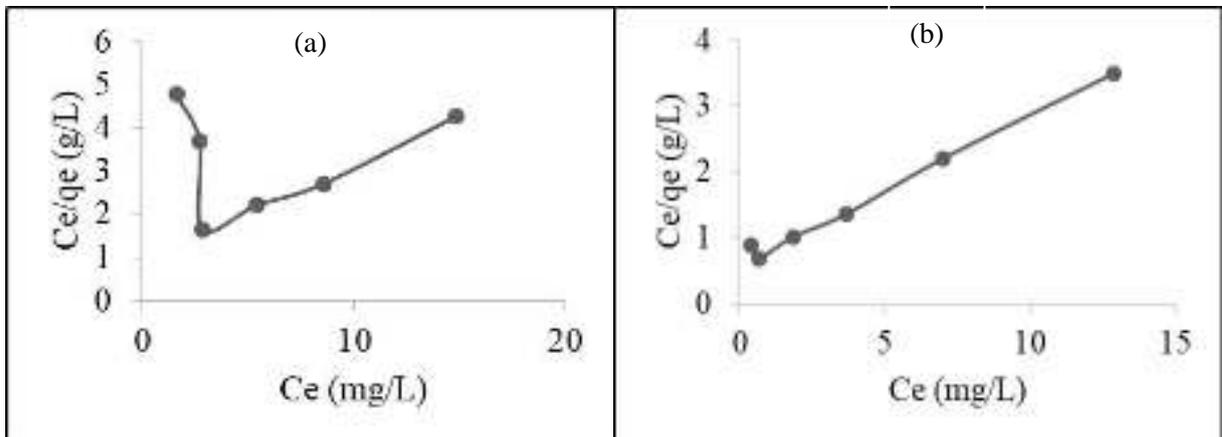
Tabel 5.12 Analisis model adsorpsi metode Langmuir, BiLangmuir, dan Freundlich untuk adsorpsi ion Ni^{2+} sistem *batch* pada 27°C , $\text{pH}=6,0$, waktu kontak 120 menit, dan massa adsorben 0,5 g.

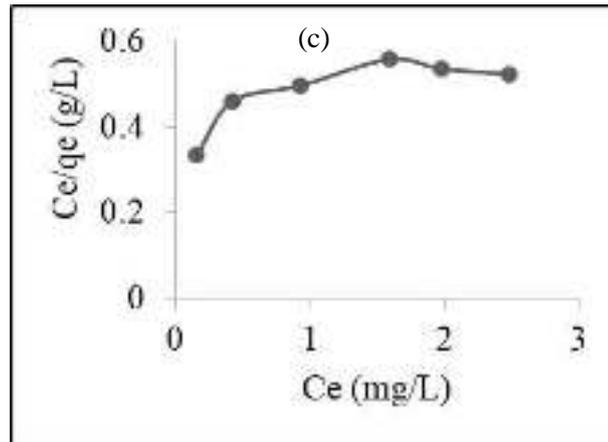
Konsentrasi larutan Ni^{2+} awal (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\frac{C_e}{q_e}$ (g/L)
A= 4,94	0,16	0,478	0,335
B=9,57	0,42	0,915	0,459
C=19,68	0,93	1,875	0,496
D=30,15	1,59	2,856	0,557
E=38,98	1,98	3,700	0,535
F=49,98	2,48	4,750	0,522

Hasil analisis menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika lebih cenderung mengikuti

model **BiLangmuir**. Grafik plot antara C_e terhadap $\frac{C_e}{q_e}$ dapat dilihat pada Gambar

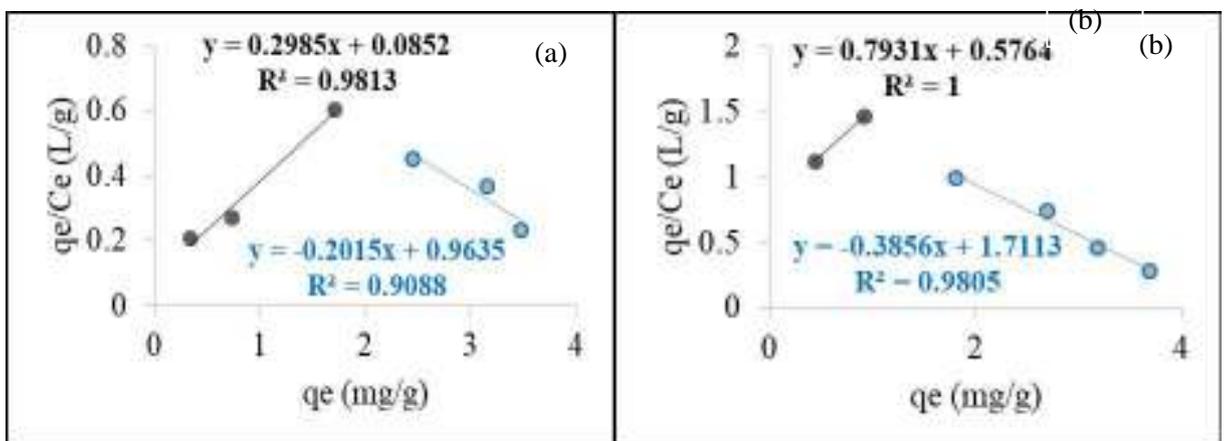
5.16.

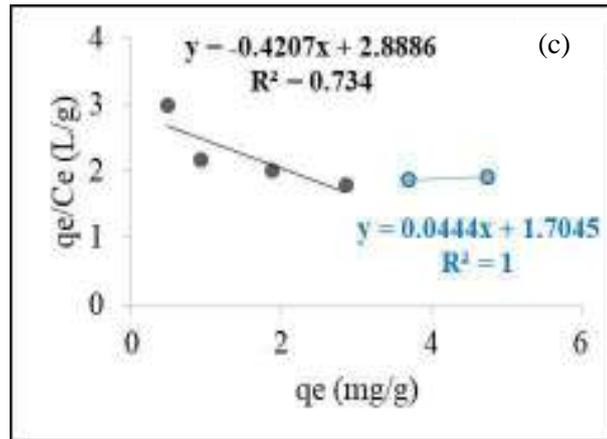




Gambar 5.16 Grafik hubungan antara C_e terhadap $\frac{C_e}{q_e}$ (model Langmuir) untuk adsorpsi ion (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+}

Dari grafik adsorpsi Langmuir untuk ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} menunjukkan grafik yang berbentuk lengkung, kelengkungan ini sebagai bukti adanya heterogenitas permukaan dari situs ikatan pada adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika. **Heterogenitas** tersebut dapat dianalisis menggunakan **Scatchard Plot** dengan memodelkan kelengkungan grafik adsorpsi isothermal sebagai dua garis lurus yang terpisah (**model BiLangmuir**), dengan metode *limiting slope* menghasilkan dua garis linier yang memiliki slope yang berbeda, slope yang lebih curam menyatakan situs afinitas adsorpsi yang tinggi sedangkan slope yang lebih landai menyatakan situs afinitas adsorpsi yang lebih rendah. Grafik Scatchard yang menyatakan hubungan antara q_e terhadap $\frac{C_e}{q_e}$ pada ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dapat dilihat pada Gambar 5.17.





Gambar 5.17 Grafik Scatchard yang menyatakan hubungan antara q_e terhadap $\frac{q_e}{C_e}$ (model BiLangmuir) untuk adsorpsi ion (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+}

Adapun harga kapasitas adsorpsi maksimum (q_{max}) dan harga konstanta kesetimbangan adsorpsi Langmuir (K_L) dan harga energi bebas Gibbs adsorpsi (ΔG_{ads}) sesuai dengan persamaan 5.10.

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{max} K_L \pm K_L q_e \quad (5.10)$$

Harga q_{max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dapat dilihat pada Tabel 5.13, Tabel 5.14, dan Tabel 5.15.

Tabel 5.13 Harga q_{\max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} pada 27°C , $\text{pH} = 5,3$, massa adsorben = $0,5$ g berdasarkan model BiLangmuir

Konsentrasi awal (ppm)	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	ΔG_{ads} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A = 4,98 B = 10,01 C = 19,96	0,2854 ($q_{\max(1)}$)	0,2985 ($K_{L(1)}$)	3015,45
D = 29,89 E = 40,08 F = 49,59	4,7820 ($q_{\max(2)}$)	0,2015 ($K_{L(2)}$)	3995,62

Tabel 5.14 Harga q_{\max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Cd^{2+} pada 27°C , $\text{pH} = 6,0$, massa adsorben = $0,5$ g berdasarkan model BiLangmuir

Konsentrasi awal (ppm)	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	ΔG_{ads} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A = 4,76 B = 9,86	0,7268 ($q_{\max(1)}$)	0,7931 ($K_{L(1)}$)	578,17
C = 19,85 D = 30,52 E = 38,82 F = 49,77	4,4380 ($q_{\max(2)}$)	0,3856 ($K_{L(2)}$)	2376,86

Tabel 5.15 Harga q_{\max} , K_L , dan ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion logam Ni^{2+} pada 27°C , $\text{pH} = 6,0$, massa adsorben = $0,5$ g berdasarkan model BiLangmuir

Konsentrasi awal (ppm)	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	ΔG_{ads} ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A = 4,94 B = 9,57 C = 19,68 D = 30,15	6,866 ($q_{\max(2)}$)	0,4207 ($K_{L(2)}$)	2159,57
E = 38,98 F = 49,98	1,705 ($q_{\max(1)}$)	22,532 ($K_{L(1)}$)	-7769,27

Dimana $\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln K_L$, $R = 8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dan $T = 300 \text{ K}$ Untuk memprediksi kesesuaian sistem adsorpsi metode Langmuir dan BiLangmuir digunakan faktor pemisahan (R_L) yang dirumuskan pada persamaan 5.11.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (5.11)$$

Hasil analisis harga R_L menunjukkan bahwa sistem adsorpsi sesuai dengan model BiLangmuir. Berdasarkan Tabel 5.13, Tabel 5.14, dan Tabel 5.15 ΔG_{ads} untuk adsorpsi ion Pb^{2+} memiliki harga positif dan paling besar. Hal ini berarti makin positif dan makin besar harga ΔG_{ads} , maka proses adsorpsinya berlangsung sangat **tidak spontan** dan juga menunjukkan bahwa interaksi ikatan antara ion logam Pb^{2+} dengan **atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O)** dari gugus aktif amida dan gugus aktif siloksan atau silanol dalam partikel limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika memiliki kekuatan ikatan yang lemah bila dibandingkan dengan ion logam Cd^{2+} dan Ni^{2+} . Oleh karena itu adsorpsi ion logam Pb^{2+} memiliki % penyisihan yang paling kecil. Secara **teoritis** interaksi ikatan antara ion logam Pb^{2+} dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O) memiliki % karakter ionik yang paling kecil atau **% karakter kovalen** yang paling besar bila dibandingkan dengan ion Cd^{2+} dan Ni^{2+} . Diharapkan interaksi antara ion Pb^{2+} dengan atom donor **lebih stabil** terutama dalam pelarut polar (dalam hal ini air) daripada interaksi antara ion Cd^{2+} dan Ni^{2+} dengan atom donor tersebut. Hasil perhitungan % karakter ionik dan % karakter kovalen antara ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan atom-atom donor dapat dilihat pada Tabel 5.16.

Tabel 5.16 % karakter ionik dan % karakter kovalen interaksi ikatan ion logam Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O)

Interaksi ikatan ion logam-donor pasangan elektron bebas	Perbedaan keelektronegatifan berdasarkan skala Pauling ($\Delta\chi$)	% Karakter ionik	% Karakter kovalen
Pb-N	0,74	12,794	87,206
Cd-N	1,35	36,595	63,405
Ni-N	1,24	31,914	68,086
Pb-O	1,14	27,740	72,260
Cd-O	1,75	53,496	46,504
Ni-O	1,64	48,952	51,048

Persamaan untuk menghitung % karakter ionik berdasarkan skala Pauling dirumuskan dengan persamaan 5.12 berikut (Douglas *et al.*, 1994):

$$\% \text{Karakter ionik A - B} = 100 \cdot [1 - e^{-1/4 \cdot [\chi_A - \chi_B]^2}] \quad (5.12)$$

Keterangan:

χ_A : keelektronegatifan atom A (dalam hal ini A adalah atom logam)

χ_B : keelektronegatifan atom B (dalam hal ini B adalah atom donor pasangan elektron bebas)

Sedangkan % karakter kovalen A-B dirumuskan dengan persamaan 5.13.

$$\% \text{Karakter kovalen A - B} = 100\% - \% \text{karakter ionik A - B} \quad (5.13)$$

Model Langmuir dan BiLangmuir tidak dapat menjelaskan secara akurat sifat heterogenitas permukaan dari adsorben biomassa berbasis biopolimer.

Untuk menjelaskan lebih akurat dan *detail* sifat heterogenitas suatu adsorben yang meliputi **distribusi afinitas ikatan**, **jumlah situs ikatan**, dan **afinitas ikatan rata-rata yang terukur** perlu ditambahkan data **model adsorpsi Freundlich** yang persamaanya dapat dilihat pada persamaan 2.7 hingga 2.11 berdasarkan Tabel 5.10 untuk adsorpsi ion Pb²⁺ diperoleh persamaan regresi linier

model adsorpsi Freundlich sebagai berikut :

$$y = 1,4973x - 0,782 \quad (R^2 = 1, m = 1,4973, \text{ dan } a_F = K_F = 0,1652) \quad (5.14a)$$

$$y = 0,439x + 0,0547 \quad (R^2 = 0,9545, m = 0,439, \text{ dan } a_F = K_F = 1,1342) \quad (5.14b)$$

Persamaan 5.14a tidak memenuhi syarat dikarenakan harga $m \geq 1$ untuk perhitungan sifat heterogenitas permukaan adsorben yang memenuhi syarat adalah persamaan 5.14b.

Hasil **distribusi afinitas ikatan** untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} adalah sebagai berikut: $K_L(1) = 0,2985$ (afinitas ikatan lebih tinggi, $NKL(1) = 1,574$), sedangkan untuk $K_L(2) = 0,2015$ (afinitas ikatan lebih rendah, $NKL(2) = 2,944$). Jadi, distribusi afinitas ikatan yang lebih rendah dari gugus aktif siloksan atau silanol pada silika jauh lebih besar daripada distribusi ikatan yang lebih tinggi dari gugus aktif amida I, amida II, dan amida III pada komponen protein kasar dari limbah tahu padat. Untuk **jumlah situs ikatan** diperoleh harga $NKL(2)-KL(1) = 0,293$. Untuk **afinitas ikatan rata-rata** yang terukur $\bar{K}_{K_L(1)-K_L(2)} = 1,245 \approx 1$ yang berarti kemampuan adsorben LTP- Silika untuk mengikat ion logam berat Pb^{2+} rata-rata sebesar **1 ion logam Pb^{2+}** untuk salah satu gugus aktif atom donor pasangan elektron bebas yaitu, atom N atau atom O dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika Sedangkan untuk adsorpsi ion Cd^{2+} dengan harga $KL(1) = 0,7931$, $KL(2) = 0,3856$ dan **persamaan regresi linier Freundlich** adalah:

$$y = 0,5702x + 0,0275 \quad (R^2 = 0,9419, m = 0,5072, \text{ dan } a_F = K_F = 1,0654) \quad (5.14c)$$

maka diperoleh hasil **distribusi afinitas ikatan** untuk adsorpsi ion logam Cd^{2+} adalah sebagai berikut: $NKL(1) = 1,078$, dan $NKL(2) = 1,626$ dengan penjelasan yang sama seperti adsorpsi untuuk ion Pb^{2+} . Untuk **jumlah situs ikatan** diperoleh harga $NKL(2)-KL(1) = 0,4174$. Sedangkan untuk **afinitas ikatan rata-rata** yang terukur $\bar{K}_{K_L(1)-K_L(2)} = 2,037 \approx 2$, artinya kemampuan adsorben LTP-Silika untuk mengikat ion logam berat Pb^{2+} rata-rata sebesar **2 ion logam Cd^{2+}** untuk salah satu gugus aktif atom donor pasangan elektron bebas yaitu atom N atau atom O dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.

Sedangkan untuk adsorpsi ion Ni^{2+} dengan harga $\text{KL}(1) = 0,7931$, $\text{KL}(2) = 0,3856$ dan **persamaan regresi linier Freundlich** adalah:

$$y = 0,8352x + 0,3125 \quad (R^2 = 0,994, m = 0,8352, \text{ dan } a_F = K_F = 2,0535) \quad (5.14d)$$

maka diperoleh hasil **distribusi afinitas ikatan** untuk adsorpsi ion logam Ni^{2+} adalah sebagai berikut: $\text{NKL}(1) = 0,089$, dan $\text{NKL}(2) = 2,4642$ dengan penjelasan yang sama seperti adsorpsi untuuk ion Pb^{2+} , dan Cd^{2+} . Untuk **jumlah situs ikatan** diperoleh harga $\text{NKL}(2) - \text{KL}(1) = 1,234$. Sedangkan untuk **afinitas ikatan rata-rata** yang terukur $\bar{K}_{\text{KL}(2) - \text{KL}(1)} = 3,057 \approx 3$, artinya kemampuan adsorben LTP-Silika untuk mengikat ion logam berat Pb^{2+} rata-rata sebesar **3 ion logam Ni^{2+}** .

Sedangkan untuk memperkirakan secara lebih akurat energi adsorpsi untuk adsorpsi ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} digunakan **metode Dubinin-Radushkevich** yang persamaannya dapat dilihat pada persamaan 2.11 hingga 2.14 yang hasil analisisnya dilihat pada Tabel 5.17, Tabel 5.18, dan Tabel 5.19.

Tabel 5.17 Hubungan antara $\ln q_e$ dengan ε^2 untuk penentuan energi adsorpsi Pb^{2+} pada suhu 27°C , $\text{pH} = 5,7$ dan massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich

Konsentrasi Pb^{2+} awal (mg/L)	$\ln q_e$ (mg.g ⁻¹)	ε^2 (j ² .mol ⁻²)
A = 4,98	-1,0877	15,00797 x 10 ⁵
B = 10,01	-0,3133	6,38353 x 10 ⁵
C = 19,96	0,5382	5,88734 x 10 ⁵
D = 29,89	0,8954	1,84977 x 10 ⁵
E = 40,08	1,1487	0,78843 x 10 ⁵
F = 49,59	1,2453	0,27311 x 10 ⁵

Tabel 5.18 Hubungan antara $\ln q_e$ dengan ε^2 untuk penentuan energy adsorpsi Cd^{2+} pada suhu 27°C , $\text{pH} = 6,0$ dan massa adsorben LTP-Silika = $0,5 \text{ g}$ berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich

Konsentrasi Cd^{2+} awal (mg/L)	$\ln q_e (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\varepsilon^2 (\text{j}^2\cdot\text{mol}^{-2})$
A = 4,76	-0,8278	$10,04833 \times 10^6$
B = 9,86	-0,0801	$5,62178 \times 10^6$
C = 19,85	0,5895	$1,19292 \times 10^6$
D = 30,52	0,9888	$0,36653 \times 10^6$
E = 38,82	1,1572	$0,11063 \times 10^6$
F = 49,77	1,3048	$0,03468 \times 10^6$

Tabel 5.19 Hubungan antara $\ln q_e$ dengan ε^2 untuk penentuan energi adsorpsi Ni^{2+} pada suhu 27°C , $\text{pH} = 6,0$ dan massa adsorben LTP-Silika = $0,5 \text{ g}$ berdasarkan metode Dubinin-Raduskevich

Konsentrasi Ni^{2+} awal (mg/L)	$\ln q_e (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$\varepsilon^2 (\text{j}^2\cdot\text{mol}^{-2})$
A = 4,94	-0,7381	$24,41362 \times 10^6$
B = 9,57	-0,0888	$9,23144 \times 10^6$
C = 19,68	0,6286	$3,31601 \times 10^6$
D = 30,15	1,0494	$1,48104 \times 10^6$
E = 38,98	1,3083	$1,03978 \times 10^6$
F = 49,98	1,5581	$0,71397 \times 10^6$

Kemudian dibuat grafik hubungan antara ε^2 (sumbu x) dengan $\ln q_e$ (sumbu y) maka dapat diperkirakan harga energi adsorpsi untuk adsorpsi ketiga ion logam tersebut Berdasarkan Tabel 5.17, Tabel 5.18, dan Tabel 5.19 diperoleh persamaan regresi linier dan harga energi adsorpsi untuk ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} yang dapat dilihat pada Tabel 5.20.

Tabel 5.20 Parameter untuk penentuan energi adsorpsi ion logam Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ pada 27°C berdasarkan metode Dubinin- Raduskevich

Ion logam berat	K _{DR} (mol ² .j ⁻²)	E _{ads} (j.mol ⁻¹)	Persamaan regresi
Pb ²⁺	0,160 x 10 ⁻⁵	500,00	y = -2E-06x + 1,2097 (R ² = 0,9187)
Cd ²⁺	0,198 x 10 ⁻⁶	1589,07	y = -0,198E-06x + 1,0955 (R ² = 0,9603)
Ni ²⁺	0,088 x 10 ⁻⁶	2380,95	y = -0,0882E-06x + 1,2104 (R ² = 0,8542)

Berdasarkan Tabel 5.20, terlihat bahwa jenis adsorpsi ketiga ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ adalah **adsorpsi fisika** (*physicisorption*), dengan jenis interaksi **ion-dipol** $E_{(r)} = -\frac{Q \cdot \mu \cdot \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2}$ (Israelachvili, 1991), Q = muatan ion logam, μ = momen dipol dari gugus polar atom N atau atom O dari gugus amida dan gugus siloksan, θ = sudut yang terbentuk antara dipol dengan ion, ϵ_0 = permitivitas hampa, ϵ = permitivitas medium) yang memiliki kemiripan dengan interaksi **Van der Waals** yang merupakan interaksi ikatan non kovalen yang lemah (energi interaksi antara 1,2-10,0 Kj.mol⁻¹). Energi adsorpsi ion Ni²⁺ paling besar, hal ini berarti % adsorpsi atau % penyisihan ion logam Ni²⁺ lebih besar dibanding ion logam berat Pb²⁺ dan Cd²⁺.

Analisis **kinetika adsorpsi** ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ yaitu penentuan orde reaksi adsorpsi, tetapan laju adsorpsi, dan laju adsorpsi awal berdasarkan perhitungan pada persamaan 2.18, 2.20, dan 2.22 dapat dilihat pada **Tabel 5.21, Tabel 5.22, dan Tabel 5.23.**

Tabel 5.21 Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Pb^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm

Konsentrasi awal ion Pb^{2+} (ppm)	q_e	Orde reaksi	Harga tetapan laju adsorpsi (k)	Laju penyerapan awal (h)
4.98	0,337	Orde satu semu	0.0382	0.0166
10.01	0,731	Orde dua semu	0.0271	0.0265
19.96	1,713	Orde satu semu	0.0346	0.0566
29.89	2,448	Orde dua semu	0.0044	0.0634
40.08	3,154	Orde dua semu	0.0033	0.0822
49.59	3,474	Orde satu semu	0.0624	0.2168

Tabel 5.22 Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Cd^{2+} pada suhu $27^{\circ}C$, volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm

Konsentrasi awal ion Cd^{2+} (ppm)	q_e	Orde reaksi	Harga tetapan laju adsorpsi (k)	Laju penyerapan awal (h)
4,76	0,437	Orde dua semu	0,1587	0,0357
9,86	0,923	Orde dua semu	0,1480	0,1384
19,85	1,803	Orde dua semu	0,0749	0,2728
30,52	2,688	Orde dua semu	0,0714	0,5426
38,82	3,181	Orde dua semu	0,0506	0,5351
49,77	3,687	Orde dua semu	0,0334	0,5187

Tabel 5.23 Parameter kinetika adsorpsi untuk ion logam Ni^{2+} pada suhu 27°C , volume larutan ion logam 50 mL, massa adsorben LTP- Silika = 0,5 g, kecepatan pengadukan larutan = 120 rpm

Konsentrasi awal ion Ni^{2+} (ppm)	q_e	Orde reaksi	Harga tetapan laju adsorpsi (k)	Laju penyerapan awal (h)
4,94	0,478	Orde dua semu	0,3456	0,0862
9,57	0,915	Orde dua semu	0,1497	0,1430
19,68	1,875	Orde dua semu	0,0760	0,3040
30,15	2,856	Orde dua semu	0,0475	0,0445
38,98	3,700	Orde dua semu	0,0315	0,5046
49,98	4,750	Orde dua semu	0,0230	0,6097

Keterangan :

k_1 : tetapan laju reaksi adsorpsi orde satu semu (menit^{-1})

k_2 : tetapan laju reaksi adsorpsi orde dua semu ($\text{g.mg}^{-1}.\text{menit}^{-1}$)

h_1 : laju adsorpsi awal orde satu semu ($\text{mg.g}^{-1}.\text{menit}^{-1}$)

h_2 : laju adsorpsi awal orde dua semu ($\text{mg.g}^{-1}.\text{menit}^{-1}$)

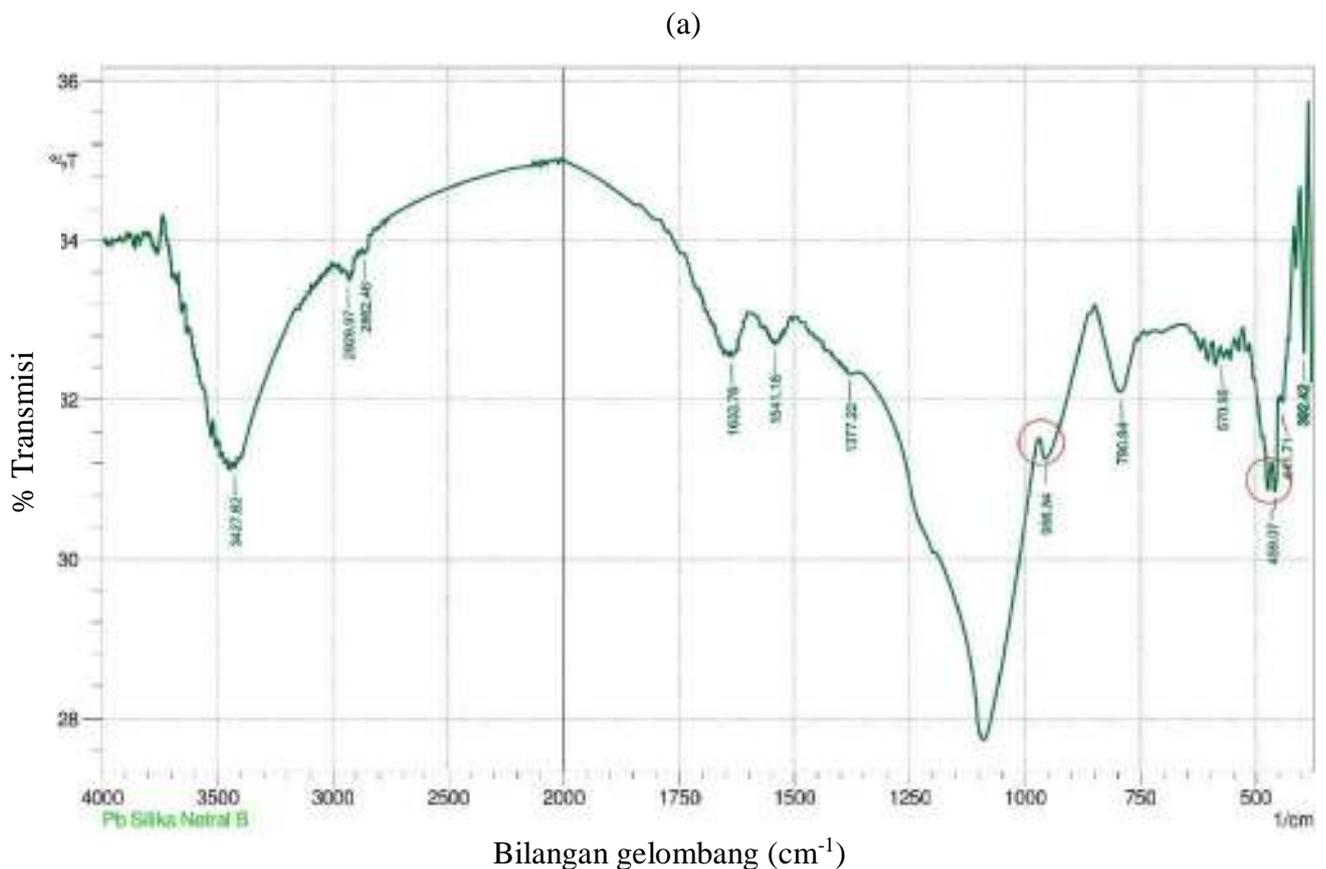
q_e : massa solut (adsorbat yang teradsorpsi pada saat setimbang tiap satuan massa adsorben) (mg.g^{-1})

Berdasarkan Tabel 5.21, order reaksi adsorpsi untuk ion Pb^{2+} bervariasi dengan orde satu semu dan orde dua semu hal ini dikarenakan ion Pb^{2+} memiliki mobilitas yang relatif paling kecil bila dibandingkan dengan kedua ion logam (Cd^{2+} dan Ni^{2+}), tetapi secara teoritis ion Pb^{2+} berdasarkan perhitungan % karakter kovalen memiliki kemampuan berinteraksi lebih besar dengan situs afinitas ikatan yang lebih tinggi (donor pasangan elektron bebas, dalam hal ini atom N dalam gugus amida I, amida II, dan amida III dalam komponen protein kasar dalam limbah tahu padat) dan dengan situs afinitas ikatan yang lebih rendah (donor pasangan elektron bebas, dalam hal ini atom O pada gugus siloksan atau silanol dari silika), sehingga waktu menetap di kedua situs ikatan tersebut lebih lama bila dibandingkan kedua ion logam Cd^{2+} dan Ni^{2+} . Oleh karena itu, orde reaksi untuk adsorpsi ion logam Pb^{2+} bervariasi bisa berorde satu semu atau berorde dua semu. Sebaliknya untuk ukuran ion yang relatif lebih kecil yaitu Cd^{2+} dan Ni^{2+} tetapi memiliki mobilitas yang lebih tinggi, kedua ion logam tersebut relatif

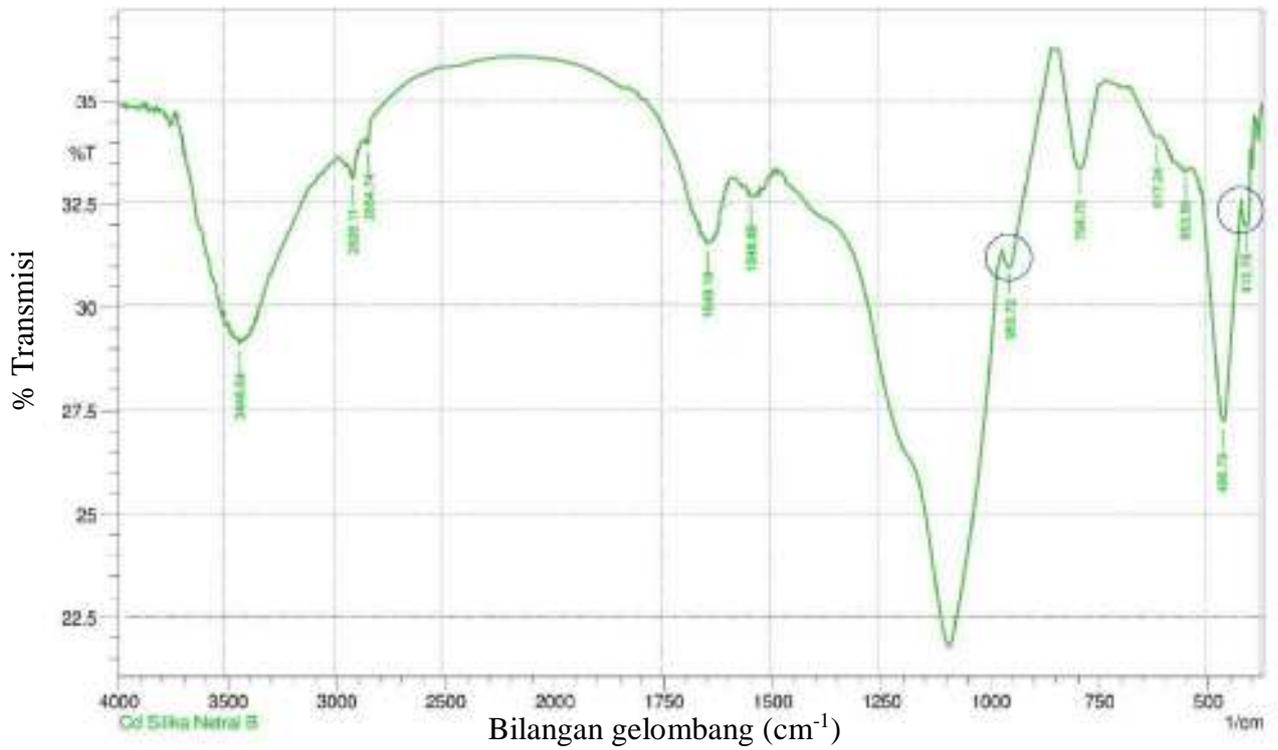
berkencenderungan berinteraksi dengan situs afinitas ikatan yang lebih tinggi daripada berinteraksi dengan situs afinitas ikatan yang lebih rendah. Oleh karena itu, kedua ion logam Cd^{2+} dan Ni^{2+} memiliki orde reaksi yang seragam, yaitu lebih dominan berorde dua semu.

5.15 Hasil Karakterisasi Jenis Ikatan Antara Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika dengan Ion Logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} Menggunakan FTIR

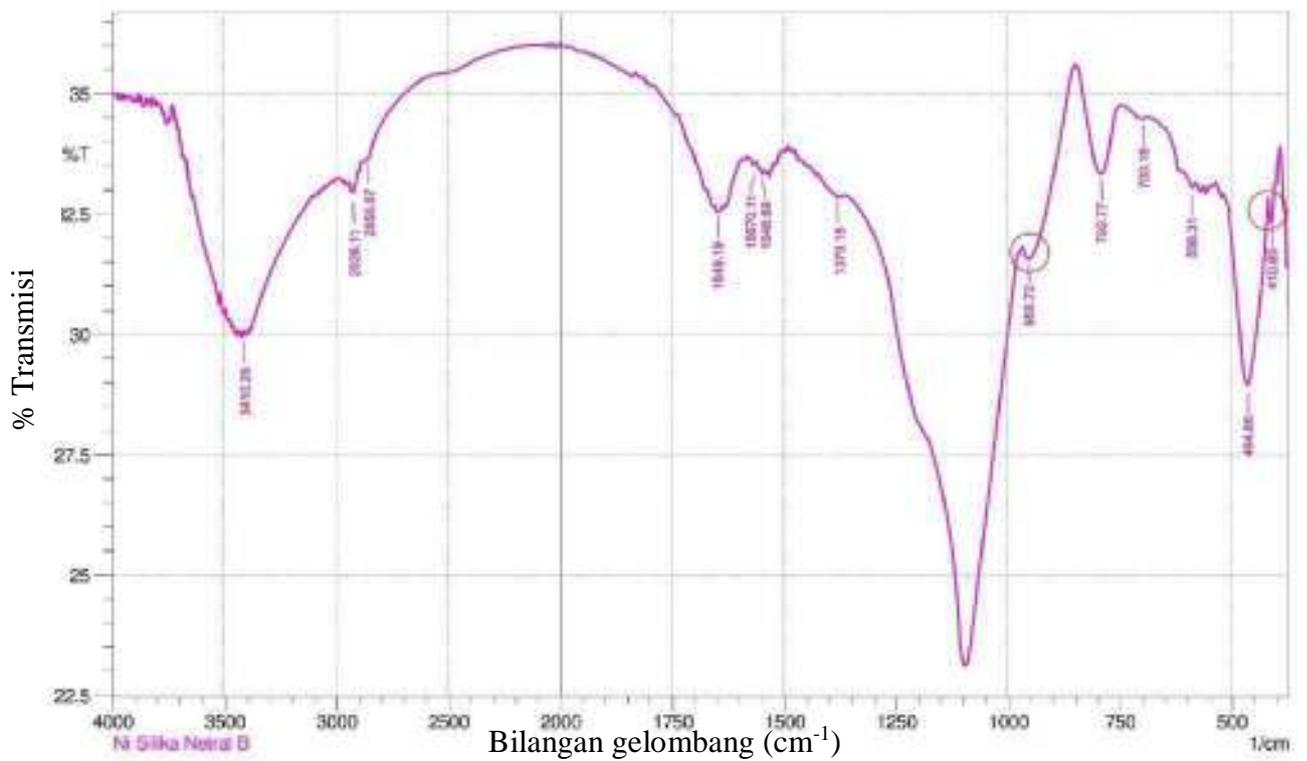
Untuk mengetahui adanya interaksi antara ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas dalam LTP-Silika digunakan analisis FTIR seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 5.18.



(b)



(c)



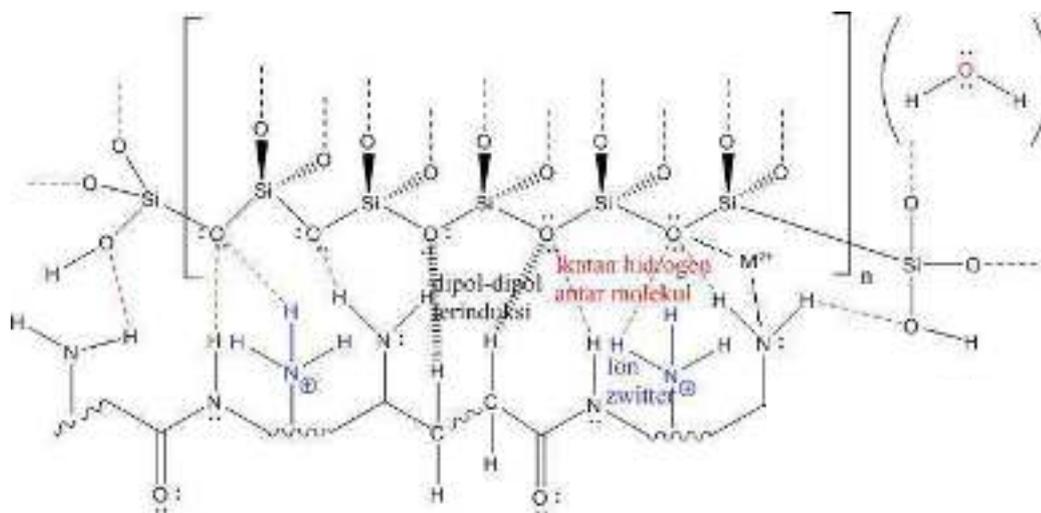
Gambar 5.18 Spektrum FTIR hasil adsorpsi ion logam (a) Pb²⁺, (b) Cd²⁺, dan (c) Ni²⁺ oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika

Hasil analisis FTIR adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi silika adalah sebagai berikut:

Pada bilangan gelombang $3427,62\text{ cm}^{-1}$ dan $3410,26\text{ cm}^{-1}$ vibrasi *stretching* (ulur) gugus -OH dari silanol yang berikatan hidrogen dengan gugus amida I, amida II, dan amida II dari komponen protein kasar limbah tahu padat, sedangkan pada bilangan gelombang $3348,84\text{ cm}^{-1}$ vibrasi ulur dari gugus -OH silanol bebas. Pada bilangan gelombang $2929,97\text{ cm}^{-1}$, $2926,11\text{ cm}^{-1}$, $2862,46\text{ cm}^{-1}$, $2854,74\text{ cm}^{-1}$, dan $2856,67\text{ cm}^{-1}$ menyatakan vibrasi ulur gugus $-CH_2$ dari rantai hidrokarbon pada rantai polipeptida protein kasar atau lemak kasar, Pada bilangan gelombang $1633,76\text{ cm}^{-1}$ dan $1649,19\text{ cm}^{-1}$ (**daerah amida I**) menyatakan vibrasi ulur dari gugus $C=O$ yang berpasangan lemah dengan vibrasi *stretching* (ulur) dari C-N, vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H atau vibrasi *bending* (tekuk) dari NH_3^+ (*zwitter ion*). Daerah bilangan gelombang $1541,18\text{ cm}^{-1}$, $1548,89\text{ cm}^{-1}$, dan $1570,11\text{ cm}^{-1}$ (**daerah amida II**) menyatakan vibrasi ulur dari C-N yang berpasangan kuat dengan vibrasi *bending* (tekuk) dari N-H rantai polipeptida komponen protein kasar (Fabian *et al.*, 2002), pada daerah **$1089,82\text{ cm}^{-1}$** dan **$1095,6\text{ cm}^{-1}$** menyatakan vibrasi ulur asimetris gugus **Si-O-Si** dari silika yang **berikatan hidrogen** antar molekul dengan amida I, amida II, dan amida III dari komponen protein kasar limbah tahu padat, disamping itu juga menunjukkan adanya **interaksi dengan ion logam berat**, sehingga struktur ikatan siloksan menjadi lebih kuat akibatnya gugus siloksan tersebut bervibrasi pada bilangan gelombang yang lebih besar dari pada gugus siloksan yang berikatan hidrogen antar molekul dimana pada bilangan gelombang $1087,85\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi Si-O-Si sebelum adsorpsi ion logam berat.

Panjang gelombang **$956,84\text{ cm}^{-1}$** menyatakan vibrasi ulur interaksi ikatan Si-O- Pb^{2+} , pada daerah $790,84\text{ cm}^{-1}$, $794,70\text{ cm}^{-1}$, dan $792,77\text{ cm}^{-1}$ menyatakan vibrasi ulur simetris Si-O-Si dari silika, **$459,07\text{ cm}^{-1}$** menyatakan vibrasi ulur simetris ikatan Pb^{2+} -N (atom N dalam amida pada ikatan peptida, perhitungan energi vibrasi dengan persamaan *Planck*, $\Delta E_{vib} = h.c.\bar{\nu} = 9,12 \times 10^{-21}$ joule/ikatan Pb^{2+} - N). Pada panjang gelombang **$956,7\text{ cm}^{-1}$** menyatakan vibrasi ulur ikatan Si-O- Cd^{2+} dan Si-O- Ni^{2+} , **$412,78\text{ cm}^{-1}$** menyatakan vibrasi ulur simetris ikatan Cd^{2+} -N (atom N dalam amida pada ikatan peptida, $\Delta E_{vib} = h.c.\bar{\nu} = 8,20 \times 10^{-21}$), pada

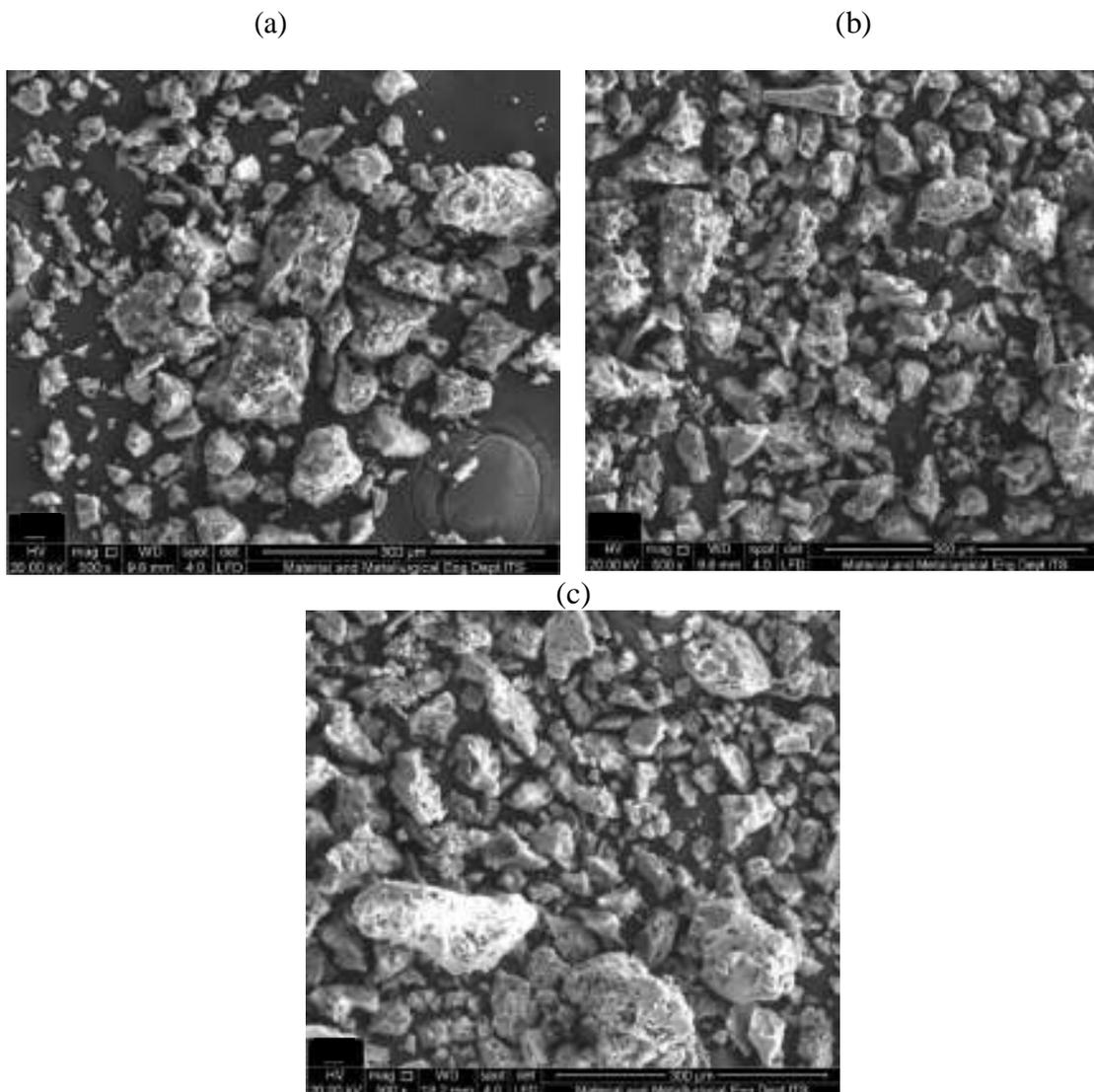
bilangan gelombang $410,85 \text{ cm}^{-1}$ menyatakan vibrasi ulur simetris ikatan $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$ ($\Delta E_{\text{vib}} = h.c.\bar{\nu} = 8,17 \times 10^{-21} \text{ j}$ / ikatan $\text{Ni}^{2+}\text{-N}$). Dari hasil analisis FTIR dapat diprediksi secara **hipotesis** struktur ikatan antara atom donor gugus aktif dalam limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dengan Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} memiliki struktur seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 5.19.



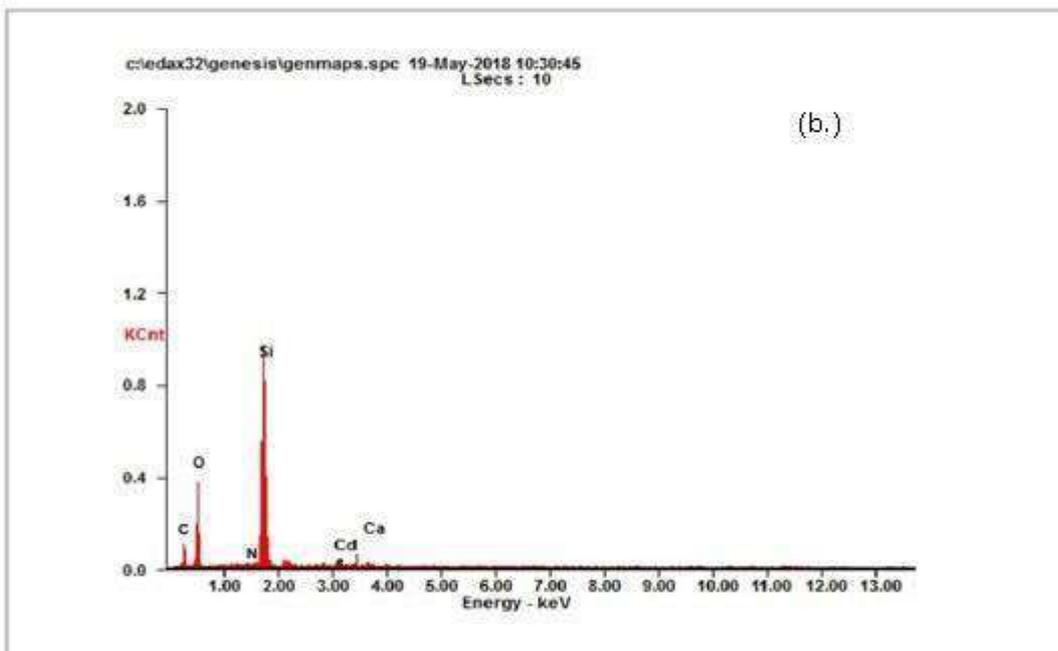
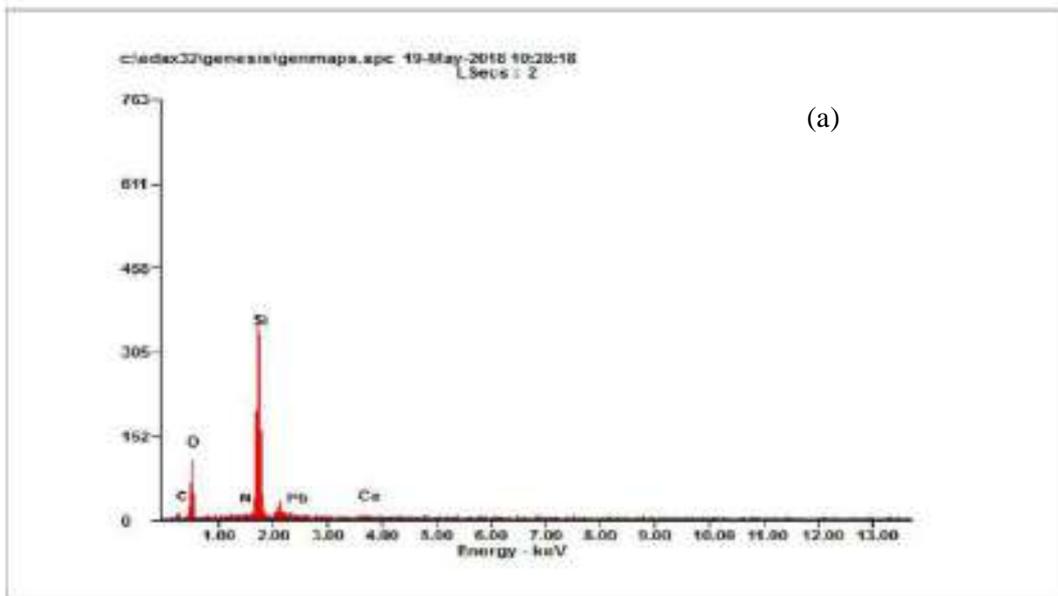
Gambar 5.19 Struktur hipotesis interaksi antara ion logam berat M^{2+} (Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}) dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas atom N dari gugus amida I, amida II, dan amida III dari komponen protein kasar dari limbah tahu padat dan atom O gugus siloksan atau silanol dari silika.

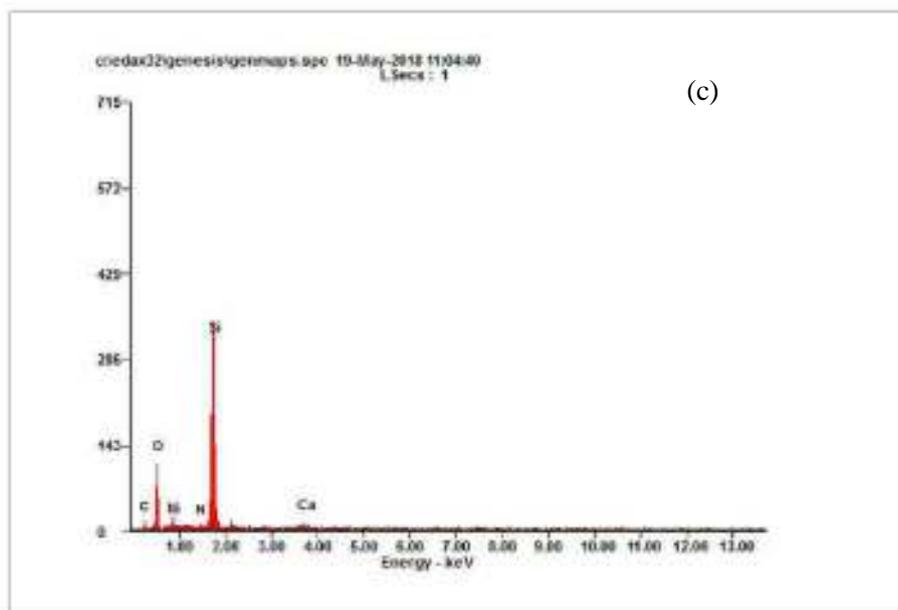
5.16 Hasil Karakterisasi Topografi Permukaan dan Kandungan Unsur dari Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Permukaan Silika setelah Adsorpsi Ion Logam Berat dengan SEM-EDX

Untuk memperkuat data hasil analisis interaksi ikatan antara ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dengan FTIR perlu ditambahkan data hasil karakterisasi dengan menggunakan SEM-EDX yang ditunjukkan Gambar 5.20 dan Gambar 5.21, serta kandungan unsur dalam (% b/b) pada Tabel 5.24.



Gambar 5.20 Hasil SEM adsorpsi ion logam berat (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.





Gambar 5.21 Hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi ion logam (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.

Tabel 5.24 Kandungan unsur dalam % berat hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi ion logam (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} , dan (c) Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika

(a)

<i>Elemen</i>	<i>Wt% (%b/b)</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	01.74	00.97
<i>OK</i>	41.19	56.10
<i>NK</i>	01.06	00.45
<i>SiK</i>	53.28	41.45
<i>PbM</i>	01.95	00.20
<i>CaK</i>	01.58	00.85
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(b)

<i>Elemen</i>	<i>Wt% (%b/b)</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	16.41	22.96
<i>OK</i>	33.21	47.96
<i>NK</i>	00.46	00.12
<i>SiK</i>	46.12	29.66
<i>CdL</i>	01.65	00.31
<i>CaK</i>	02.03	01.07
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

(c)

<i>Elemen</i>	<i>Wt% (%b/b)</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	16.78	26.44
<i>OK</i>	33.50	46.39
<i>NiL</i>	03.18	01.16
<i>NK</i>	03.25	01.26
<i>SiK</i>	41.85	24.66
<i>CaK</i>	01.48	00.79
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Berdasarkan hasil FTIR pada Gambar 5.18 dan Tabel 5.24 diasumsikan bahwa masing-masing ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} terjerap diantara pori-pori dari adsorben LTP-Silika. Hal ini menguatkan **struktur hipotesis** yang diusulkan pada Gambar 5.19, ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} terikat diantara dua atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O) yang berasal dari gugus amida I, amida II, dan amida III dari komponen protein kasar dalam limbah tahu padat dengan gugus siloksan dari silika. Kedua gugus aktif (yang mengandung atom donor pasangan elektron bebas) dari partikel limbah tahu padat dan partikel silika tersebut berinteraksi lewat ikatan hidrogen antar molekul dan interaksi dipol dengan dipol terinduksi sedemikian rupa sehingga terbentuk pori.

5.17 Penentuan Parameter Termodinamika Adsorpsi

Data harga $\ln K_{ads}$ (tetapan kesetimbangan adsorpsi isothermis *non calorimetric method*) untuk setiap variasi temperatur dari 30, 35, 45, 55, dan 60°C untuk rentang konsentrasi awal sekitar 5 ppm – 50 ppm untuk penentuan parameter termodinamika adsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dapat dilihat pada Tabel 5.25, Tabel 5.26, dan Tabel 5.27.

Tabel 5.25 Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Pb^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 5,7

$\ln K_{ads} (L.g^{-1})$	Temperatur (T) (K)
-3,341	303
-3,202	308
-1,416	318
-0,376	328
0,299	333

Tabel 5.26 Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Cd^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 6,0

$\ln K_{ads} (L.g^{-1})$	Temperatur (T) (K)
-4,393	303
-3,608	308
-2,188	318
-0,676	328
-0,033	333

Tabel 5.27 Hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ terhadap temperatur (T) untuk adsorpsi ion Ni^{2+} dengan massa adsorben LTP-Silika 0,5 g pada pH = 6,0

$\ln K_{ads} (L.g^{-1})$	Temperatur (T) (K)
-4,702	303
-3,058	308
-2,116	318
-0,265	328
-0,200	333

Selanjutnya dibuat persamaan regresi linier yang menyatakan hubungan antara harga $\ln K_{ads}$ (sebagai sumbu y) yang ada pada Tabel 5.25, Tabel 5.26, dan Tabel 5.27 dan dengan $1/T (K^{-1})$ (sebagai sumbu x) untuk memperoleh harga **entalpi adsorpsi rata-rata** untuk ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berdasarkan persamaan

Van't Hoff pada persamaan 2.31. Harga entalpi adsorpsi rata-rata diperoleh dari nilai *slope* dari persamaan Van't Hoff tersebut. Tabel 5.28 berikut ini adalah data harga entalpi adsorpsi rata-rata untuk ketiga ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .

Tabel 5.28 Harga entalpi adsorpsi rata-rata untuk ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} pada rentang temperatur $30^{\circ}C - 60^{\circ}C$

Ion logam berat	Entalpi adsorpsi rata-rata ($\Delta H_{ads(rata-rata)}$) ($Kj.mol^{-1}$)	Persamaan regresi Linier
Pb^{2+}	95,553	$Y = -11493x + 34,462$ ($R^2 = 0,9831$)
Cd^{2+}	122,249	$Y = -14704x + 44,119$ ($R^2 = 0,9995$)
Ni^{2+}	111,092	$Y = -13362x + 40,132$ ($R^2 = 0,9778$)

Berdasarkan tabel (hubungan $\ln K_{ads}$ dengan T) terlihat bahwa makin tinggi temperatur adsorpsi maka makin besar pula % adsorpsi atau % penyisihan dari ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} hal ini dapat dilihat dari harga K_{ads} yang makin besar bila temperatur dinaikkan. Makin tinggi temperatur mobilitas ketiga ion logam tersebut makin meningkat dikarenakan viskositas solven makin menurun, sehingga kemampuan adsorben untuk menyerap ion logam berat juga makin besar pula.

Disamping itu, makin tinggi temperatur ukuran pori-pori dari adsorben relatif makin membesar sehingga makin memudahkan ketiga ion logam tersebut menerobos ke dalam pori-pori adsorben untuk berinteraksi dengan gugus-gugus pendonor pasangan elektron bebas dari gugus aktif yang ada dalam adsorben tersebut. Khususnya untuk ion logam Pb^{2+} , makin tinggi temperatur, maka % adsorpsinya meningkat drastis bila dibandingkan dengan kedua ion logam Cd^{2+} dan Ni^{2+} . Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa gugus pendonor pasangan elektron bebas (atom N dan O) dari gugus aktif adsorben cenderung lebih menyukai berikatan dengan ion logam Pb^{2+} dikarenakan % karakter kovalen (Tabel 5.16) dari interaksi ikatan antara ion Pb^{2+} terhadap gugus aktif tersebut

lebih besar dan lebih stabil dalam pelarut polar daripada kedua ion Cd^{2+} dan Ni^{2+} . Dari harga entalpi adsorpsi rata-rata yang berjenis **endotermik** dapat disimpulkan untuk adsorpsi ion Pb^{2+} memerlukan energi yang paling rendah dibanding kedua ion logam Cd^{2+} dan Ni^{2+} hal ini berarti ion Pb^{2+} lebih mudah teradsorpsi dan lebih disukai dalam hal berinteraksi dengan gugus-gugus aktif dari adsorben pada rentang temperatur yang lebih tinggi.

Disamping itu juga dapat ditentukan fungsi keadaan (ΔG_{ads} dan ΔS_{ads}) untuk adsorpsi ketiga ion logam tersebut dengan menggunakan persamaan 2.30 dan persamaan 2.32. Harga fungsi keadaan untuk ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} dan Ni^{2+} pada rentang temperatur $30^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ dapat dilihat pada Tabel 5.29, Tabel 5.30, dan Tabel 5.31.

Tabel 5.29 Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi untuk ion logam Pb^{2+}

T (K)	$K_{\text{ads}} (\text{L.g}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (\text{Kj.mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}} (\text{Kj.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
303	0,0354	8,416	0,2876
308	0,0407	8,199	0,2836
318	0,2427	3,744	0,2887
328	0,6866	1,025	0,2882
333	1,3485	-0,828	0,2894

Tabel 5.30 Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi untuk ion logam Cd^{2+}

T (K)	$K_{\text{ads}} (\text{L.g}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (\text{Kj.mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}} (\text{Kj.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
303	0,0124	11,067	0,3669
308	0,0271	9,239	0,3669
318	0,1121	5,785	0,3662
328	0,5086	1,844	0,3671
333	0,9675	0,091	0,3668

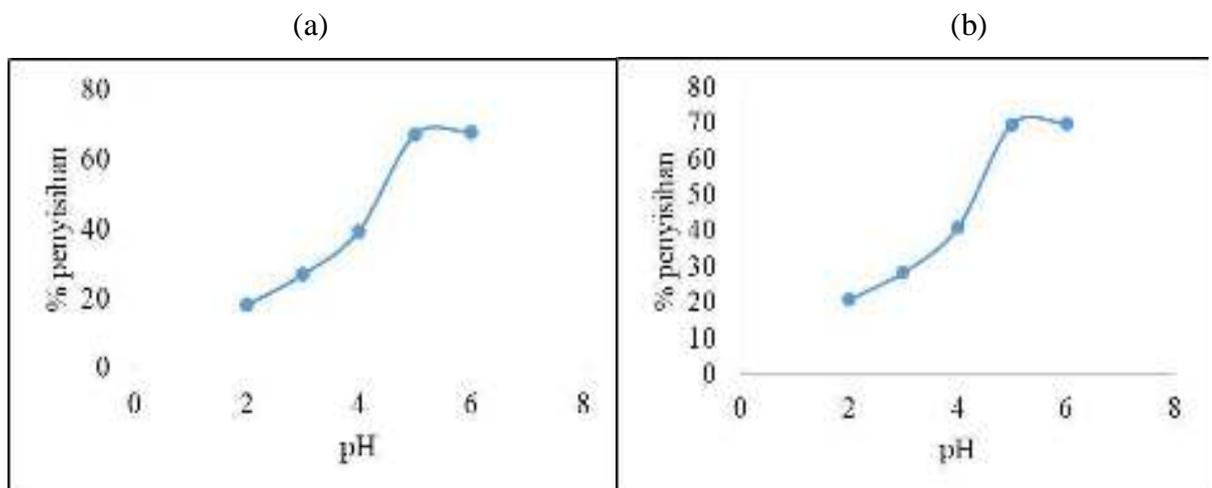
Tabel 5.31 Harga fungsi keadaan termodinamika adsorpsi untuk ion logam Ni²⁺

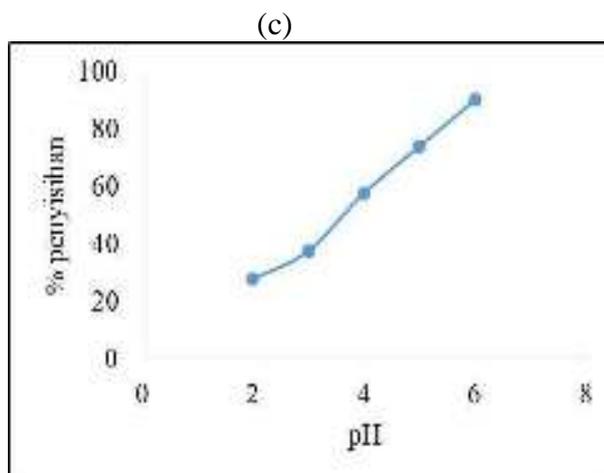
T (K)	K _{ads} (L.g ⁻¹)	ΔG _{ads} (Kj.mol ⁻¹)	ΔS _{ads} (Kj.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
303	0,0091	11,845	0,328
308	0,0470	7,8310	0,335
318	0,1205	5,5940	0,332
328	0,7670	0,7230	0,336
333	0,8184	0,5550	0,332

Terlihat pada Tabel 5.29, Tabel 5.30, dan Tabel 5.31 untuk %adsorpsi ion logam Pb²⁺ pada rentang suhu 30°C – 60°C lebih besar daripada kedua ion logam Cd²⁺ dan Ni²⁺. Hal ini terlihat dari harga entropi adsorpsi (ΔS_{ads}) untuk ion Pb²⁺ yang memiliki harga paling rendah dibanding kedua ion logam Cd²⁺ dan Ni²⁺. Jadi, derajat ketidakteraturannya paling kecil, artinya adsorpsi ion Pb²⁺ berlangsung paling mudah dan lebih cepat. Disamping itu, dari harga ΔG_{ads} khususnya pada suhu 60°C untuk ion logam Pb²⁺ bernilai **negatif**, artinya proses adsorpsinya berlangsung spontan dibandingkan dengan kedua ion logam Cd²⁺ dan Ni²⁺.

5.18 Hasil Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Ion Logam Berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺

Pengaruh variasi pH terhadap % penyisihan ion Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ dapat dilihat pada Gambar 5.22.





Gambar 5.22 Grafik fungsi pH terhadap % penyisihan ion logam yang terserap (a) untuk ion Pb^{2+} (konsentrasi awal = 49,88 ppm), (b) untuk ion Cd^{2+} (konsentrasi awal = 49,77 ppm), dan (c) untuk ion Ni^{2+} (konsentrasi awal = 48,90 ppm) volume larutan ion logam sebanyak 50 mL, dengan kadar sekitar 50 ppm, massa adsorben = 0,5 g pada suhu $27^{\circ}C$, kecepatan pengadukan 120 rpm.

pH optimum rata-rata untuk adsorpsi ketiga ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} adalah 6, bila pH di atas 6 maka akan terjadi peristiwa pengendapan ketiga ion logam tersebut menjadi bentuk hidroksidanya (nilai $K_{sp} Pb(OH)_2 = 2 \times 10^{-19}$, $K_{sp} Cd(OH)_2 = 2 \times 10^{-14}$, dan $K_{sp} Ni(OH)_2 = 6 \times 10^{-18}$ pada suhu $25^{\circ}C$). Oleh karena itu pH optimum dibatasi pada pH 6 yaitu pH asli dari larutan limbah sintetik ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .

5.19 Hasil Penggunaan Ulang Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika

Berikut ini adalah tabel data hasil penggunaan ulang adsorben LTP- Silika untuk adsorpsi ketiga ion logam ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .

Tabel 5.32 Data hasil penggunaan ulang adsorben LTP-Silika untuk % penyisihan ketiga ion logam ion Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} .

Penggunaan ulang adsorben	% Penyisihan		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}
1.	68,805	72,051	93,069
2.	67,401	70,024	90,124
3.	65,297	68,118	88,201
4.	42,081	46,167	62,399
5.	38,702	40,028	50,102

Keterangan :

volume larutan ion logam = 50 mL Massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g Waktu kontak = 120 menit

Konsentrasi awal Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berturut-turut : 49,88 ppm, 49,84 ppm, dan 49,92 ppm

Kecepatan pengadukan = 120 rpm

pH awal Pb^{2+} = 5,2, pH awal Cd^{2+} dan Ni^{2+} = 6

Penggunaan ulang adsorben LTP-Silika untuk adsorpsi ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} hanya dibatasi sampai tiga kali saja, di atas penggunaan ulang tiga kali terjadi penurunan cukup dratis % penyisihan ketiga ion logam tersebut. Hal ini dikarenakan terjadinya penurunan kemampuan kinerja gugus-gugus aktif dari adsorben LTP- Silika yang mengikat ketiga ion logam tersebut.

5.20 Hasil Adsorpsi Isotermis Sistem Campuran *Biner* dan *Terner* Ion Logam dari Limbah Sintetik oleh Adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi pada Silika

Tabel 5.33 % Penyisihan campuran ion logam biner limbah sintetik oleh adsorben LTP-Silika

Campuran Limbah Sintetik Ion Logam Biner	% Penyisihan (%)
Pb^{2+} dan Cd^{2+} (pH awal = 4, pH akhir = 6)	57,83 dan 39,75
Pb^{2+} dan Ni^{2+} (pH awal = 5, pH akhir = 6)	56,54 dan 51,20
Ni^{2+} dan Cd^{2+} (pH awal = 5, pH akhir = 6)	49,94 dan 46,31

Keterangan :

Volume campuran ion logam Biner = 50 mL Massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g Waktu kontak = 120 menit

Konsentrasi awal Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berturut-turut: 47,20 ppm, 20,35 ppm, dan 49,20 ppm

Kecepatan pengadukan = 120 rpm

pH awal adalah pH asli dari campuran biner ion logam

Tabel 5.34 % Penyisihan campuran ion logam terner limbah sintetik oleh adsorben LTP-Silika

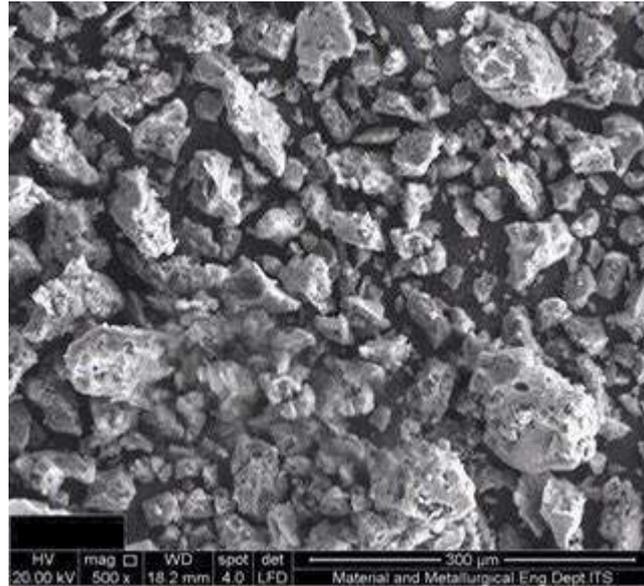
Campuran Limbah Sintetik Ion Logam Terner	% Penyisihan (%)
Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (pH awal =5, pH akhir = 7)	46,57 ; 28,63; 35,44

Keterangan :

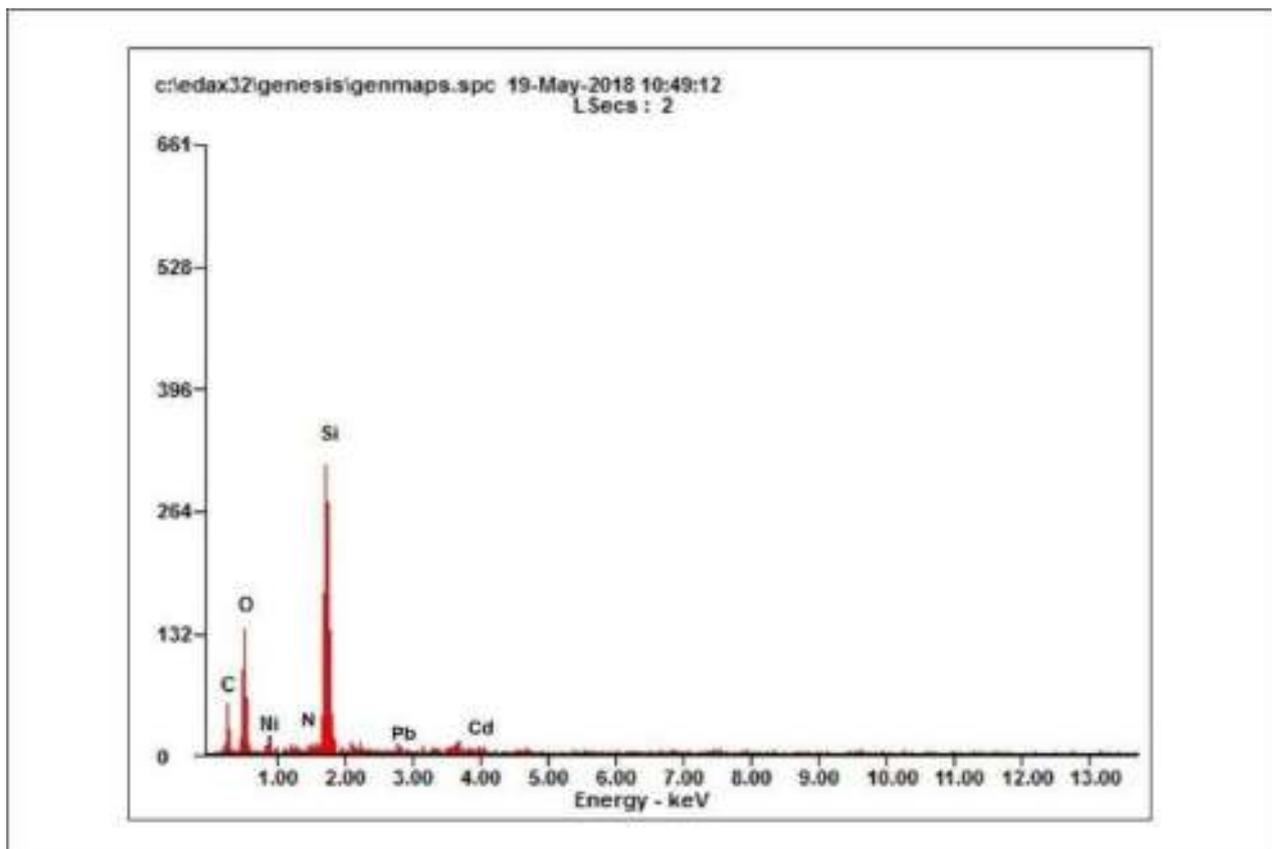
Volume campuran ion logam Terner= 50 mL Massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g
Waktu kontak = 120 menit
Konsentrasi awal Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} berturut-turut: 46,90 ppm, 20,20 ppm, dan 48,90 ppm
Kecepatan pengadukan = 120 rpm
pH awal adalah pH asli dari campuran terner ion logam

Dari Tabel 5.33 terlihat bahwa terjadi kompetisi ion logam berat untuk memperebutkan gugus aktif pendonor elektron bebas dalam adsorben baik untuk campuran biner ion logam maupun campuran Terner. Dalam ion Pb^{2+} yang paling disukai oleh gugus-gugus aktif adsorben LTP-silika dibandingkan kedua ion logam lainnya dikarenakan sesuai dengan teori bahwa % karakter kovalen interaksi antara ion logam Pb^{2+} dengan atom-atom donor pasangan elektron bebas (atom N dan O) dari gugus –gugus aktif adsorben limbah LTP-silika mempunyai harga paling besar, sehingga interaksi ikatan antara ion Pb^{2+} dengan gugus donor lebih stabil dari pada kedua ion logam lainnya (lihat Tabel 5.16). Hal yang sama juga terjadi pada sistem campuran ion logam terner.

Untuk membuktikan apakah campuran ketiga ion logam berat telah teradsorpsi oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika dilakukan karakterisasi dengan SEM-EDX yang dapat dilihat pada Gambar 5.23 dan Gambar 5.24, serta tabel kandungan unsur (% b/b) yang ada dalam adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika yang telah mengadsorpsi ketiga ion logam tersebut seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.35.



Gambar 5.23 Hasil SEM adsorpsi campuran ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah sintetik oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika.



Gambar 5.24 Hasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi campuran ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika

Tabel 5.35 Kandungan unsur dalam %berathasil analisis kandungan unsur dengan EDX untuk adsorpsi campuran ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} oleh adsorben limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika

<i>CK</i>	19.93	29.83
<i>OK</i>	34.91	44.96
<i>NiL</i>	01.08	00.60
<i>NK</i>	02.24	01.04
<i>PbK</i>	01.95	00.24
<i>SiK</i>	39.40	23.13
<i>CdK</i>	00.74	00.48
<i>Matrix</i>	<i>Correction</i>	ZAF

5.21 Aplikasi adsorben Limbah Tahu Padat Terimmobilisasi Silika pada Limbah Riil *Electroplating*

Kadar ion-ion logam berat yang ada dalam limbah riil *electroplating* dapat dilihat pada Tabel 5.36.

Tabel 5.36 Jenis dan kadar logam berat dalam limbah riil *electroplating*

Jenis ion logam berat dalam limbah riil <i>electroplating</i>	Konsentrasi (ppm)
Pb^{2+}	46,51
Cd^{2+}	19,12
Ni^{2+}	48,10
Zn^{2+}	51,60
Cu^{2+}	28,61
Cr^{2+} total	38,60

Sedangkan hasil %penyisihan campuran ketiga ion loga Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah riil *electroplating* oleh adsorben LTP-Silika dapat dilihat pada Tabel 5.37.

Tabel 5.37 % Penyisihan Campuran Terner ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah riil *electroplating* oleh adsorben LTP-Silika

Campuran Limbah Riil <i>electroplating</i> Ion Logam	% Penyisihan (%)
Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} (pH awal = 5, pH akhir = 7)	40,61; 16,25; 20,77

Keterangan:

Volume campuran ion logam limbah riil *electroplating* = 50 mL

Massa adsorben LTP-Silika = 0,5 g

Waktu kontak = 120 menit Kecepatan pengadukan = 120 rpm

pH awal adalah pH asli dari limbah riil *electroplating*

Dari Tabel 5.37 % penyisihan campuran ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah riil *electroplating* terlihat bahwa ion Pb memiliki % penyisihan yang terbesar. Penjelasannya sama pada penjelasan limbah sintetik campuran ion logam Biner dan Terner. Tetapi % penyisihan ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} dalam limbah riil *electroplating* lebih kecil dari pada dalam limbah sintetik. Hal ini dikarenakan dalam limbah riil terdapat lebih dari tiga logam berat yang semuanya saling berkompetisi satu sama lain untuk diadsorpsi oleh adsorben LTP-Silika. Sehingga kemampuan adsorben LTP-Silika untuk penyisihan campuran ion logam dalam limbah riil lebih rendah dibanding bila dipakai dalam limbah sintetik.

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa limbah tahu padat terimmobilisasi pada silika memiliki struktur sebagian besar didominasi oleh struktur **amorf**, sedangkan karakterisasi dengan FTIR menunjukkan interaksi antara gugus aktif dari silika dengan gugus aktif dari limbah tahu padat melalui pembentukan **ikatan hidrogen antar molekul** dan **dipol dengan dipol terinduksi**. Karakterisasi ukuran partikel adsorben LTP-Silika dengan PSA menunjukkan ukuran rata-rata partikel berskala **mikrometer**. Karakterisasi dengan SEM-EDX menunjukkan bahwa permukaan adsorben LTP-Silika memiliki banyak pori, dan kandungan unsur dalam adsorben meliputi unsur C, N, O, P, Si, dan Ca. Karakterisasi dengan BET-BJH didapatkan adsorben LTP-Silika memiliki luas permukaan BET sebesar **60,2103 m².g⁻¹**, volume pori sebesar **0,147072 cm³.g⁻¹** serta ukuran pori rata-rata sebesar **5,9724 nm** yang tergolong jenis mesopori, dan lebih tahan terhadap serangan bakteri daripada limbah tahu padat yang tanpa terimmobilisasi dengan silika.
2. Model adsorpsi isoteremis yang sesuai untuk ketiga ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ adalah model **BiLangmuir**. Sedangkan model kinetika adsorpsi untuk ion logam berat Pb²⁺ menunjukkan jenis orde satu semu dan orde dua semu. Sedangkan untuk ion logam berat Cd²⁺ dan Ni²⁺ menunjukkan jenis orde yang seragam, yaitu orde dua semu, dengan urutan laju adsorpsi awal (h) sebagai berikut: $h = h_{Ni^{2+}} > h_{Cd^{2+}} > h_{Pb^{2+}}$. Studi termodinamika adsorpsi untuk ketiga ion logam berat Pb²⁺, Cd²⁺, dan Ni²⁺ memiliki rentang temperatur 30°C-60°C berjenis endotermik dan memiliki harga entalpi adsorpsi rata-rata berturut-turut adalah sebagai berikut : $\Delta H_{rata-rata} = 95,553$ KJ.mol⁻¹, 122,249 KJ.mol⁻¹, dan 111,092 KJ.mol⁻¹ dengan ion Pb²⁺ memiliki harga ΔG_{ads} dan ΔS_{ads} relatif lebih kecil dari ion Cd²⁺, dan Ni²⁺.

3. Dari kompetisi campuran Biner maupun Terner ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} , ion Pb^{2+} yang memiliki persentase penyisihan yang paling besar dikarenakan persentase karakter kovalen interaksi antara ion Pb^{2+} , dengan gugus atom pendonor pasangan elektron bebas (atom N dan atom O) dari adsorben LTP-silika paling besar, sehingga interaksi ikatan ion Pb^{2+} dengan gugus pendonor lebih stabil dalam pelarut polar.

6.2 Saran

Perlu diteliti penggunaan immobilisator silika lainnya yang disintesis dengan menggunakan prekursor tertraetil ortosilikat (TEOS), tetrametil ortosilikat (TMOS) atau immobilisator selain silika yang berbasis biopolimer (seperti natrium alginat) yang diharapkan dapat lebih meningkatkan % penyisihan terhadap ketiga ion logam berat Pb^{2+} , Cd^{2+} dan Ni^{2+} terutama bila diaplikasikan pada limbah riil *electroplating*.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusnar, H. 2008. **Analisa Pencemaran dan Pengendalian Pencemaran**. USU Press. Medan, hal: 20-23.
- Agustina, S., Kurniasih, Y., dan Mariska, J., 2013. **Aplikasi *Gracilariaverrucosa* sebagai Biosorben untuk Menurunkan Kadar Logam Berat**. *Seminar Nasional, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Pendidikan Ganes ha*. 3(4), hal: 2-6.
- Alkamo, I. E., 2001, *Fundamental of Microbiology 6th ed*, Sudbury, MA : Jones and Bartlett, pp.93-96.
- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthia, M.I., Issaa, A.A., Khraishehb, M.A., and Walker, G.M., 2006, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using Natural Sorbents: ***Equilibrium and Kinetic Studies***, *Water Research*, 40, pp.2645-2658.
- Alloway, B. J., & Ayres, D. C. 1993. ***Chemical Principles of Environmental Pollutio***, Blackie Academic and Professional, Glasgow. pp.16-43.
- Atkins, P. & Julio, D.P. 2010. ***Physical Chemistry***, W.H Freeman and Company. New York. pp.884-885.
- Ayrancy, E., Hoda, N., 2005, ***Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Active Carbon-Cloth Chemosphere***, 60(11), pp.1600-1607.
- Ban, S., van Laak, N.C., Ldaners, J., Neimark, V., de Jongh, P.E., de Jong, K.P., Vlugt, T.J.H., 2010, ***Computer Simulation of Zeolite : Adsorption, Diffusion, and Dealumination***, *J. Phys. Chem. C*, 114, pp.2056-2065.
- Bhuvaneshwari, S., & Sivasubramanian, V. 2014. ***Equilibrium, Kinetics, and Breakthrough Studies for Adsorption of Cr (VI) on Chitosan***. *Chem. Eng. Comm.*, 201, pp.834–854.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984, ***Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites***, *Water Rest*, 18(12), pp.1501-1507.
- Blanes, P. S., Bordoni, M. E., González, J. C., García, S. I., Atria, A. M., Sala, L. F., & Bellú, S. E. 2016. ***Application of Soy Hull Biomass in Removal of Cr(VI) from Contaminated Waters Kinetic, Thermodynamic, And Continuous Sorption Studies***, *Biochemical Pharmacology*, 4(1), pp.516–526.
- Branger, C., Meouche, W., & Margaillan, A. 2013. ***Recent Advances on Ion-Imprinted Polymers, Reactive and Functional Polymers***. 73(6), pp.859–875.
- Buhani, Suharso, dan Sembiring, Z. 2006. ***Biosorption of Metal Ions Pb(II), Cu(II), and Cd(II) on Sargassum duplicatum Immobilized Silica Gel Matrix***. *Indo. J. Chem*, 6(3), pp.245 – 250.
- Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S., 2010, ***Production of Metal Ion Imprinted Polymer from Mercapto-Silica Trough Sol-Gel Process as Selective Adsorbent of Cadmium***, *Desalination*, 25, pp. 83-89.
- Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S., 2011, ***Proses Sol-Gel dalam Pembuatan Hibrida Mercapto-Silika untuk Adsorpsi Ion Cu(II) dalam Larutan***, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 19(3), hal: 264-272.
- Buhani, Suharso, Fitriyani, A.Y., 2013, ***Comperative Study of Adsorpstion Ability of Ni(II) and Zn(II) Ionic Imprinted Amino-Silica Hybrid Toward Target Metal in Solution***, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 25 No.5: 2875-2880.

- Callister Jr, W.D., & Rethwisch, D.G., 2009, *Material Science dan Engineering an Introduction 8th*, John Wiley & Sons Inc.
- Connell, D.W. 1974. *Water Pollution Cause and Effects in Australia*, University of Queensland Press. Queensland.
- Coradin, T., Lopez, P.J., 2003, *Biogenic Silica Patterning Simple Chemistry or Subtle Biology*, *Chem.Bio.Chem.*, 72, pp. 80-84.
- Darmono, 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI Press, Jakarta, hal.6-7. *Carbon from Rosmarinus Officinalis Leaves*, *American. J. Anal. Chem.*, 2015, 6, 1-10.
- Desiriana, R. 2016. Modifikasi Abu Kelud 2014 Sebagai Bahan Adsorben Ion Logam Tembaga (II) dan Nikel (II) dengan Asam Sulfat. *Skripsi*. Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta.
- Donohue, M. D., & Aranovich, G. L., 1998, **Classification of Gibbs Adsorption Isotherms**, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol 76-77, pp 137-152.
- Erhayem, M. and Sohn, M., 2015, Effect of humic acid source on humic acid adsorption onto titanium dioxide nanoparticles. *Sci. Total Environ.*, 470–471, pp 92–9897.
- Fabian, H., & Mantele, W., 2002, *Infrared Spectroscopy of Proteins*, John Willey & Sons Ltd.
- Gubernur Jawa Timur. 2013. **Peraturan Gubernur Jawa Timur Nomor 3 Tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya**. Gubernur Jawa Timur, Surabaya. 32.
- Hartati, S., & Budianta, D., 2016, *Adsorption of Lead Content in Leachate of Sukawinatan Landfill Using Solid Waste of Tofu*, *Sriwijaya Journal of Environment*, 1(2), pp.42–46.
- Hayes, C. R., 2012, *Heavy Metals: Leads*, dalam Torgal, F. P., Jalali, S., and Fucic, A (eds), *Toxicity of Building Materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 10, pp.283-296.
- Ho, Y.S. & McKay, G., 1999, *Pseudo-second Order Model for Sorption Processes*, *Process Biochem.* 34(5), pp.451-465.
- Hutagalung, H.P., 1984. **Logam berat dalam lingkungan Laut**. *Pewartaoceana* IX No. 1 tahun 1984.
- Israelachvili, J.N., 1993, *Intermolecular and Surface Forces with Application to Colloidal and Biological Systems*, *Academic Press*, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, pp. 21-23 and pp.38-40.
- Itodo, A.U., Abdurrahman, F.W., Hassan, L.G., Maigandi, S.A., Happines, U.O., 2009, *Diffusion Mechanism and Kinetics of Biosorption of Textile Dye by H₃PO₄ and ZnCl₂ Impregnated Poultry Waste Sorbents*, *International Journal of Natural and Applied Sciences*, 5(1), pp. 7-12.
- Jacobs, M., 1962, *The Chemical Analysis of Foods and Food Products 3rd ed*, D. Van Nostrand Company, Inc. New York, pp.50-60.
- Kratochvil, D., and Volesky, B., 1998, *Advances in The Biosorption of Heavy Metals*, *Trends Biotechnol.*, 16(7), pp.291-300.
- Kuncoro, E. P., Fahmi, M. Z., & Ama, F., 2017, **Material Komposit Berbahan Dasar Ampas Limbah Tahu sebagai Adsorben Merkuri, Timbal, Kadmium, Tembaga, dan Seng: Upaya**

- Pengendalian Pencemaran air.** Laporan akhir tahun penelitian terapan unggulan perguruan tinggi, UNAIR.
- Langenati, R., M., Rachmad M., Mustika, D., Wasito, B., dan Ridwan, 2012, **Pengaruh Jenis Adsorben dan Konsentrasi Uranium Terhadap Pemungutan Uranium dari Larutan Uranil Nitrat.** *J. Tek. Bhn. Nukl. BATAN*, **8(2)**, hal:97.
- Largitte, L., & Pasquier, R., 2016, *A Review of the Kinetics Adsorption Models and Their Application to The Adsorption of Lead by an Activated Carbon*, *Chemical Engineering Research and Design*, 109, pp.495–504.
- Lagergren, S., 1898, *About The Theory of So-Called Adsorption of Soluable Substances*, *K. Scen, Vetensk. Handl*, 24(4), pp. 1-39.
- Levine, I.N., 1995, *Physical Chemistry Fourth Edition*, McGraw-Hill, Inc., pp 545- 546 and pp.465-469.
- Liu, D., Li, Z., Li, W., Zhong, Z., Xu, J., Ren, J., & Ma, Z., 2013, *Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Soy Protein Hollow Microspheres*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, pp.11036–11044.
- Manahan, S.E., 2008, *Environmental Chemistry, 8th edition*, CRC Press, pp.169-173.
- Mane, V.S., Mall, I.D., and Srivasta, V.C., 2007, *Kinetic and Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice husk ash*, *J. Environ. Manage.*, 84, pp.390–400.
- Mathew, B. B., Jaishankar, M., Biju, V. G., & Beeregowda, K. N., 2016, *Role of Bioadsorbents in Reducing Toxic Metals.* *Journal of Toxicology*, (Article ID 4369604), 13 pages.
- Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E., Johns, M. M., & Toles, C. A., 1999, *Enhanced Metal Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid.* *Bioresource Technology*, 69, pp.263–268.
- Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia. 2014. **Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah.** Menteri lingkungan Hidup republik Indonesia. Jakarta. 1-85.
- Miaratiska, N. dan Azizah, R. 2015. **Hubungan Paparan Nikel dengan Gangguan Kesehatan Kulit pada Pekerja Industri Rumah Tangga Pelapisan Logam di Kabupaten Sidoarjo.** *Jurnal Kesehatan Lingkungan.* Universitas Airlangga. **1(1)**, hal: 25-36.
- Misra, B. K., Jal, P. K., & Patel, S., 2004, *Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions*, *Talanta*, 62, pp.1005–1028.
- Mukimin, A., 2006, **Pengolahan Limbah Industri Berbasis Logam dengan Teknologi Elektrokoagulasi Flotasi**, *Tesis*, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Naja, G., dan Volesky, B., 2011, *The Mechanism of Metal Cation and Anion Biosorption*, pp.47 – 50.
- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., & Tung, K. L., 2013, *Bioresource Technology Feasibility of Iron Loaded “okara” for Biosorption of Phosphorous in Aqueous Solutions*, *Bioresource Technology*, 150, pp.42–49.

- Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Nguyen, T. V, Zhang, J., Liang, S., Nguyen, N. C., 2014, *Bioresource Technology a Comparative Study on Different Metal Loaded Soybean Milk by-product "okara" for Biosorption of Phosphorus from Aqueous Solution*, *Bioresource Technology*, 169, pp.291–298.
- Ninfa, A. J., Ballaw, David, P., Benore, Marilee, 2010, *Fundamental Laboratory Approaches fo Biochemistry and Biotechnology second edition*, United Stated of America : John Willey & Sons, inc. pp.50-60.
- Nonong. 2010. **Pemanfaatan Limbah Tahu Sebagai Bahan Penyerap Logam Krom, Kadmium, dan Besi dalam Air Lindi TPA**, *Jurnal Pembelajaran Sains*, 6(2), hal:257-269.
- Nurfitriyani, A., Warhani, E., dan Dirgawati, M., 2013, **Penentuan Efisiensi Penyisihan Kromium Heksavalen (Cr^{6+}) dengan Adsorpsi Menggunakan Tempurung Kelapa Secara Kontinu**, *Jurnal Online Institut Teknologi Nasional*, 2(1), hal:2.
- Oscik, J., 1982, *Adsorption*, John Willey & Sons, New York. pp.20
- Osman, M.M., Kholeif, S.A., Abou-Almaaty, N.A., & Mahmoud, M.E., 2004, *Analytical Sciences*, 20, hal: 847-852.
- Palar, H., 2004. **Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat**, Rineka Cipta, Jakarta, hal: 78 – 86.
- Peraturan Republik Indonesia. 2001. Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 Tentang Pengelolaan Kualitas Air Dan Pengendalian Pencemaran Air.
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M., Abburi, K., 2009, *Adsorptive removal of Copper and Nickel Ions from Water Using Chitosan Coated PVC Beads*, *Bioresource Technology*, 100 (1), pp.194–199.
- Prakash, S., Basu., S.K., Tuli, G.D. & Madan, R. D., 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*, S. Chand & Company LTD. Ram Nagar New Delhi, pp.890-893
- Pyrzynska, K. & Wierzbicki, T., 2005, *Sorption Behavior of Vanadium on Silica Gel Modified with Tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin*, *Analytical Sciences*. 21, hal: 951-954.
- Qoniah, I., Prasetyoko, D., Bahruji, H., Triwahyono, S., Jalil, A.A., Suprpto, Hartati, & Purbaningtias, T.E., 2015, *Direct Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates from Indonesian Kaolin Clay without Calcination*, 2015, *Applied Clay Science*, 118, pp.290-294.
- Rahaman, M, N. 1995. *Ceramic Pressing and Sintering. Department of Ceramics Engineering, University of Missouri, Rola*. pp.214-219.
- Rahayu, E.S., Rahayu, S., Sidar, A., Purwadi, T., Rochdyanto, S., 2012, **Teknologi Proses Produksi Tahu**, Kanisius, Yogyakarta, hal. 60-63.
- Reilly, C., 1991, *Metal Contamination of Food. 2nd Edition*, Elsevier Applied Science, London, pp.82
- Roqueul, F., J. Rouquerol., & K. Sing, 1999, *Adsorption by Powders dan Porous Solid : Principle, Methodology, dan Application*, London Academic Press, pp.465.
- Saeni, 1989. **Kimia Lingkungan**. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Pusat Antar Universitas. Ilmu Hayat. hal: 151.

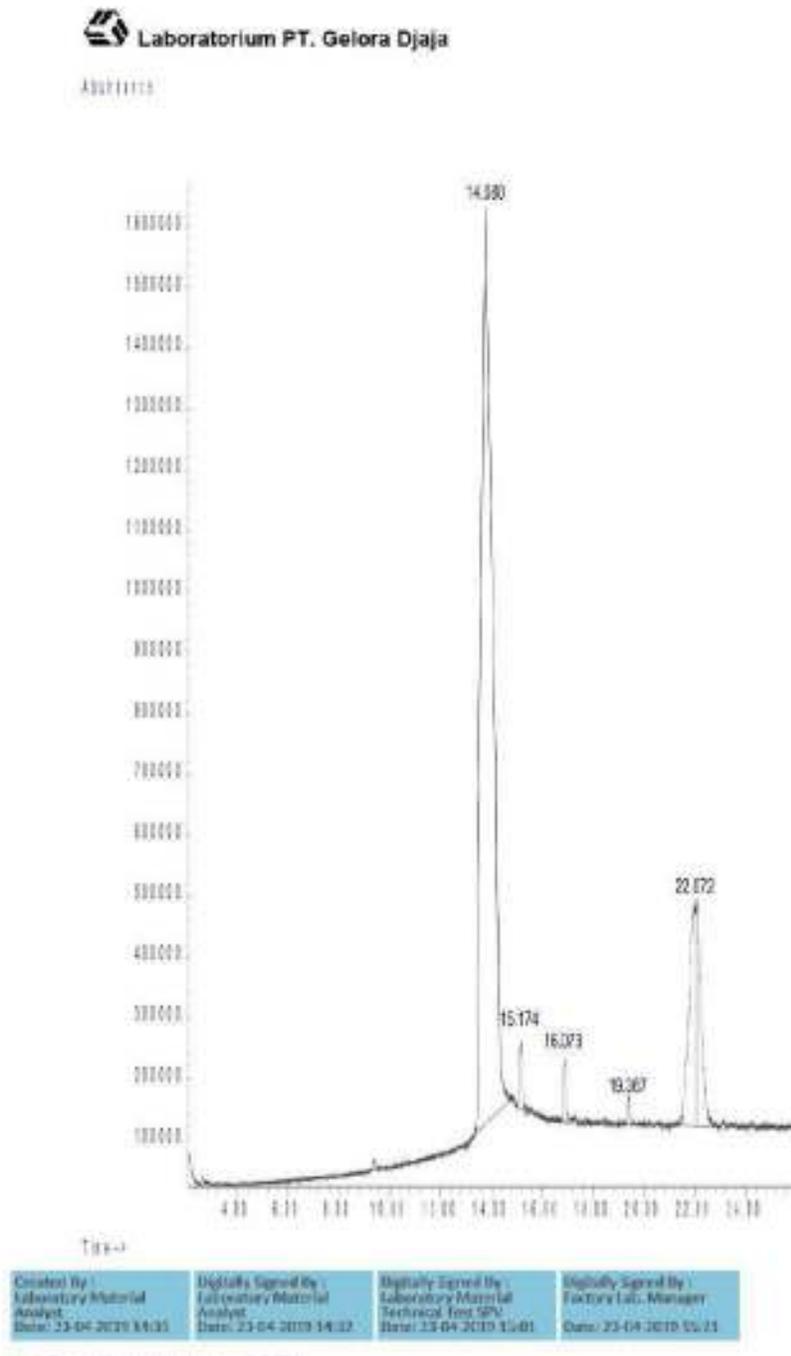
- Sahetapy, J, M, F., 2011, **Toksisitas Logam Berat Timbal (Pb) dan Pengaruhnya pada Konsumsi Oksigen dan Respon Hematologi Juvenil Ikan Kerapu Macan (*Epinephelus fuscoguttatus*)**. Tesis, Sekolah Pasca sarjana Institut Pertanian, Bogor.
- Setyono, H., Kusningrum, R.S., Mustikoweni, Nurhajati, T., Sidik, B.R., 2007, **Teknologi Pakan Hewan, Analisis Proksimat dan pengolahan pahan, Bagian Ilmu Peternakan Laboratorium Makanan Ternak**, Fakultas Kedokteran Hewan, Universitas Airlangga.
- Setiyono dan Yudo, S., 2008, **Dampak Pencemaran Lingkungan Akibat Limbah Industri Pengolahan Ikan di Muncar (Studi Kasus Kawasan Industri Pengolahan Ikan di Muncar – Banyuwangi)**, *Pusat Teknologi Lingkungan, BPPT*. 4(1), hal:69.
- Sharma, O., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V., 1990. A Review on Applicability of Naturally Available Adsorbents For the Removal of Hazardous Dyes From Aqueous Waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, 183 (1-4), pp 151-195.
- Shofa, 2012, **Pembuatan Karbon Aktif Berbahan Baku Ampas Tebu Dengan Aktivasi Kalium Hidroksida**. *Jurnal Fakultas Teknik UI*, hal: 1 – 15.
- Singer, M, J, & Hanson, L., 1969, **Lead Accumulation in Spills Near Highways in the Twin Cities Metropolitan Area**, *Soil Science Society of America Proceedings*, (3), pp.152-153.
- SNI 6989.59. 2009. **Air dan Air Limbah – Bagian 59: Metoda pengambilan contoh air limbah**. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta. 16.
- Srihari, V., Madhan, S., Das, A., 2005, **Kinetics of Phenol sorption by Raw Agrowastes**, *Applied Science*, 6(1), pp. 47-50.
- Srivastava, S., and Goyal, P., 2010, **Novel Biomaterials “Decontamination of Toxic Metals from Waste Water”**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York. 8, pp.99 and pp. 125.
- Sudarmaji, J., Mukono, dan Corie I. P., 2006. **Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampaknya Terhadap Kesehatan**. Kesehatan Lingkungan FKM. UNAIR. hal :129.
- Suzuki, M. 1990. **Adsorption Engineering**. Kondansha LTD, Tokyo, pp.1-34
- Tangio, J. S., 2012. **Adsorpsi Logam Berat Timbal (Pb) dengan Menggunakan Biomassa Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes*)**, *Laporan Penelitian*. Fakultas Matematika dan IPA, Universitas Negeri Gorontalo, hal:18.
- Taslimah, S., Nuryono., & Narsito, 2005, **Pengaruh Keasaman Medium dan Imobilisasi Gugus Organik pada Karakter Silika Gel Dari Abu Sekam Padi**, *Jurnal Kimia sains dan Aplikasi*, 8(3), hal: 1-12.
- Thomas, W, J., & Crittenden, B, D., 1998, **Adsorption Technology and Design**, *Elsevier Science and Technology Books*, pp.9-29.
- Tian, H., 2011, **Processing and Properties of Soy Protein/Silica Nanocomposites Fabricated in Situ Synthesis**, *Journal of Composite Materials*, 46(4), pp.427– 435.
- Tiwari, S., Tipathi, I, P., & Tiwari, H, I., 2013, **Effects of Lead on Environment**, *International Journal of Emerging Research in Management & Technology*. (2), pp.1-3.
- Toledo, I.B., Gracia, M.A., Utrilla, J.R., Castilla, C.M., Frenandez, F.J., 2005, **Bisphenol a Removal from water by Activated Carbon, Effect of Carbon**

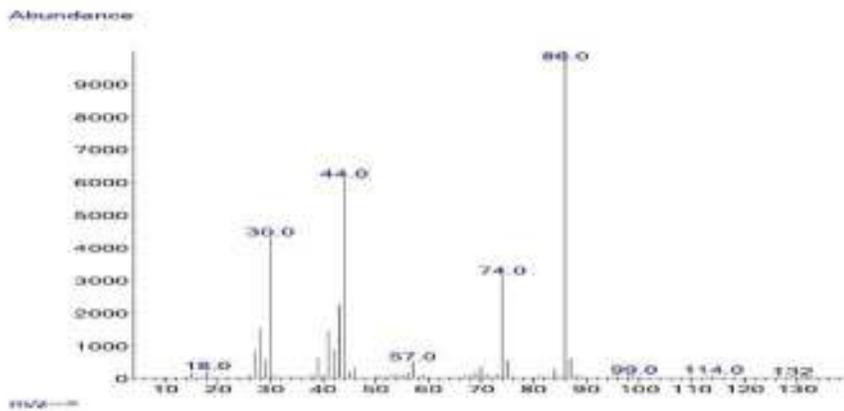
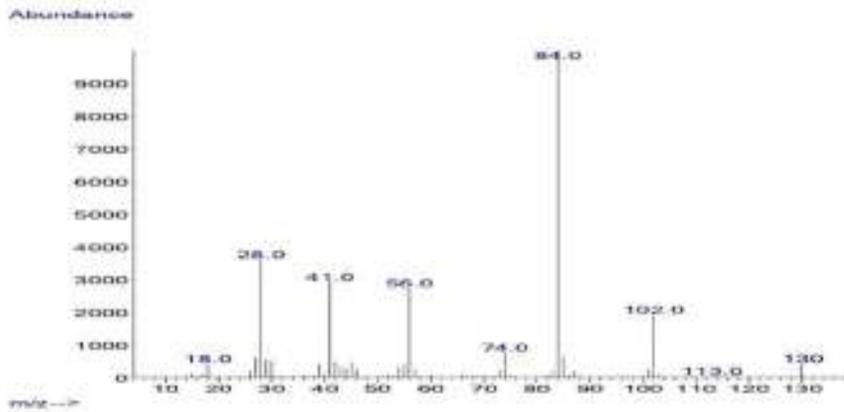
- Characteristic and Solution Chemistry, Environmental Science and Technology*, 39(6), pp. 6246-6250.
- Tran, H.N., You, S.J., Chao, H.P., 2016, *Thermodynamic Parameters of Cadmium Adsorption Onto Orange Peel Calculated Various Methods : A Comparison Study*, *Journal Environmental Chemistry Engineering*, 4(3), pp.2671-2682.
- Wang, L.H., Cavins, J.F., 1989, *Yield Amino Acid Composition, of Fraction Obtained During Tofu Production*, 66(4), pp.359-361.
- Wang, L.K., 2009, *Heavy Metals in The Environment*, CRC Press, Boca Raton.
- Wardhana, I. W., H. Dwi S., dan R. Dessy I., 2013, **Penggunaan Karbon Aktif dari Sampah Plastik untuk Menurunkan Kandungan Phosphat pada Limbah Cair**, *Jurnal Presipitasi*, 10(1), hal: 30-40.
- Warlina, L. 2004. **Pencemaran Air: Sumber, Dampak, dan Penanggulangannya**. Institut Pertanian Bogor.
- Widowati, W., Sastiono, A., dan Jusuf, R. 2008. **Efek Toksik Logam**. Yogyakarta. Andi.
- Wilkinson, F., 1980, *Chemical Kinetic and Reaction Mechanisms*, Van Nostrand Reinhold, pp. 230.
- Wogo, H. E., Kadang, L., & Mir, M. A. ,2014, **Termodinamika Adsorpsi Ca(II) dan Cd(II) pada Adsorben Ampas Tahu**. *Sains Dan Terapan Kimia*, 8(2), hal:120– 128.
- Worch, E., 2012, *Adsorption Technology in Water Treatment*, Dresden. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston.
- World Health Organization, 2011, *Lead in Drinking Water WHO*. Guidelines for Drinking Water Quality, pp.1-8.
- Yang, R.T. 2003. *Adsorbent: Fundamentals and Applications*, Canada. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Zdravkov, B.D., Čermák J.J, Šefara, M., Janků, J., 2007, *Pore Classification in the Characterization of Porous Materials : A Perspective*, *Central European Journal of Chemistry*, 5 (2), pp.385-395.
- Zobel, H.F., 1964, *X-Ray Analysis of Granular Starches in Method in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, New York, 4, pp.109-113
- Zobel, H.F., 1988, *Starch Crystal Transformation an Their Industrial Importance*, *Starch-Starke*, 40, pp. 1-7.

LAMPIRAN

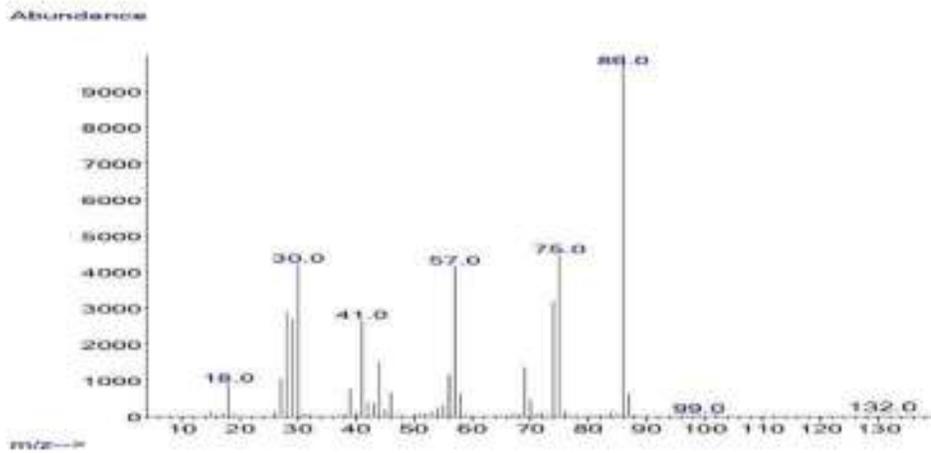
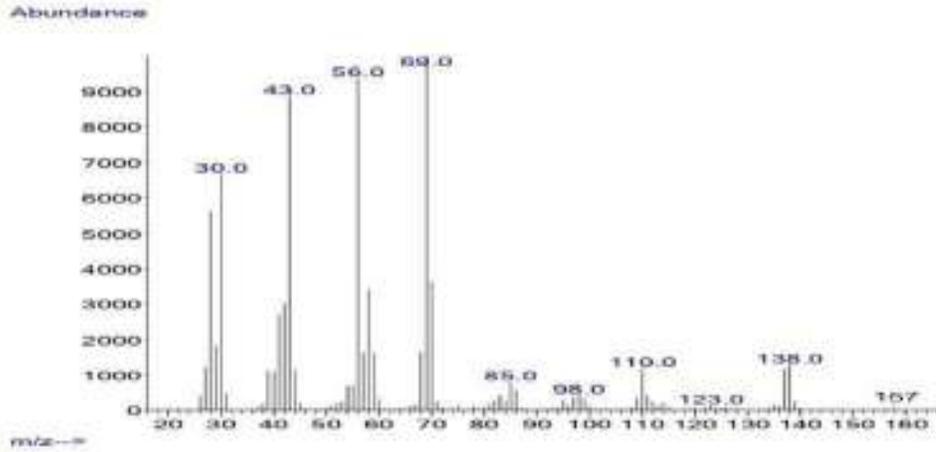
I. DATA PENDUKUNG

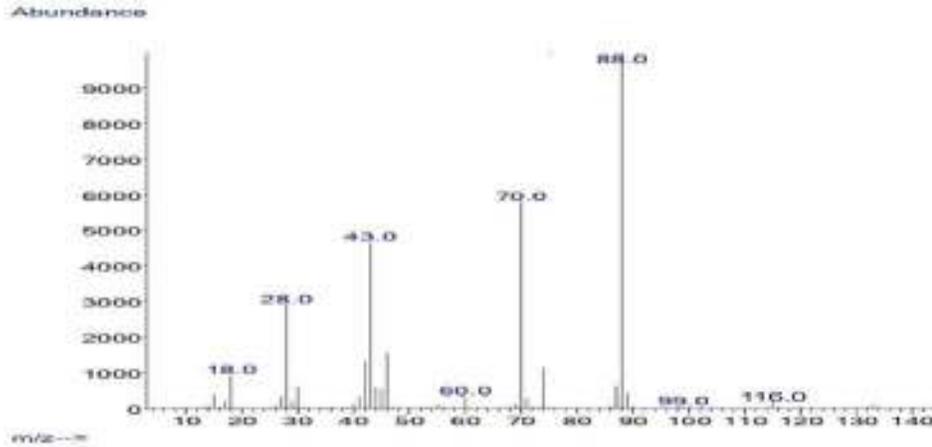
1. Lampiran Hasil Analisis Kualitatif Kandungan Asam Amino dalam Limbah Tahu Padat dengan LC MS





Created by : Laboratory Material Analyst Date: 23-04-2019 14:31	Digitally Signed By : Laboratory Material Analyst Date: 23-04-2019 14:32	Digitally signed by : Laboratory Material Technical test SPV Date: 23-04-2019 15:01	Digitally Signed By : Factory Lab. Manager Date: 23-04-2019 15:21
--	---	--	---





Method For Amino Acid Analyses

Defated freeze- dried sample was hydrolyzed for 24 hr by refluxing in 6 N hydrochloric acid, evaporated to dryness, and dissolved in citrate buffer at pH 2.2. A portion of the hydrolysate with norleucine as internal standard was analyzed for amino acids



Laboratorium PT. Gelora Djaja

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\
 Data File : 12041904.D
 Acq On : 12 Apr 2019 14:44
 Operator : KNUJ
 Sample : Limbah Tahu Padat (057 LU15)
 Misc : 1 gr sampel + 5 ml methanol
 ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST02.L Minimum Quality: 85
 C:\Database\Wiley275.L Minimum Quality: 85

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e
 Result Of LC MS Analysis

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	14.080	13.08	C:\Database\Wiley275.L - D-Glutamic Acid			Matching: 93%
2	15.174	2.41	C:\Database\Wiley275.L - Leucine			Matching: 94%
3	16.073	1.56	C:\Database\Wiley275.L - Arginine			Matching: 92%
4	19.367	0.72	C:\Database\Wiley275.L - Isoleucine			Matching: 95%
5	22.072	11.98	C:\Database\Wiley275.L - Asparatic acid			Matching: 93%

EKSTRAKTAHUHP-50+.M Mon Apr 22 11:04:18 2019

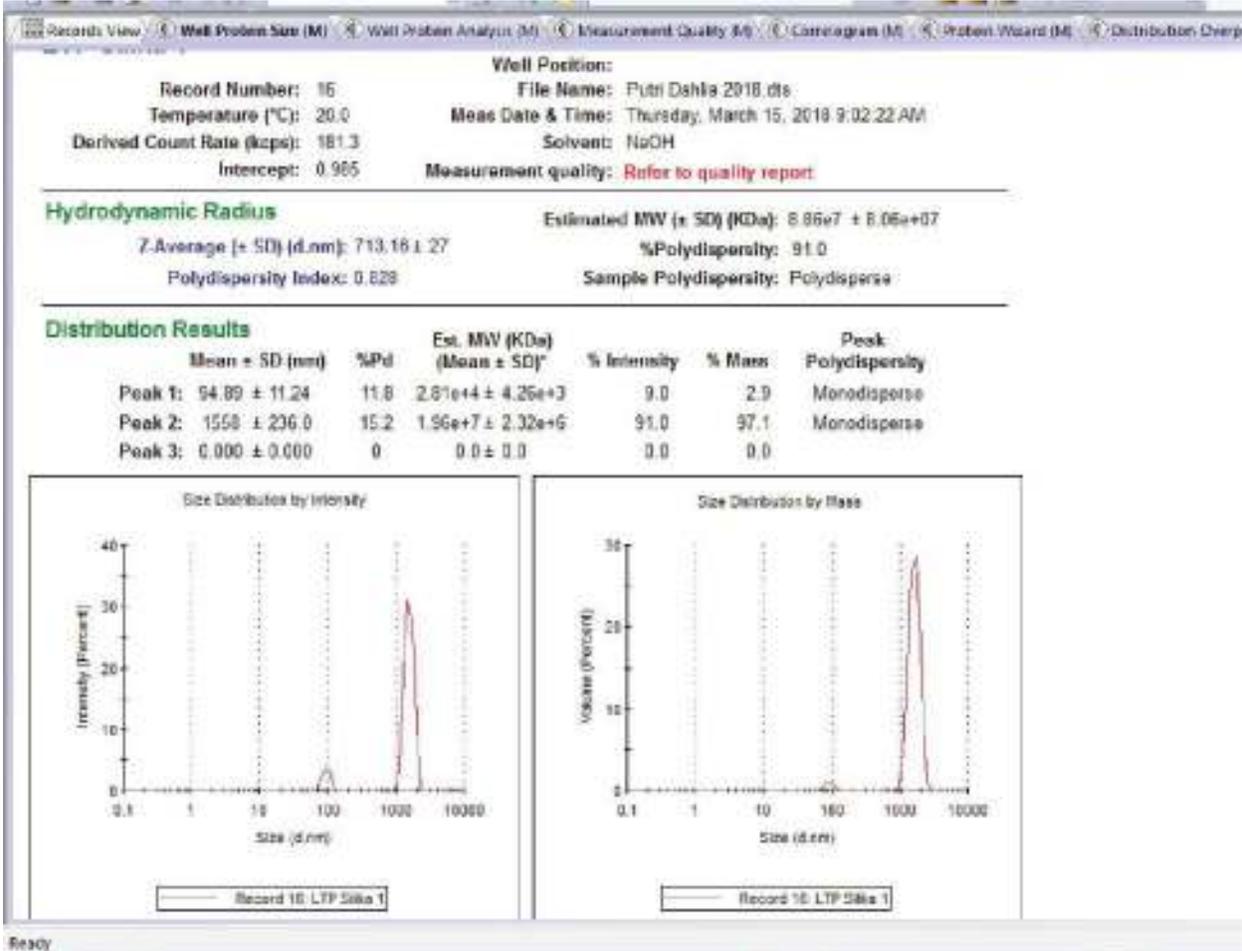
Mengetahui,

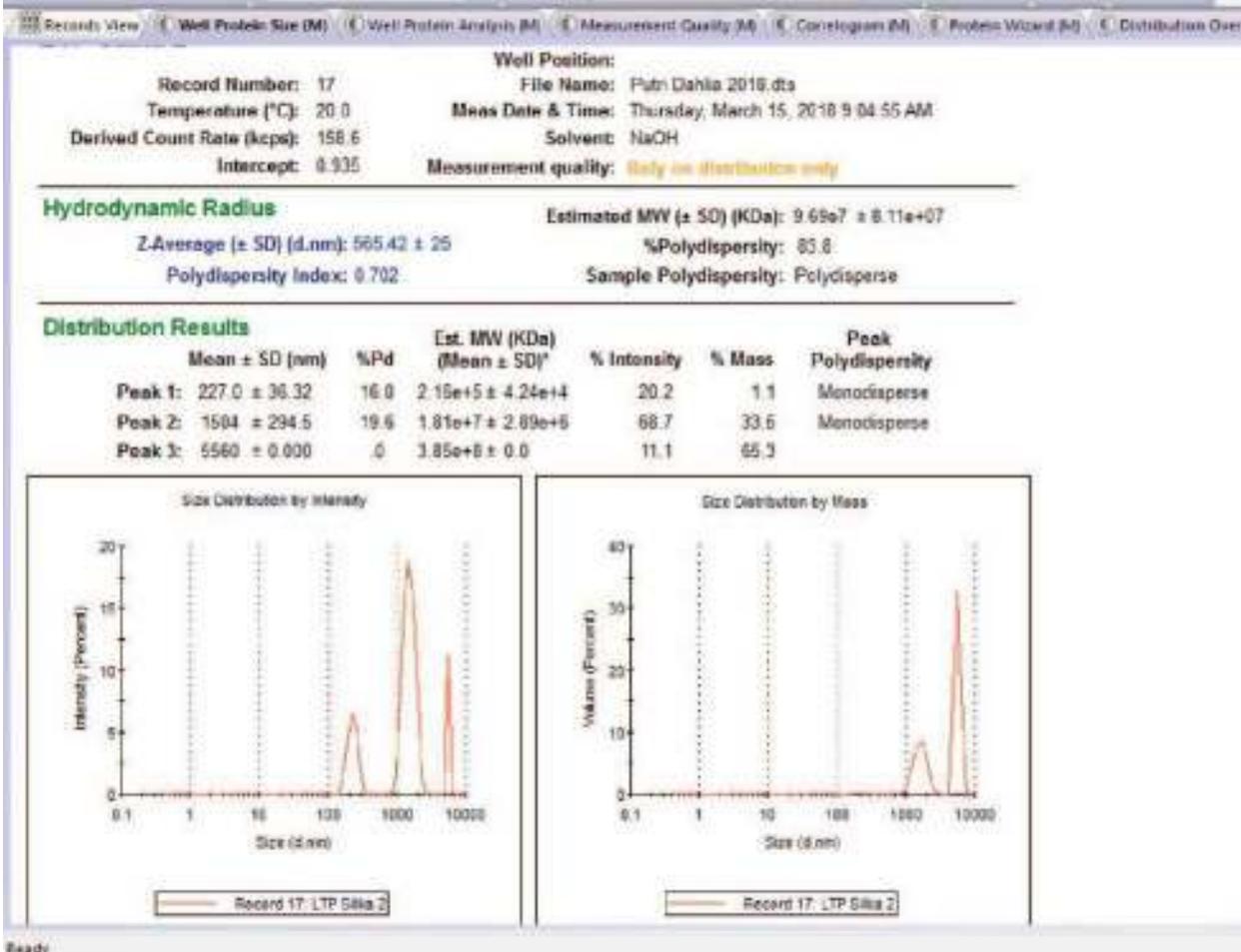
Dr. Mohammad Holil
 Factory Lab. Manager

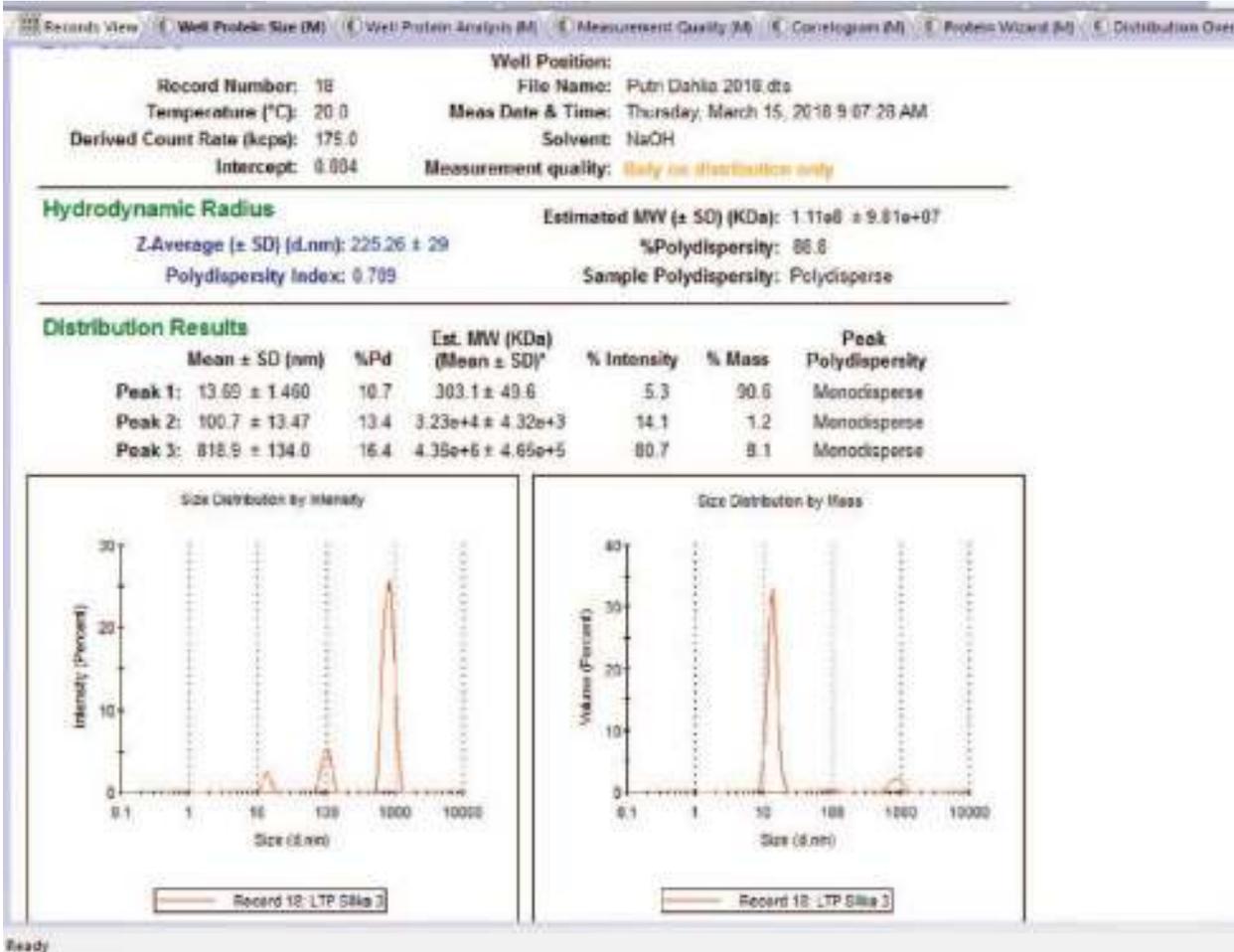
Surabaya, 22 April 2019
 Penanggung jawab Pengujian,

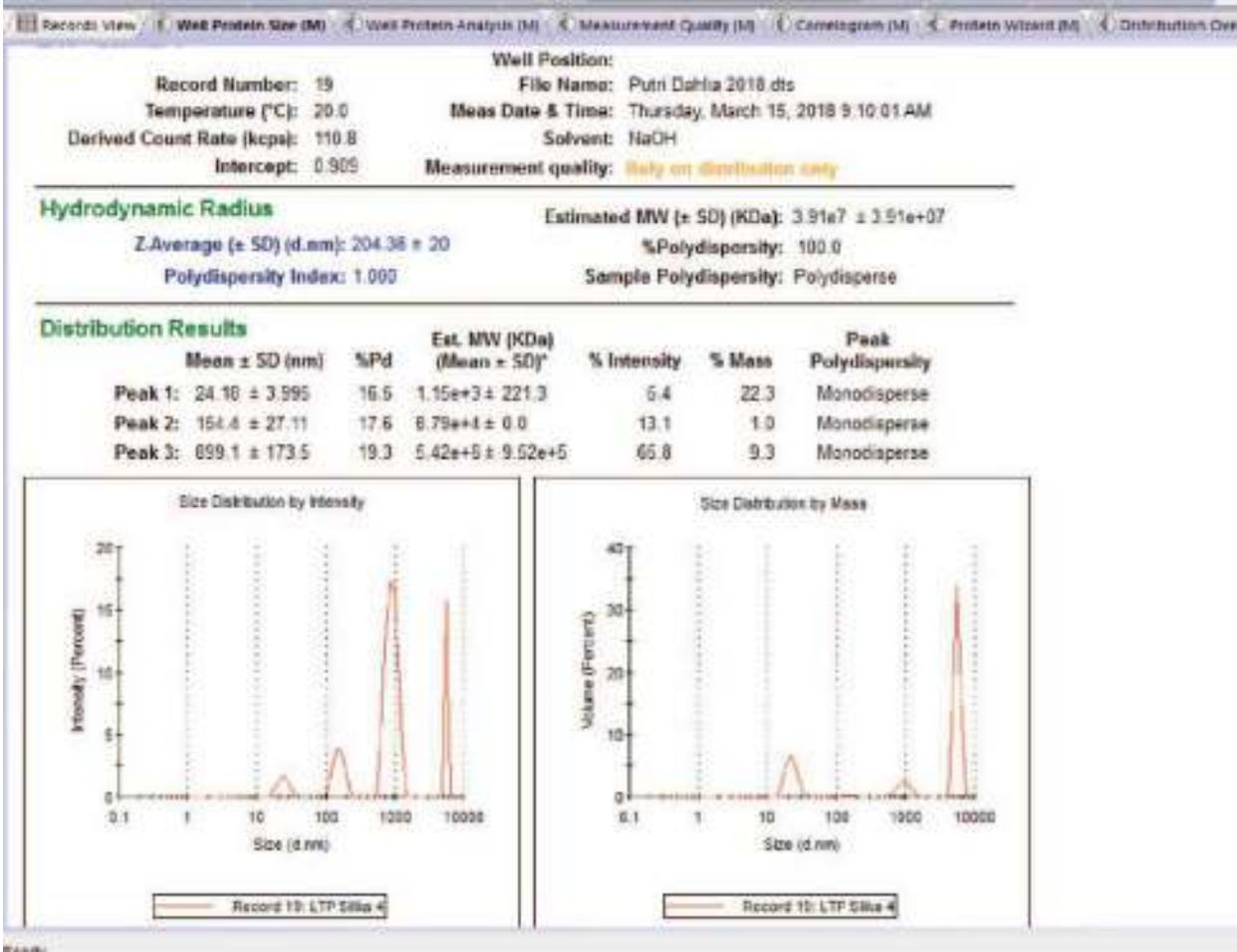
Kusnarijanto
 Lab. Material Technical Test SPV

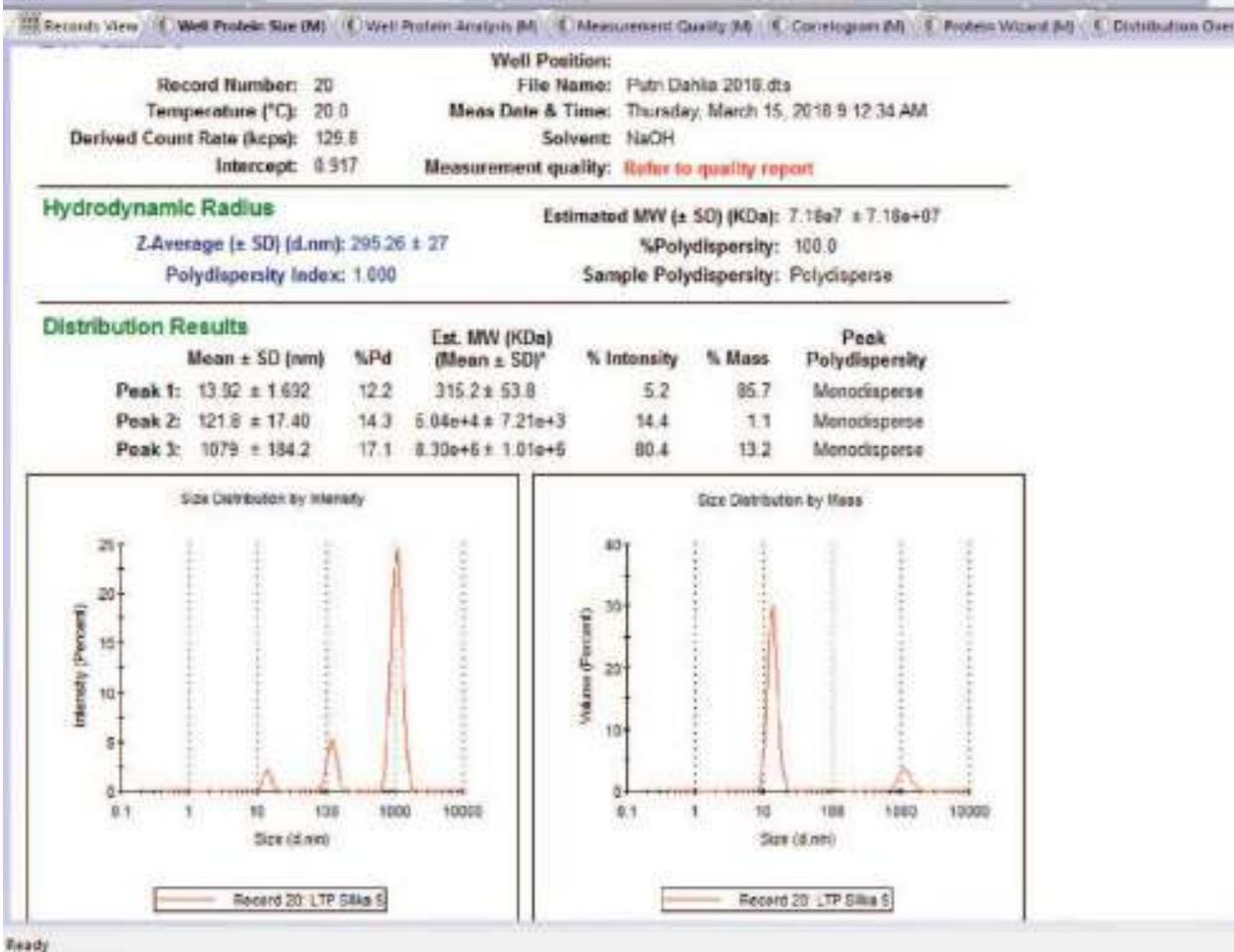
2. Analisis Ukuran Partikel dari Limbah Tahu Padat Terimobilisasi pada Permukaan Silika dengan Zetasizer NanoZs PSA

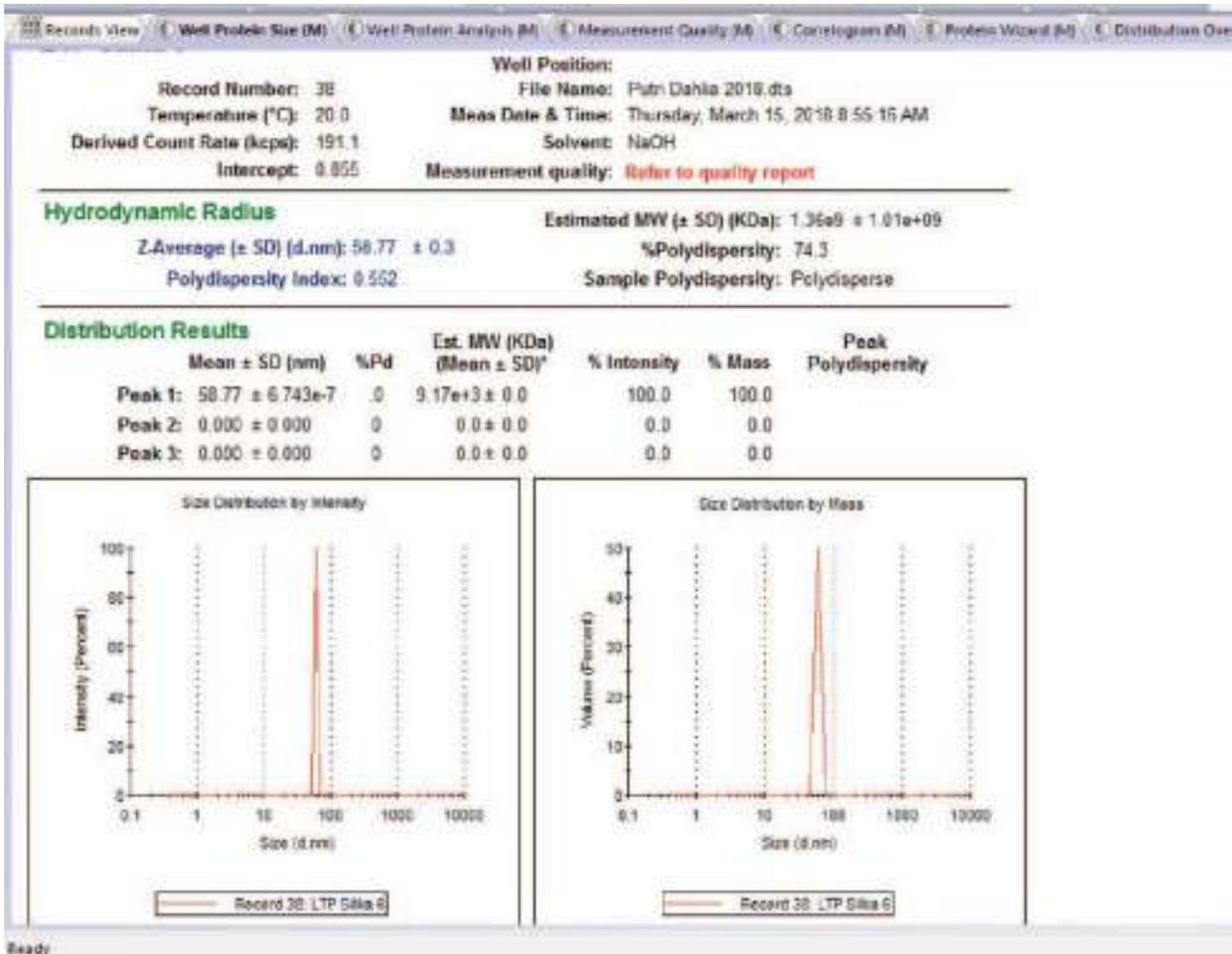












3. BET-BJH

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial #: 2041

Page 1

Sample: LTP silika
 Operator: Micromeritics
 Submitter: ASAP 2020
 File: C:\2020\DATA\000-361.SMP

Started: 5/30/2018 6:05:52PM
 Completed: 5/31/2018 7:27:56AM
 Report Time: 5/31/2018 7:28:14AM
 Sample Mass: 0.2300 g
 Cold Free Space: 80.7196 cm³
 Ambient Temperature: 22.00 °C
 Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath Temp.: -195.817 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 26.4380 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 5 s
 Low Pressure Dose: 5.000 cm³/g STP

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/P₀ = 0.268216714: 57.9351 m²/gBET Surface Area: 60.2103 m²/gLangmuir Surface Area: 308.6292 m²/gt-Plot Micropore Area: 0.4272 m²/gt-Plot External Surface Area: 59.7831 m²/gBJH Adsorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 50.756 m²/gBJH Desorption cumulative surface area of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 98.5018 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 136.4714 nm diameter at P/P₀ = 0.985743918: 0.146272 cm³/gt-Plot micropore volume: -0.000540 cm³/gBJH Adsorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.135384 cm³/gBJH Desorption cumulative volume of pores
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter: 0.147072 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 9.71738 nm

BJH Adsorption average pore diameter (4V/A): 10.6693 nm

BJH Desorption average pore diameter (4V/A): 5.9724 nm

Freundlich

Q_m-C: 3.8016 ± 0.3729 cm³/g STP

m: 2.8584 ± 0.3388

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial #: 2041

Page 9

Sample: LTP silika
 Operator: Micromeritics
 Submitter: ASAP 2020
 File: C:\2020\DATA\000-361.SMP

Started: 5/30/2018 6:05:52PM	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 5/31/2018 7:27:56AM	Analysis Bath Temp.: -195.817 °C
Report Time: 5/31/2018 7:28:14AM	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2300 g	Warm Free Space: 26.4380 cm ³ Measured
Cold Free Space: 80.7196 cm ³	Equilibration Interval: 5 s
Ambient Temperature: 22.00 °C	Low Pressure Dose: 5.000 cm ³ /g STP
Automatic Degas: Yes	

BET Surface Area Report

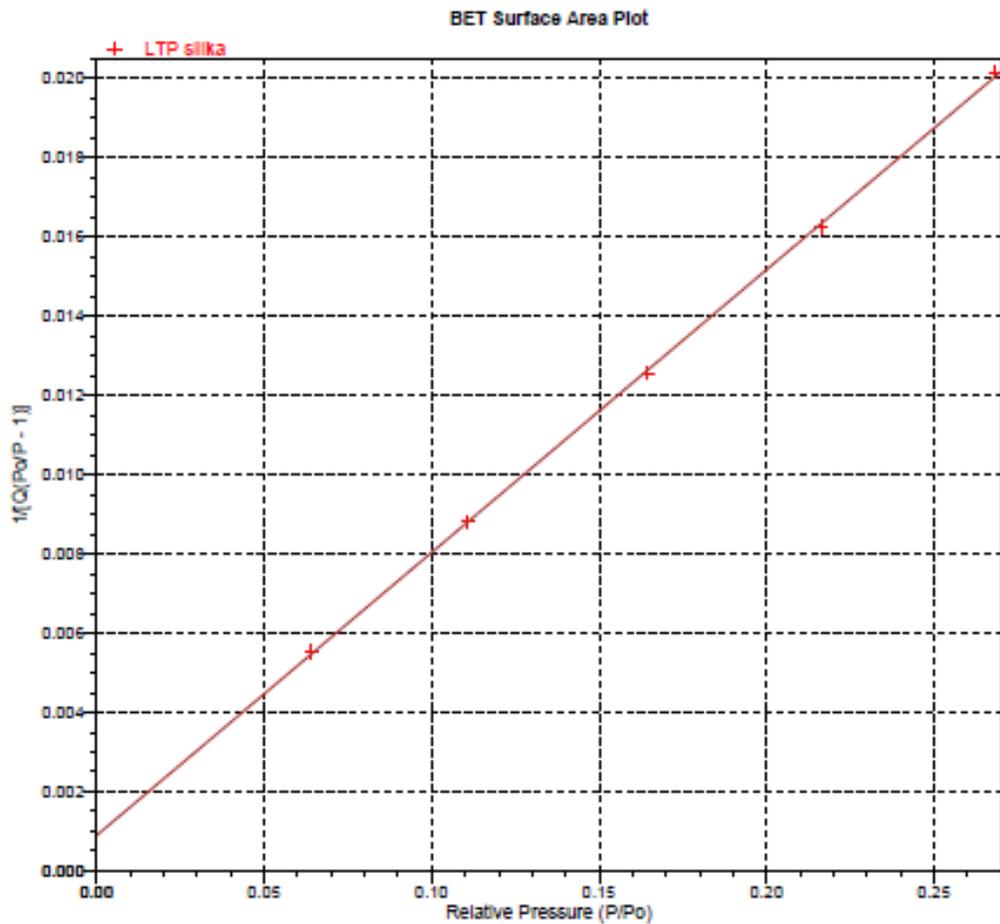
BET Surface Area: 60.2103 ± 0.5236 m²/g
 Slope: 0.071404 ± 0.000619 g/cm³ STP
 Y-Intercept: 0.000896 ± 0.000111 g/cm³ STP
 C: 80.714851
 Qm: 13.8313 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 0.9998874
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.064005300	12.3669	0.005529
0.110798568	14.1417	0.008811
0.164512896	15.6843	0.012554
0.216259615	16.9780	0.016252
0.268216714	18.1866	0.020154

Sample: LTP silika
 Operator: Micromeritics
 Submitter: ASAP 2020
 File: C:\2020\DATA\000-361.SMP

Started: 5/30/2018 6:05:52PM
 Completed: 5/31/2018 7:27:56AM
 Report Time: 5/31/2018 7:28:14AM
 Sample Mass: 0.2300 g
 Cold Free Space: 80.7196 cm³
 Ambient Temperature: 22.00 °C
 Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath Temp.: -195.817 °C
 Thermal Correction: No
 Warm Free Space: 26.4380 cm³ Measured
 Equilibration Interval: 5 s
 Low Pressure Dose: 5.000 cm³/g STP



4. **Data Harga Massa Adsorbat Ion Logam Berat Pb^{2+} yang Teradsorpsi pada Waktu t Tiap Satuan Massa Adsorben (q_t) untuk Sistem *Batch* pada Temperatur $27^{\circ}C$, Volume Larutan Ion $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Adsorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Waktu Kontak (Menit)	q_t ($mg \cdot g^{-1}$)					
	A	B	C	D	E	F
10	0,088	0,181	0,476	0,429	0,502	0,299
20	0,118	0,370	1,051	1,165	1,600	0,809
40	0,233	0,519	1,281	1,699	2,344	1,694
60	0,288	0,621	1,455	1,934	2,438	2,654
80	0,318	0,710	1,606	2,119	2,947	3,198
100	0,328	0,720	1,685	2,429	3,148	3,469

Keterangan:

Penguuran ulang dilakukan dua kali

A : Konsentrasi awal = 4,98 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 0,337 $mg \cdot g^{-1}$

B : Konsentrasi awal = 10,01 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 0,731 $mg \cdot g^{-1}$

C : Konsentrasi awal = 19,96 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 1,713 $mg \cdot g^{-1}$

D : Konsentrasi awal = 29,89 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 2,448 $mg \cdot g^{-1}$

E : Konsentrasi awal = 40,08 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 3,154 $mg \cdot g^{-1}$

F : Konsentrasi awal = 49,59 ppm \rightarrow Harga q_e pada 120 menit = 3,474 $mg \cdot g^{-1}$

5. **Data Harga Massa Adsorbat Ion Logam Berat Cd^{2+} yang Teradsorpsi pada Waktu t Tiap Satuan Massa Adsorben (q_t) untuk Sistem *Batch* pada Temperatur 27°C , Volume Larutan Ion $\text{Cd}^{2+} = 50 \text{ mL}$, Massa Adsorben LTP-Silika = $0,5 \text{ g}$, pH Larutan = $6,0$, Kecepatan Pengadukan = 120**

Waktu Kontak (Menit)	$q_t (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$					
	A	B	C	D	E	F
10	0,195	0,571	1,033	1,836	1,762	2,366
20	0,341	0,762	1,444	2,196	2,725	2,835
40	0,345	0,782	1,670	2,450	2,868	3,236
60	0,354	0,868	1,714	2,550	2,967	3,496
80	0,414	0,896	1,761	2,564	2,991	3,606
100	0,428	0,905	1,771	2,637	3,067	3,675

Keterangan:

Penguuran ulang dilakukan dua kali

A : Konsentrasi awal = $4,76 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $0,437 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

B : Konsentrasi awal = $9,86 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $0,923 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

C : Konsentrasi awal = $19,85 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $1,803 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

D : Konsentrasi awal = $30,52 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $2,688 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

E : Konsentrasi awal = $38,82 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $3,181 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

F : Konsentrasi awal = $49,77 \text{ ppm}$ → Harga q_e pada 120 menit = $3,687 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

6. **Data Harga Massa Adsorbat Ion Logam Berat Ni²⁺ yang Teradsorpsi pada Waktu t Tiap Satuan Massa Adsorben (q_t) untuk Sistem *Batch* pada Temperatur 27°C, Volume Larutan Ion Ni²⁺ = 50 mL, Massa Adsorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Waktu Kontak (Menit)	q _t (mg.g ⁻¹)					
	A	B	C	D	E	F
10	0,332	0,615	1,253	1,795	2,087	2,588
20	0,358	0,658	1,367	2,090	2,686	3,348
40	0,452	0,876	1,812	2,777	3,602	4,626
60	0,459	0,885	1,820	2,800	3,613	4,642
80	0,462	0,895	1,834	2,813	3,626	4,647
100	0,472	0,912	1,870	2,835	3,657	4,656

Keterangan:

Penguuran ulang dilakukan dua kali

A : Konsentrasi awal = 4,94 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 0,478 mg.g⁻¹

B : Konsentrasi awal = 9,57 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 0,915 mg.g⁻¹

C : Konsentrasi awal = 19,68 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 1,875 mg.g⁻¹

D : Konsentrasi awal = 30,15 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 2,856 mg.g⁻¹

E : Konsentrasi awal = 38,98 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 3,700 mg.g⁻¹

F : Konsentrasi awal = 49,98 ppm → Harga q_e pada 120 menit = 4,750 mg.g⁻¹

7. Penurunan Persamaan Adsorpsi BiLangmuir atau Metode *Scatchard Plot*

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{K_L C_e}{q_{max} K_L} \dots\dots\dots (2.a)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1 + K_L \cdot C_e}{q_{max} \cdot K_L} \dots\dots\dots (2.b)$$

$$C_e \cdot q_{max} \cdot K_L = q_e + q_e \cdot K_L \cdot C_e \dots\dots\dots (2.c)$$

$$K_L \cdot C_e [q_{max} - q_e] = q_e \dots\dots\dots (2.d)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_{max} - K_L \cdot q_e \dots\dots\dots (2.e), \text{ dengan slope negatif}$$

$$\text{atau } \frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_{max} + K_L \cdot q_e \dots\dots\dots (2.f), \text{ dengan slope positif}$$

Secara umum : $\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_{max} \pm K_L \cdot q_e \dots\dots\dots (3)$, sumbu y = $\frac{q_e}{C_e}$ dan sumbu x = q_e

8. Perhitungan Distribusi Afinitas Ikatan, Jumlah Situs Ikatan, dan Afinitas Ikatan Rata-rata yang Terukur

a. Untuk adsorpsi ion Pb^{2+} data sebagai berikut:

$m : 0,439$; $a_F = K_F : 1,1342$; $K_{L(1)} : 0,2985 \text{ L.mg}^{-1}$; $K_{L(2)} : 0,2015 \text{ L.mg}^{-1}$

∴ Perhitungan distribusi afinitas ikatan :

$$\begin{aligned} N(K_{L(1)}) &= 2.303 a_F m (1 - m^2) e^{-2.303 m \log K_{L(1)}} \\ &= 2,303 (1,1342) (0,439) (1 - (0,439)^2) e^{-2,303(0,439) \log(0,2985)} \\ &= 1,574 \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama menggunakan harga $K_{L(2)}$ diperoleh $N(K_{L(1)}) = 2,944$

∴ Perhitungan jumlah situs ikatan total:

$$\begin{aligned} N_{K_{L(2)} - K_{L(1)}} &= a_F (1 - m^2) (K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}) \\ &= 1,1342 (1 - (0,439)^2) [(0,2015)^{-0,439} - (0,2985)^{-0,439}] \\ &= 0,293 \end{aligned}$$

∴ Perhitungan afinitas ikatan rata-rata yang terukur:

$$\begin{aligned}\bar{K}_{K_{L(2)}-K_{L(1)}} &= \frac{m}{m-1} [(K_{L(2)}^{1-m} - K_{L(1)}^{1-m}) / K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}] + 1 \\ &= \frac{0,439}{0,439-1} \left[\frac{0,4071-0,5075}{2,02033-1,7002} \right] + 1 \\ &= 1,245 \approx 1\end{aligned}$$

b. Untuk adsorpsi ion Cd^{2+} data sebagai berikut:

$$m : 0,5702 ; a_F = K_F : 1,0654 ; K_{L(1)} : 0,7931 \text{ L.mg}^{-1} ; K_{L(2)} : 0,3856 \text{ L.mg}^{-1}$$

∴ Perhitungan distribusi afinitas ikatan :

$$\begin{aligned}N(K_{L(1)}) &= 2.303 a_F m (1 - m^2) e^{-2.303 m \log K_{L(1)}} \\ &= 2,303 (1,0654) (0,5702) (1 - (0,5702)^2) e^{-2,303(0,5702) \log(0,3856)} \\ &= 1,626\end{aligned}$$

Dengan cara yang sama menggunakan harga $K_{L(2)}$ diperoleh $N(K_{L(1)}) = 1,078$

∴ Perhitungan jumlah situs ikatan total:

$$\begin{aligned}N_{K_{L(2)}-K_{L(1)}} &= a_F (1 - m^2) (K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}) \\ &= 1,0654 (1 - (0,5702)^2) [(0,3856)^{-0,5702} - 0,7931^{-0,5702}] \\ &= 0,4174\end{aligned}$$

∴ Perhitungan afinitas ikatan rata-rata yang terukur:

$$\begin{aligned}\bar{K}_{K_{L(2)}-K_{L(1)}} &= \frac{m}{m-1} [(K_{L(2)}^{1-m} - K_{L(1)}^{1-m}) / K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}] + 1 \\ &= \frac{0,5702}{0,5702-1} \left[\frac{0,66393-0,9051721}{1,7218-1,413089} \right] + 1 \\ &= 2,037 \approx 2\end{aligned}$$

c. Untuk adsorpsi ion Ni^{2+} data sebagai berikut:

$$m : 0,8352; a_F = K_F: 2,0535 ; K_{L(1)} : 22,532 \text{ L.mg}^{-1} ; K_{L(2)} : 0,4207 \text{ L.mg}^{-1}$$

∴ Perhitungan distribusi afinitas ikatan :

$$\begin{aligned} N(K_{L(1)}) &= 2.303 a_F m (1 - m^2) e^{-2.303 m \log K_{L(1)}} \\ &= 2,303 (2,0535) (0,8352) (1 - (0,8352)^2) e^{-2,303(0,8352) \log(0,4207)} \\ &= 2,462 \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama menggunakan harga $K_{L(2)}$ diperoleh $N(K_{L(1)}) = 0,089$

∴ Perhitungan jumlah situs ikatan total:

$$\begin{aligned} N_{K_{L(2)} - K_{L(1)}} &= a_F (1 - m^2) (K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m}) \\ &= 2,0535 (1 - (0,8352)^2) [(0,4207)^{-0,8352} - (22,532)^{-0,8352}] \\ &= 1,234 \end{aligned}$$

∴ Perhitungan afinitas ikatan rata-rata yang terukur:

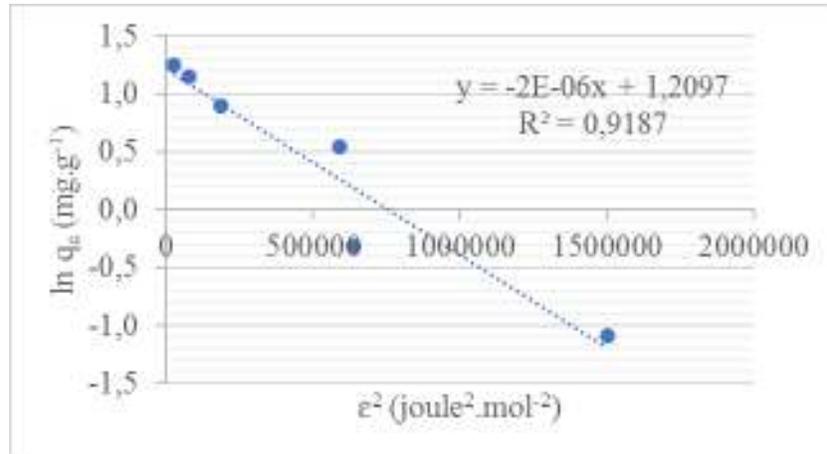
$$\begin{aligned} \bar{K}_{K_{L(2)} - K_{L(1)}} &= \frac{m}{m - 1} [(K_{L(2)}^{1-m} - K_{L(1)}^{1-m}) / (K_{L(2)}^{-m} - K_{L(1)}^{-m})] + 1 \\ &= \frac{0,8352}{0,8352 - 1} \left[\frac{(0,4207)^{0,1648} - (22,532)^{0,1648}}{(0,4207)^{-0,8352} - (22,532)^{-0,8352}} \right] + 1 \\ &= 3,057 \approx 3 \end{aligned}$$

9. Tabel Perhitungan Harga K_L dan q_{max} untuk adsorpsi Ion Logam Berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} Sistem *Batch* pada suhu $27^{\circ}C$

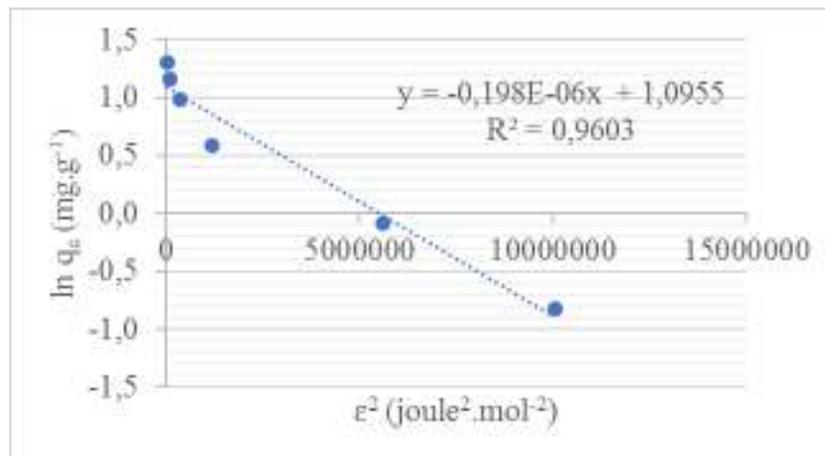
Perhitungan K_L dan q_{max} untuk adsorpsi ion Pb^{2+}	Perhitungan K_L dan q_{max} untuk adsorpsi ion Cd^{2+}	Perhitungan K_L dan q_{max} untuk adsorpsi ion Ni^{2+}
$\therefore y_1 = 0,2985x + 0,852$ $K_{L(1)} = 0,2985 \text{ L.mg}^{-1}$ $0,0852 = q_{max(1)} \cdot K_{L(1)}$ $\therefore q_{max(1)} = 0,2854 \text{ mg.g}^{-1}$	$\therefore y_1 = 0,7931x + 0,5764$ $K_{L(1)} = 0,7931 \text{ L.mg}^{-1}$ $0,5764 = q_{max(1)} \cdot K_{L(1)}$ $\therefore q_{max(1)} = 0,7268 \text{ mg.g}^{-1}$	$\therefore y_1 = 22,532x - 38,406$ $K_{L(1)} = 22,532 \text{ L.mg}^{-1}$ $38,406 = q_{max(1)} \cdot K_{L(1)}$ $\therefore q_{max(1)} = 1,7045 \text{ mg.g}^{-1}$
$\therefore y_2 = -0,2015x + 0,9635$ $K_{L(2)} = 0,2015 \text{ L.mg}^{-1}$ $0,9635 = q_{max(2)} \cdot K_{L(2)}$ $\therefore q_{max(2)} = 4,782 \text{ mg.g}^{-1}$	$\therefore y_2 = -0,3856 + 1,7113$ $K_{L(2)} = 0,3856 \text{ L.mg}^{-1}$ $1,7113 = q_{max(2)} \cdot K_{L(2)}$ $\therefore q_{max(2)} = 4,4380 \text{ mg.g}^{-1}$	$\therefore y_2 = -0,4207x + 2,8886$ $K_{L(2)} = 0,4207 \text{ L.mg}^{-1}$ $2,8886 = q_{max(2)} \cdot K_{L(2)}$ $\therefore q_{max(2)} = 6,866 \text{ mg.g}^{-1}$

10. Grafik Penentuan Energi Bebas Adsorpsi Ion Logam Berat Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+} Berdasarkan Perasamaan Dubinin-Raduskevich pada Suhu $27^{\circ}C$

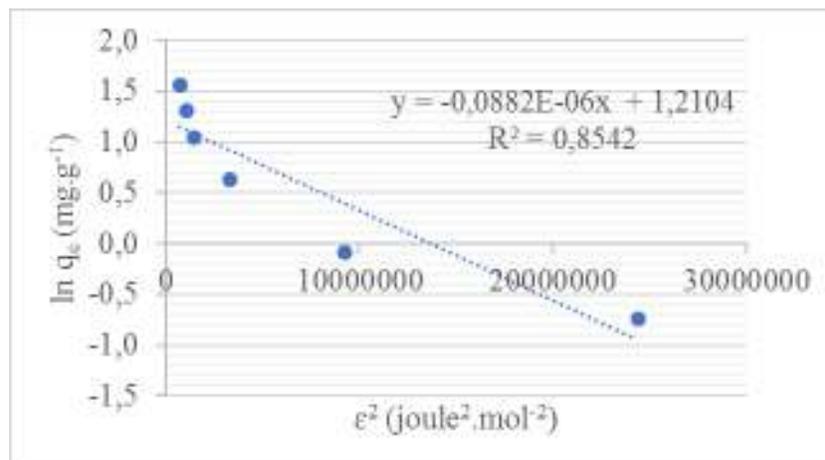
a.) Untuk Pb^{2+}



b.) Untuk Cd^{2+}



c.) Untuk Ni^{2+}



11. Tabel Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu dan Orde Dua Semu dan harga q_e untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Sistem *Batch* pada Temperatur $27^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Pb^{2+} = 50 mL, Massa Adsorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Kecepatan Pengadukan = 120 rpm

Konsentrasi Awal (ppm)	Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu	Persamaan regresi Linier Orde Dua Semu	Harga q_e ($mg \cdot g^{-1}$) yang digunakan
4,98	$y = -0,0166x - 0,3623$ ($R^2 = 0,9925$), Sesuai	$y = 2,0272x + 100,57$ ($R^2 = 0,9667$), Tidak Sesuai	0,4342 (dari <i>slope</i>)
10,01	$y = -0,0193x + 0,0028$ ($R^2 = 0,9677$), Tidak Sesuai	$y = 1,0108x + 37,725$ ($R^2 = 0,987$), Sesuai	0,9893 (dari <i>slope</i>)
19,96	$y = -0,015x + 0,2146$ ($R^2 = 0,9839$), Sesuai	$y = 0,4749x + 12,996$ ($R^2 = 0,9896$), Tidak Sesuai	1,6390 (dari <i>slope</i>)
29,89	$y = -0,0193x + 0,6094$ ($R^2 = 0,8614$), Tidak Sesuai	$y = 0,2622x + 15,764$ ($R^2 = 0,9394$), Sesuai	2,4480 (riil)
40,08	$y = -0,0248x + 0,858$ ($R^2 = 0,8133$), Tidak Sesuai	$y = 0,1998x + 12,165$ ($R^2 = 0,8682$), Sesuai	3,1540 (riil)
49,59	$y = -0,0271x + 1,1015$ ($R^2 = 0,8024$), Sesuai	$y = 0,0314x + 25,607$ ($R^2 = 0,0714$), Tidak Sesuai	3,4740 (riil)

Keterangan :

Pengertian **sesuai** adalah harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu mendekati harga q_e riil nya. Sedangkan yang **tidak sesuai** harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu jauh berbeda dengan harga q_e riil nya

12. Tabel Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu dan Orde Dua Semu dan harga q_e untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Sistem *Batch* pada Temperatur $27^{\circ}C$, Volume Larutan Ion $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Adsorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Kecepatan Pengadukan = 120 rpm

Konsentrasi Awal (ppm)	Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu	Persamaan regresi Linier Orde Dua Semu	Harga q_e ($mg.g^{-1}$) yang digunakan
4,76	$y = -0,0139x - 0,5231$ ($R^2 = 0,8898$), Tidak Sesuai	$y = 2,1096x + 28,044$ ($R^2 = 0,9849$), Sesuai	0,4740 (dari <i>slope</i>)
9,86	$y = -0,014x - 0,387$ ($R^2 = 0,9698$), Tidak Sesuai	$y = 1,0338x + 7,2239$ ($R^2 = 0,9985$), Sesuai	0,9673 (dari <i>slope</i>)
19,85	$y = -0,015x - 0,1201$ ($R^2 = 0,9516$), Tidak Sesuai	$y = 0,5238x + 3,666$ ($R^2 = 0,9992$), Sesuai	1,9090 (dari <i>slope</i>)
30,52	$y = -0,0124x - 0,0363$ ($R^2 = 0,9604$), Tidak Sesuai	$y = 0,3628x + 1,8431$ ($R^2 = 0,9998$), Sesuai	2,7560 (dari <i>slope</i>)
38,82	$y = -0,0101x + 0,0156$ ($R^2 = 0,8513$), Tidak Sesuai	$y = 0,3075x + 1,8682$ ($R^2 = 0,9998$), Sesuai	3,2520 (dari <i>slope</i>)
49,77	$y = -0,0211x + 0,4209$ ($R^2 = 0,958$), Tidak Sesuai	$y = 0,2537x + 1,9278$ ($R^2 = 0,9996$), Sesuai	3,9420 (dari <i>slope</i>)

Keterangan :

Pengertian **sesuai** adalah harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu mendekati harga q_e riil nya. Sedangkan yang **tidak sesuai** harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu jauh berbeda dengan harga q_e riil nya

13. Tabel Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu dan Orde Dua Semu dan harga q_e untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Sistem *Batch* pada Temperatur $27^{\circ}C$, Volume Larutan Ion $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Adsorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larurtan = 6,0, Kecepatan Pengadukan = 120 rpm

Konsentrasi Awal (ppm)	Persamaan Regresi Linier Orde Satu Semu	Persamaan regresi Linier Orde Dua Semu	Harga q_e (mg.g ⁻¹) yang digunakan
4,94	$y = -0,0148x - 0,7477$ ($R^2 = 0,9273$), Tidak Sesuai	$y = 2,002x + 11,599$ ($R^2 = 0,9986$), Sesuai	0,4995 (dari <i>slope</i>)
9,57	$y = -0,0207x - 0,3089$ ($R^2 = 0,934$), Tidak Sesuai	$y = 1,0232x + 6,9923$ ($R^2 = 0,9976$), Sesuai	0,9773 (dari <i>slope</i>)
19,68	$y = -0,0212x - 0,0166$ ($R^2 = 0,9107$), Tidak Sesuai	$y = 0,5x + 3,2894$ ($R^2 = 0,9976$), Sesuai	2,0000 (dari <i>slope</i>)
30,15	$y = -0,0187x + 0,0567$ ($R^2 = 0,8787$), Tidak Sesuai	$y = 0,3265x + 2,2466$ ($R^2 = 0,9973$), Sesuai	3,0628 (dari <i>slope</i>)
38,98	$y = -0,0171x + 0,1577$ ($R^2 = 0,818$), Tidak Sesuai	$y = 0,2499x + 1,9818$ ($R^2 = 0,9964$), Sesuai	4,0016 (dari <i>slope</i>)
49,98	$y = -0,0155x + 0,2324$ ($R^2 = 0,7261$), Tidak Sesuai	$y = 0,1944x + 1,6405$ ($R^2 = 0,9949$), Sesuai	5,1440 (dari <i>slope</i>)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Orde Satu Semu : sumbu } y = \ln(q_e - q_t), \text{ sumbu } x = t)$$

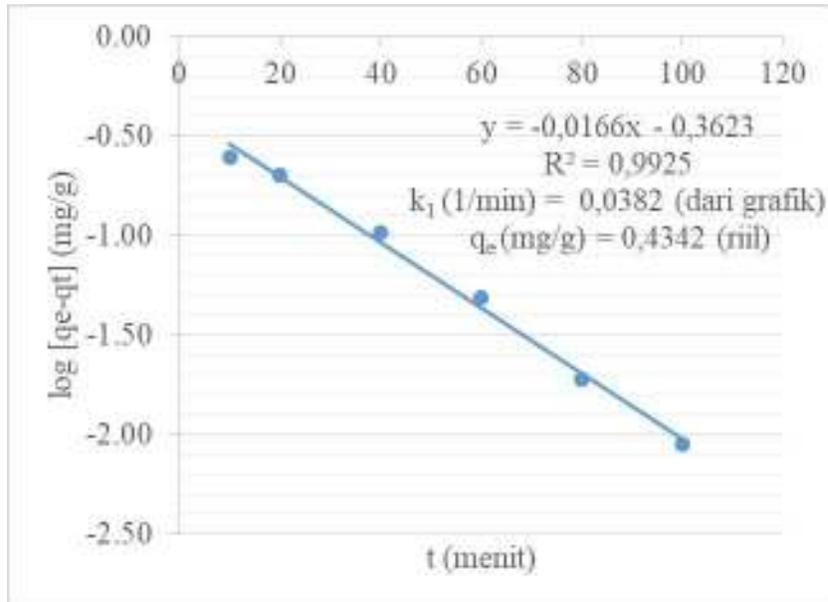
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} t \quad (\text{Orde Dua Semu : sumbu } y = \frac{t}{q_t}, \text{ sumbu } x = t)$$

Keterangan :

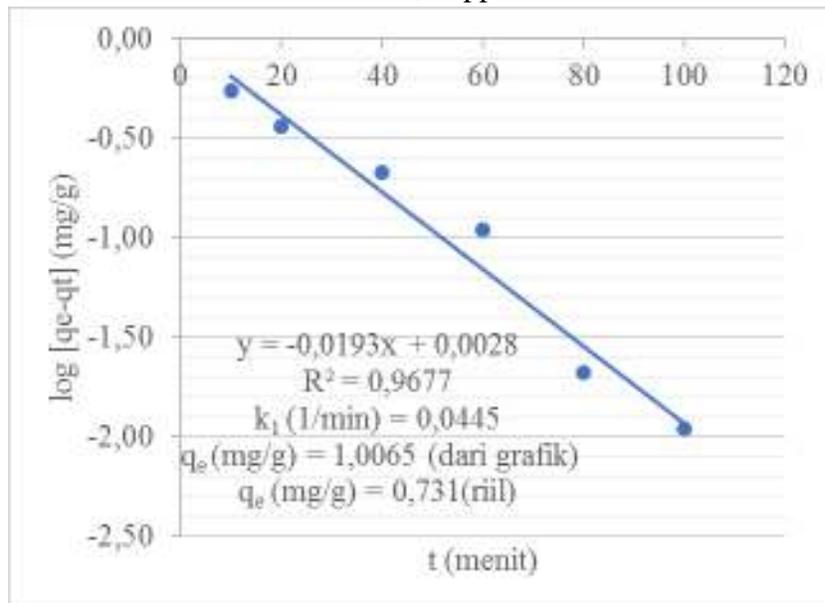
Pengertian **sesuai** adalah harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu mendekati harga q_e riil nya. Sedangkan yang **tidak sesuai** harga q_e yang diperoleh dari grafik persamaan orde satu semu atau orde dua semu jauh berbeda dengan harga q_e riil nya

14. Model Kinetika Orde Satu Semu ion logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}

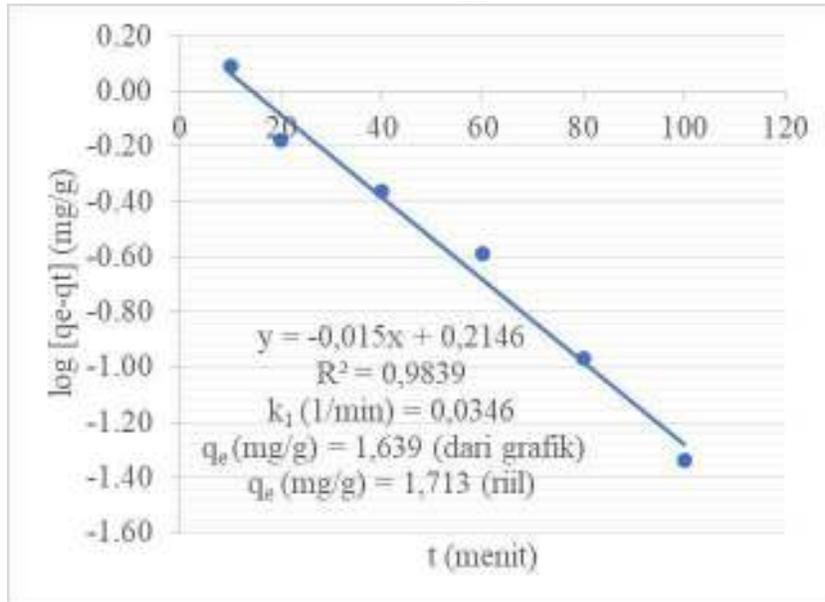
a.1. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 4,98$ ppm



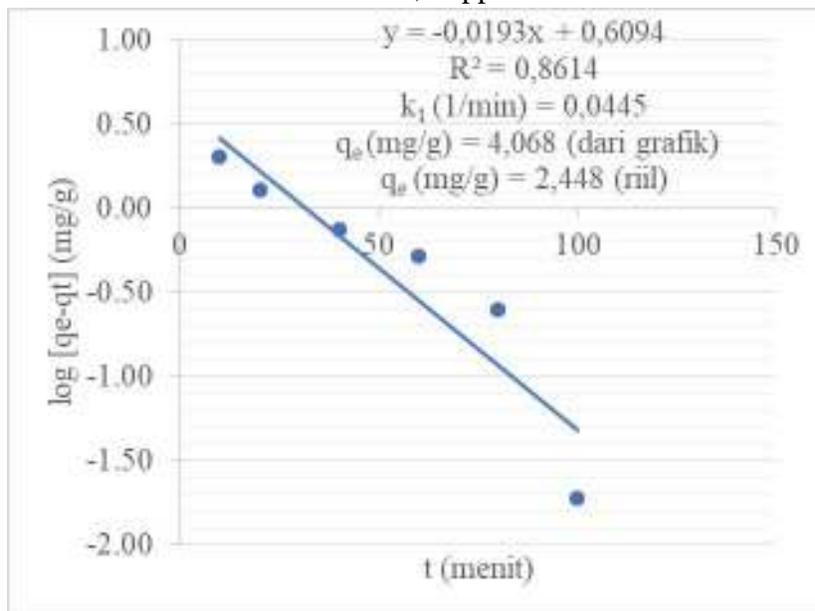
a.2. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 10,01$ ppm



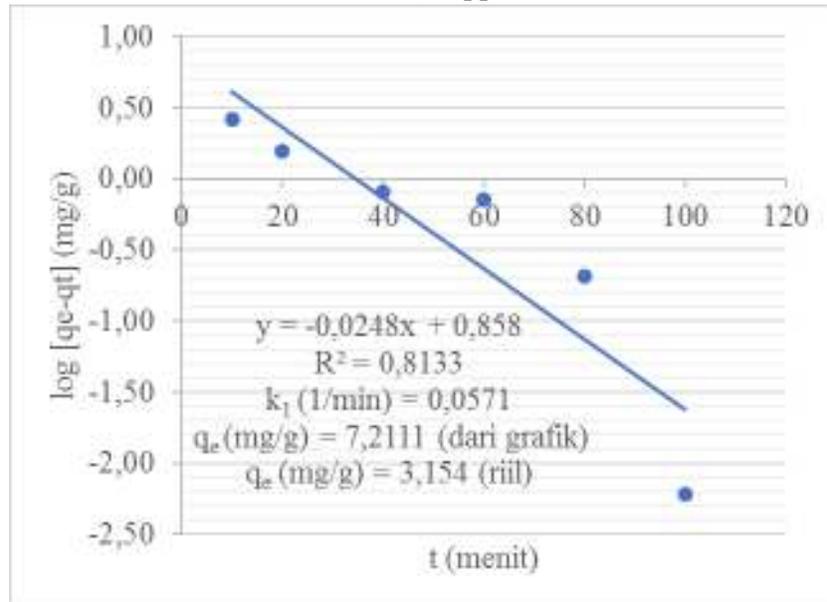
a.3. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 19,96$ ppm



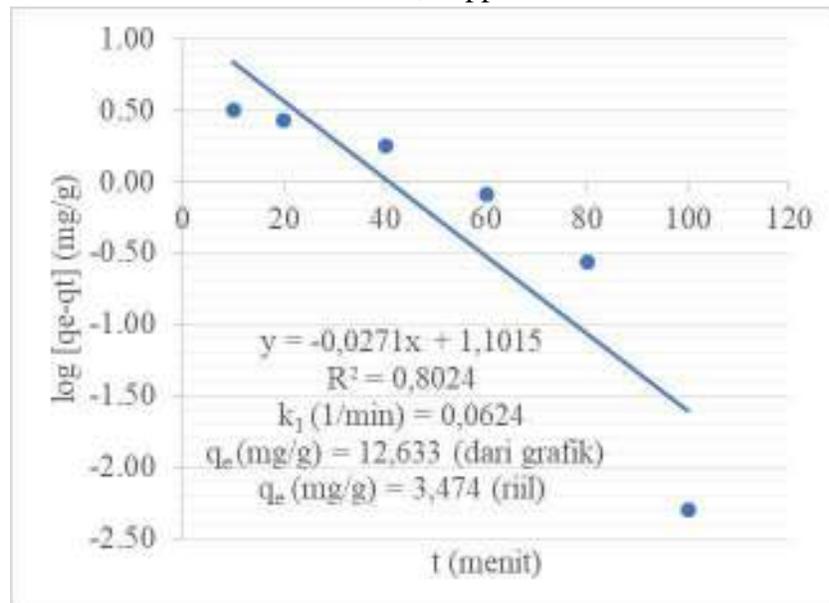
a.4. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 29,89$ ppm



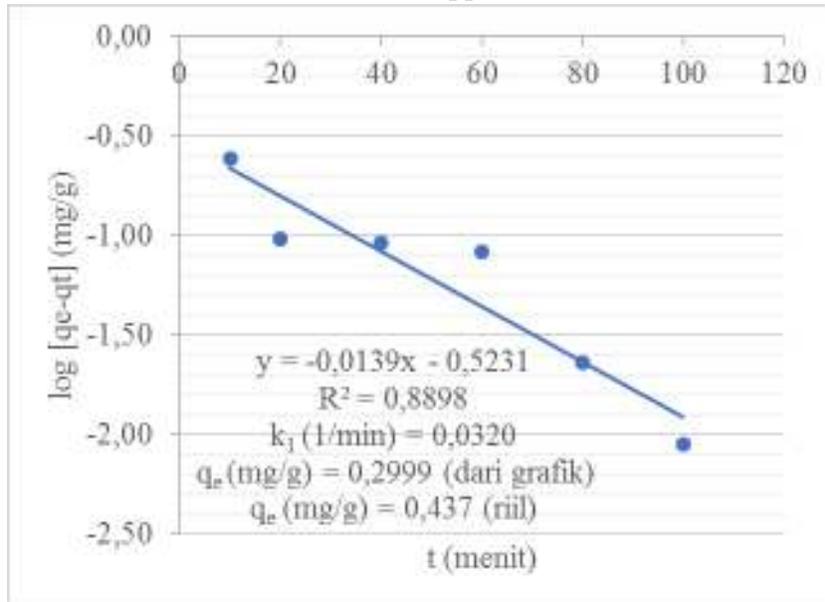
a.5. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 40,08$ ppm



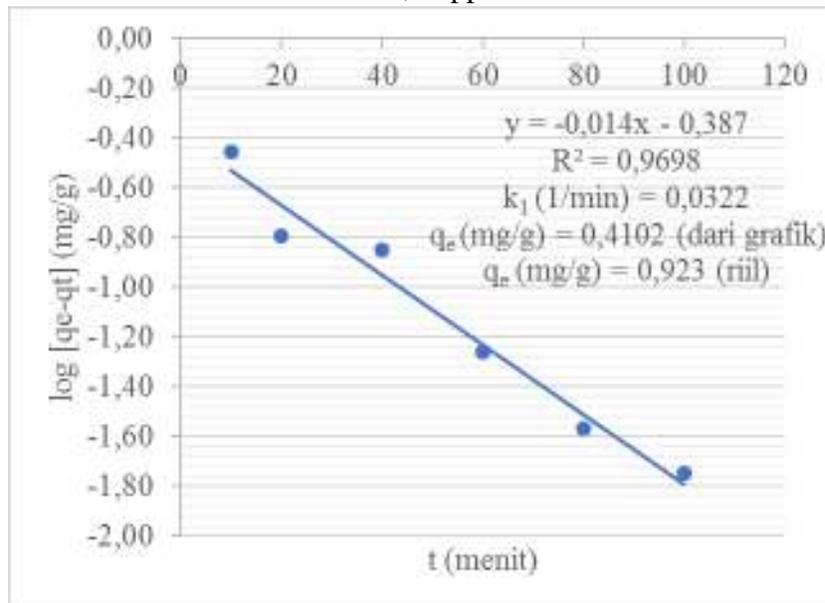
a.6. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 49,59$ ppm



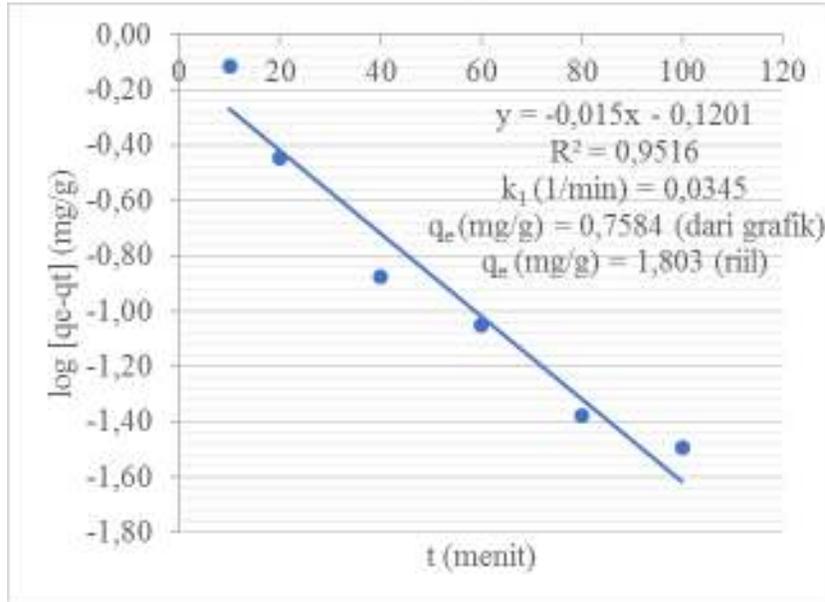
a.7. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 4,76 \text{ ppm}$



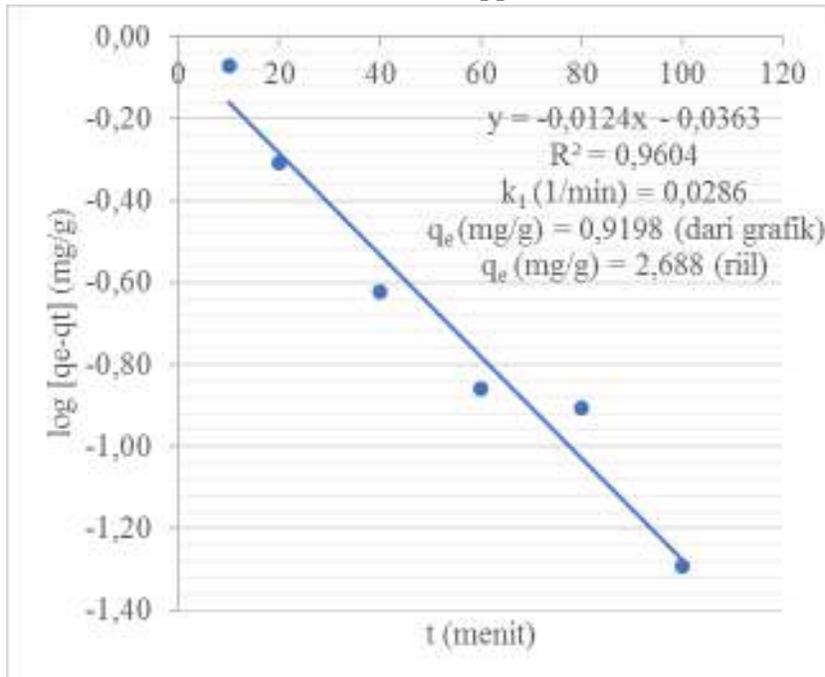
a.8. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 9,86 \text{ ppm}$



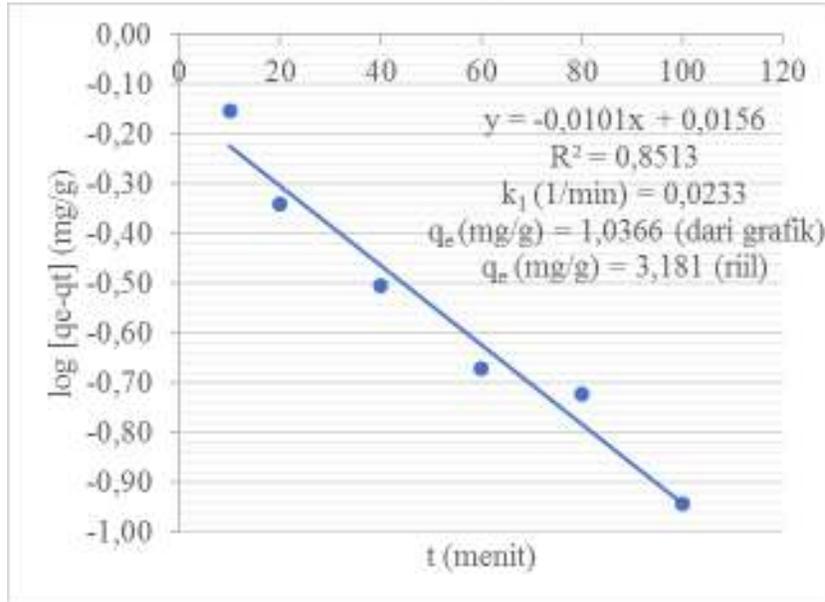
a.9. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 19,85 \text{ ppm}$



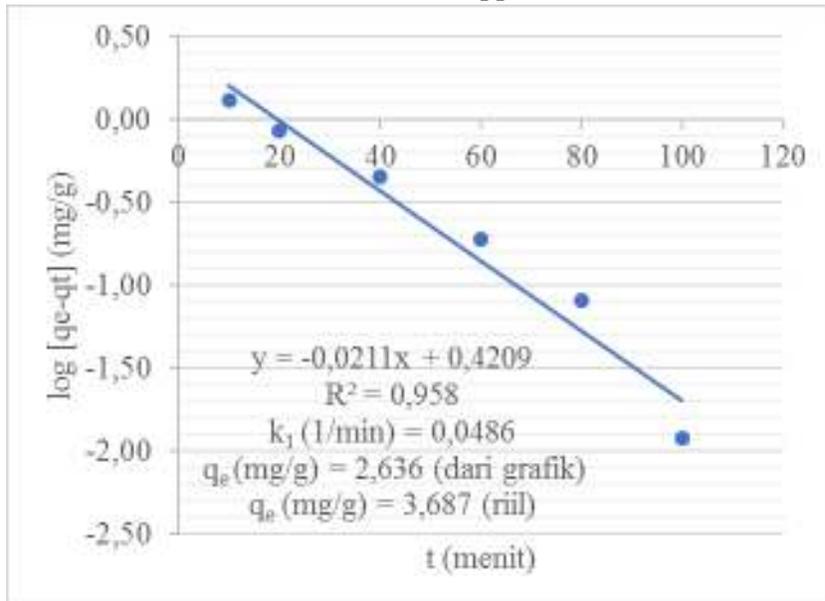
a.10. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 30,52 \text{ ppm}$



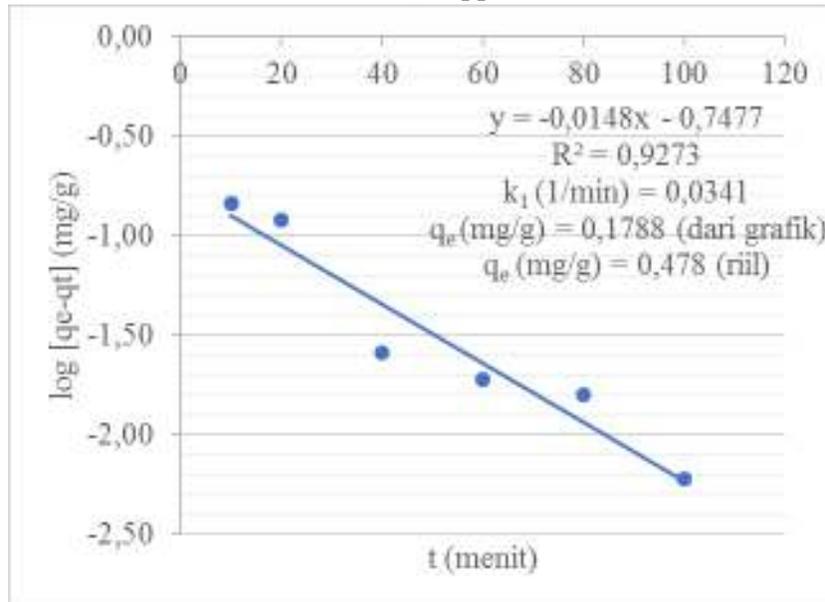
a.11. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 38,82 \text{ ppm}$



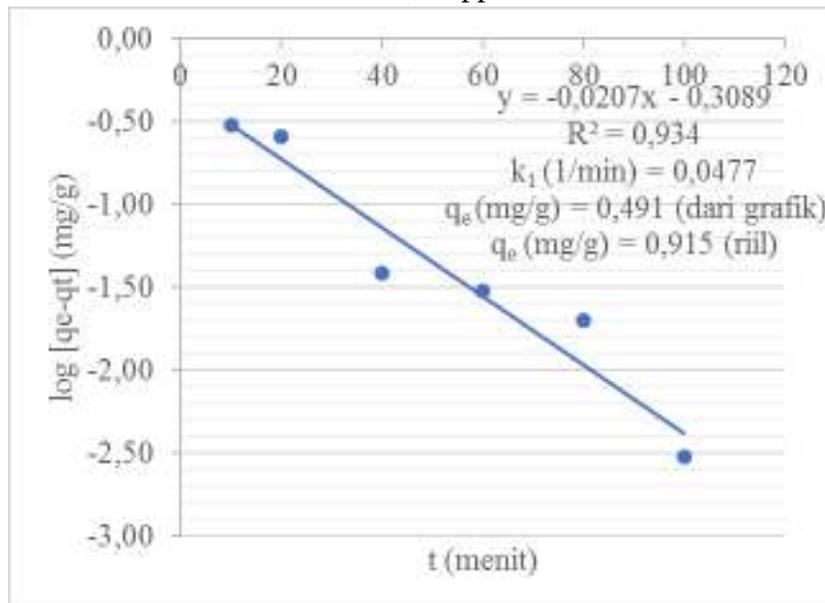
a.12. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 49,77 \text{ ppm}$



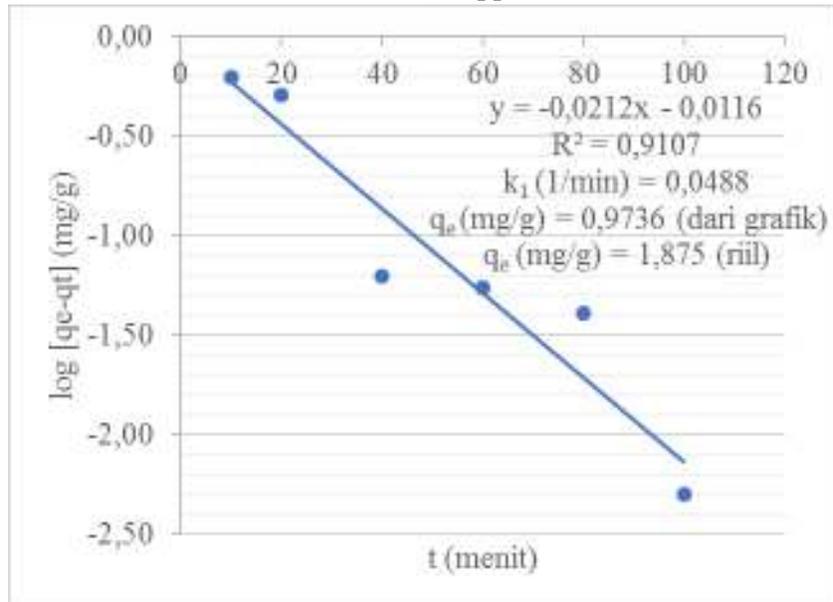
a.13. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 4,94 \text{ ppm}$



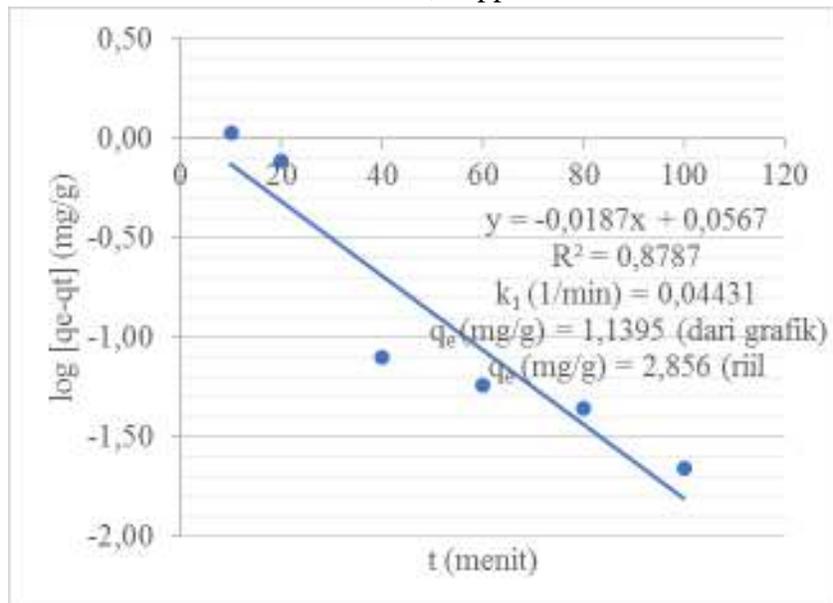
a.14. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 9,57 \text{ ppm}$



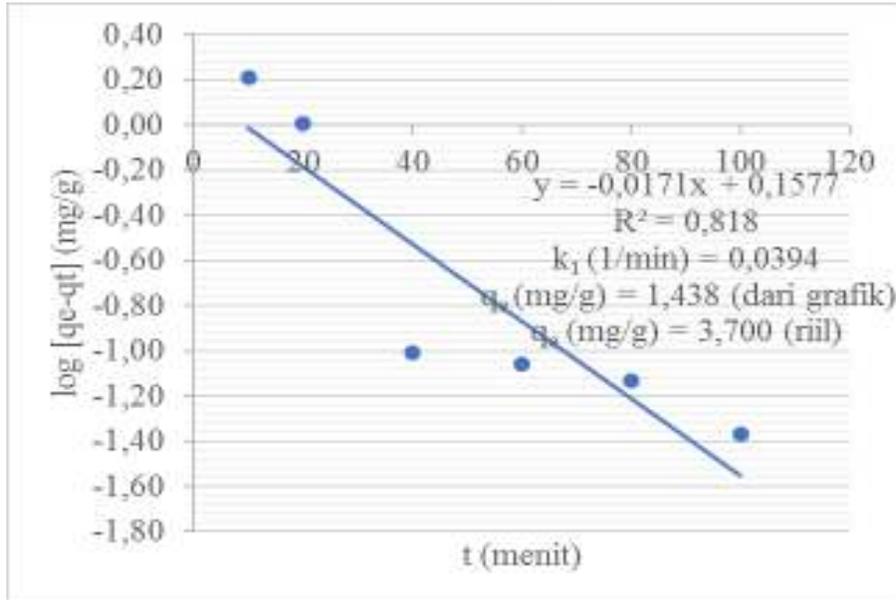
a.15. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 19,68 \text{ ppm}$



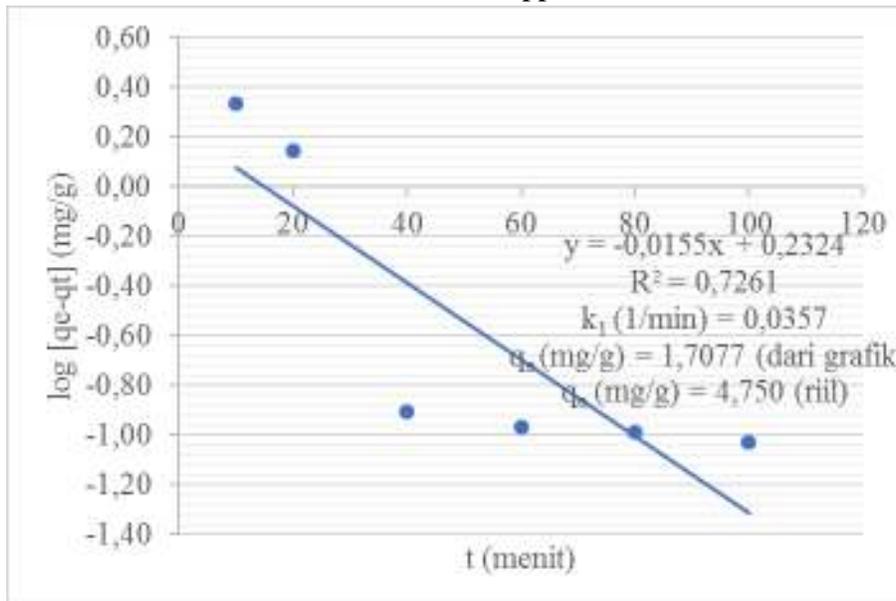
a.16. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 30,15 \text{ ppm}$



a.17. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 38,98 \text{ ppm}$

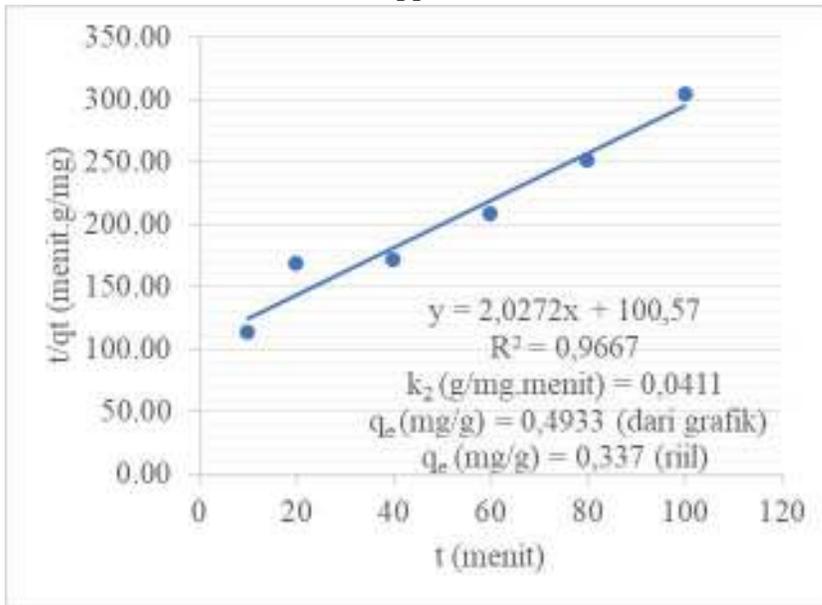


a.18. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 49,98 \text{ ppm}$

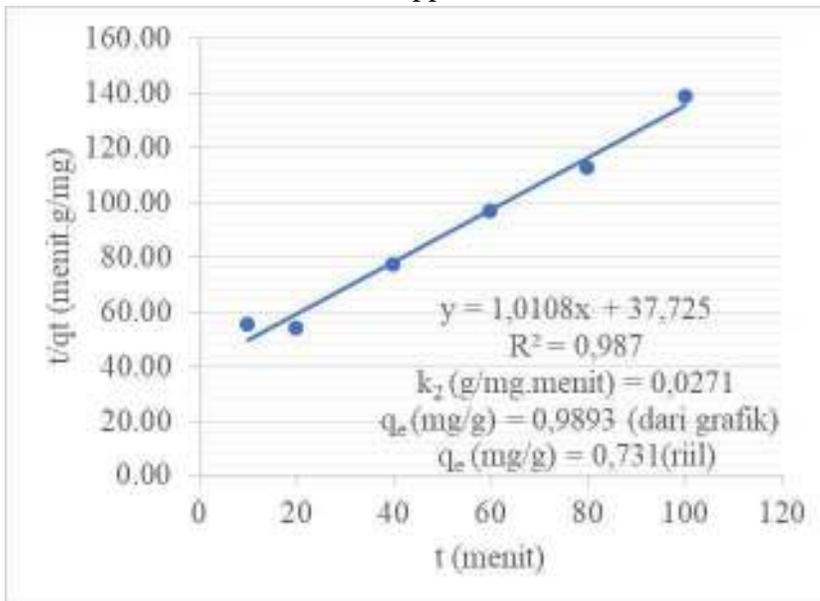


15. Model Kinetika Orde Dua Semu Ion Logam Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Ni^{2+}

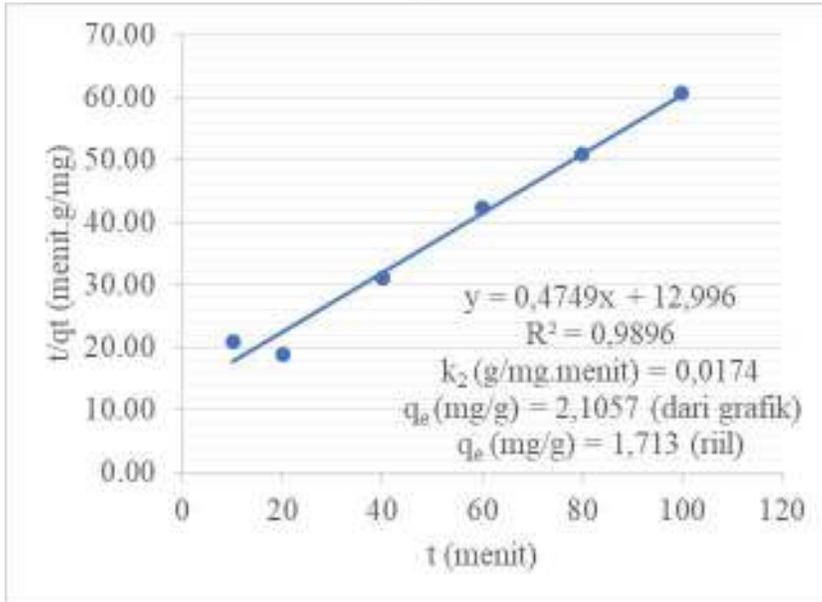
b.1. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 4,98$ ppm



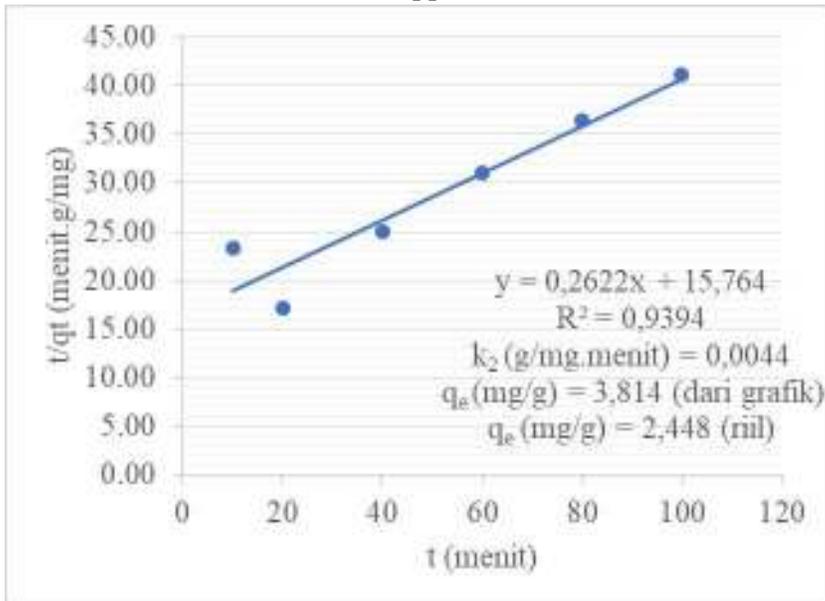
b.2. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 10,01$ ppm



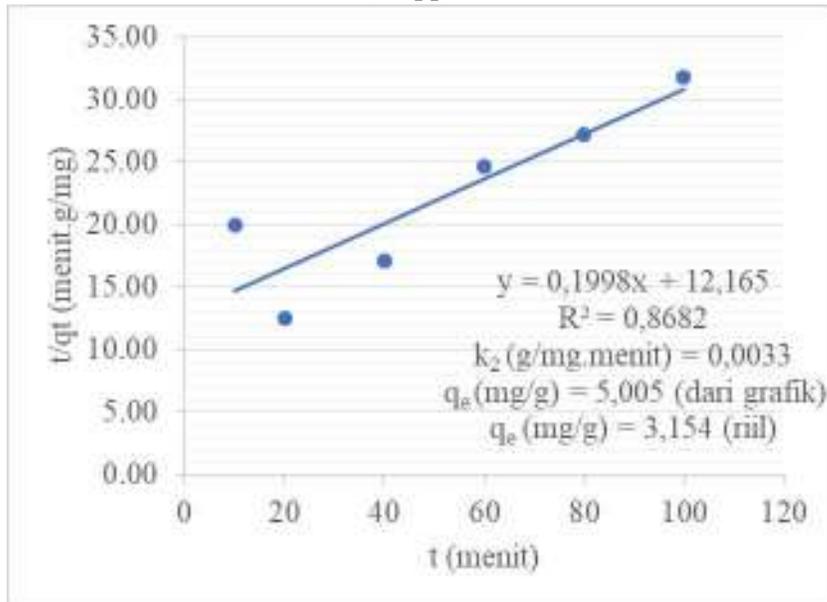
b.3. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 19,96$ ppm



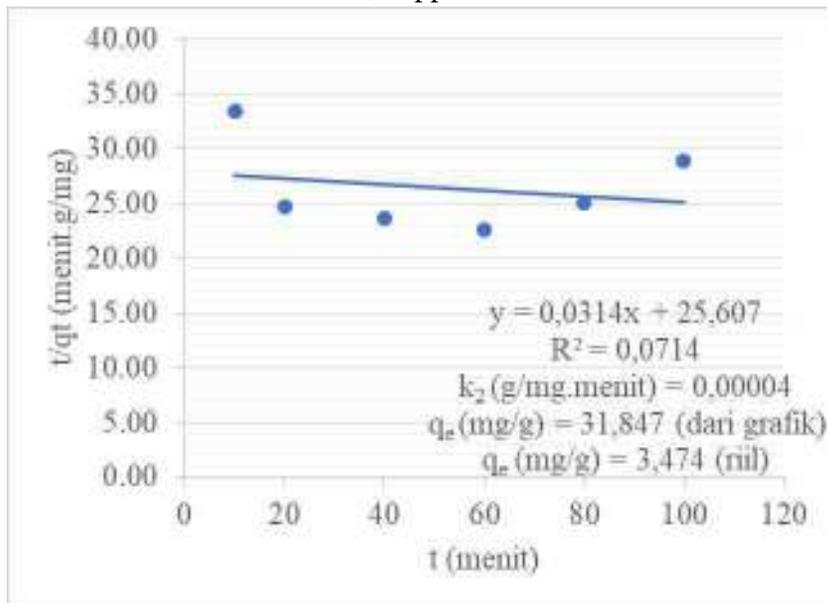
b.4. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 29,89$ ppm



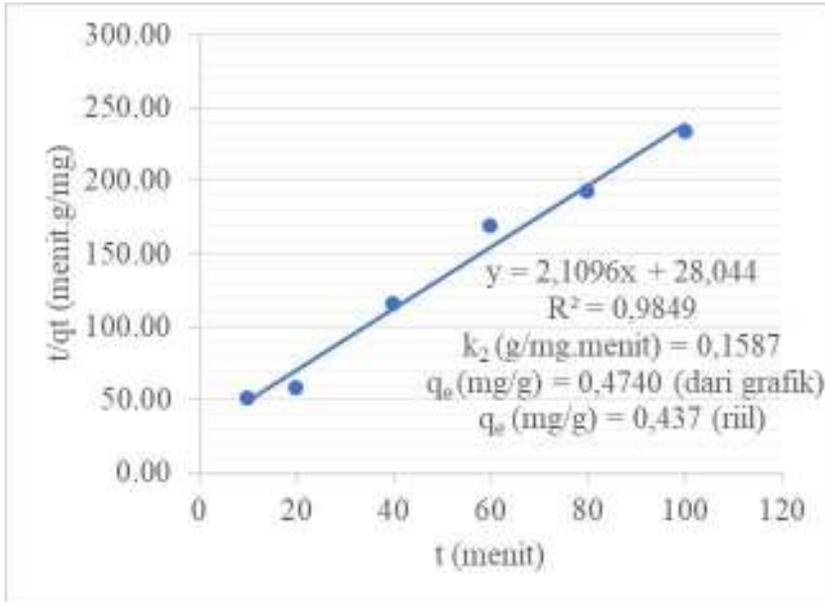
b.5. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 40,08$ ppm



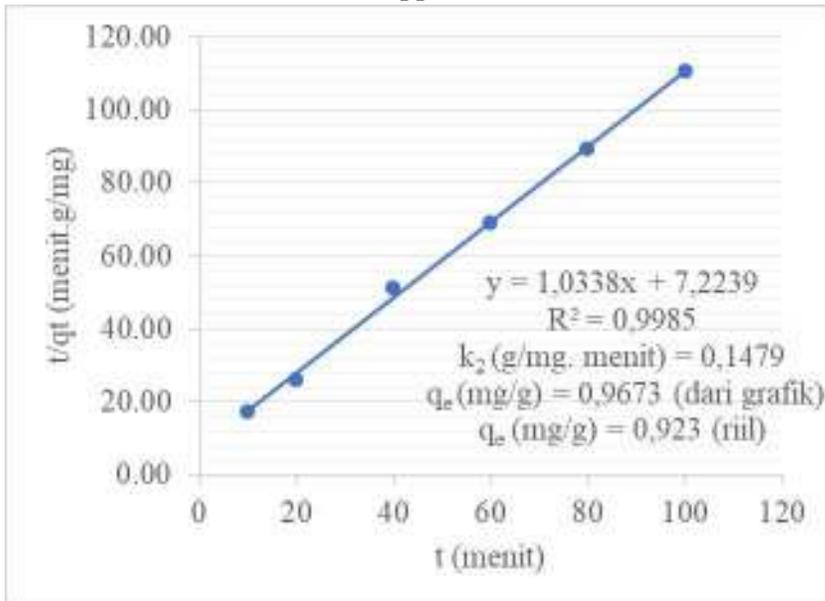
b.6. Konsentrasi awal ion $Pb^{2+} = 49,59$ ppm



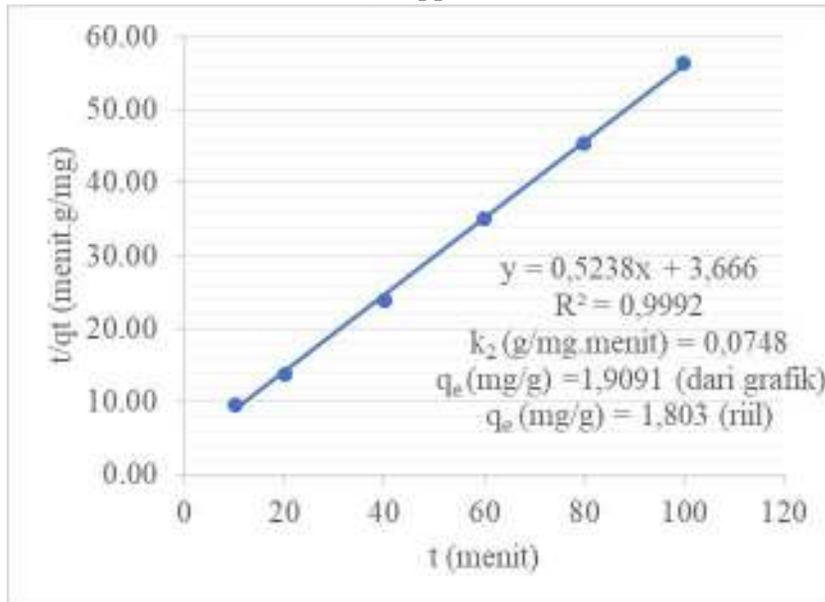
b.7. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 4,76$ ppm



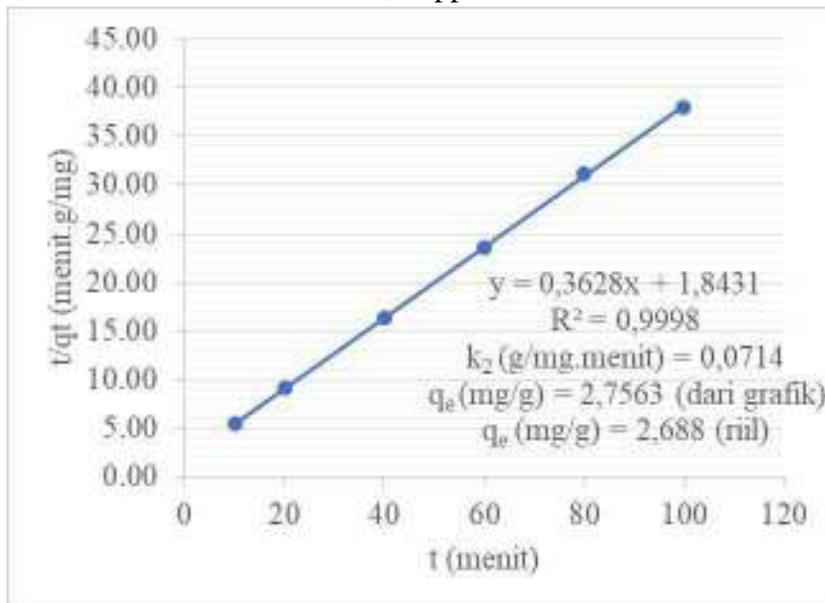
b.8. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 9,86$ ppm



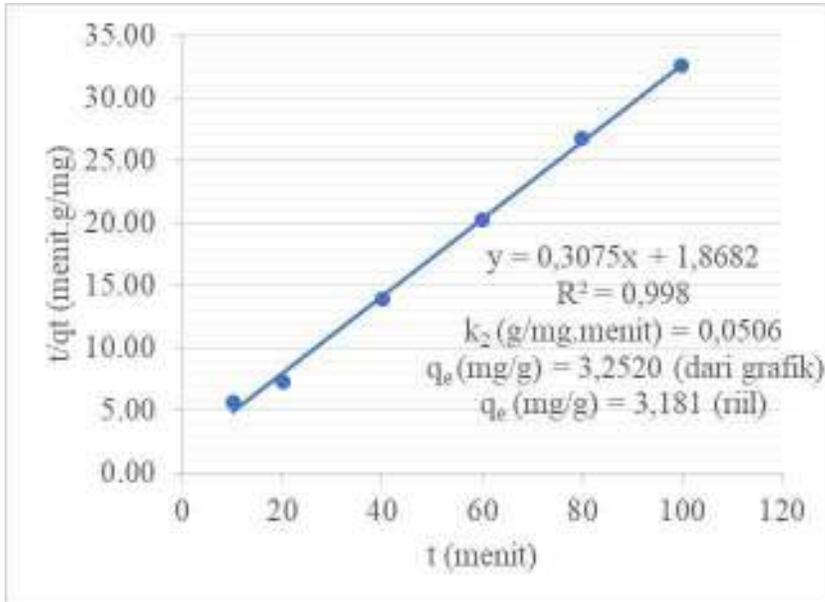
b.9. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 19,85 \text{ ppm}$



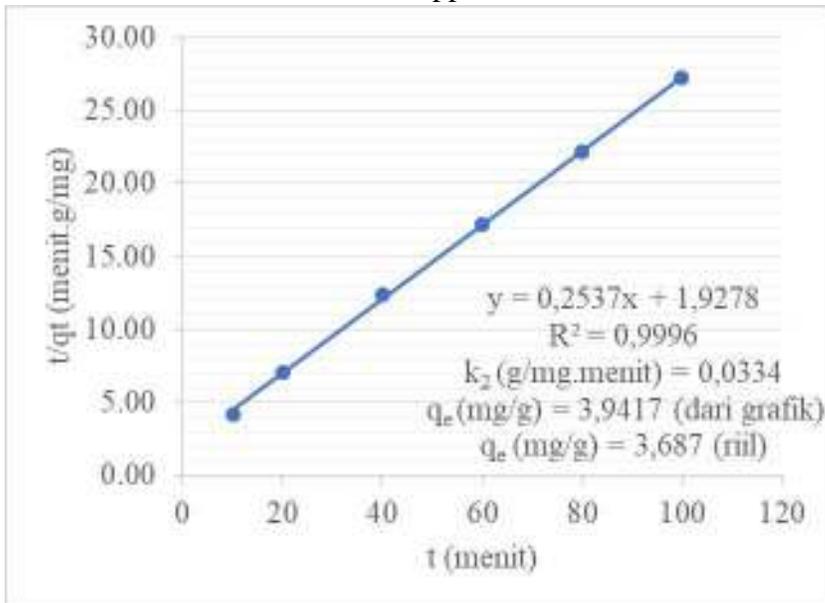
b.10. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 30,52 \text{ ppm}$



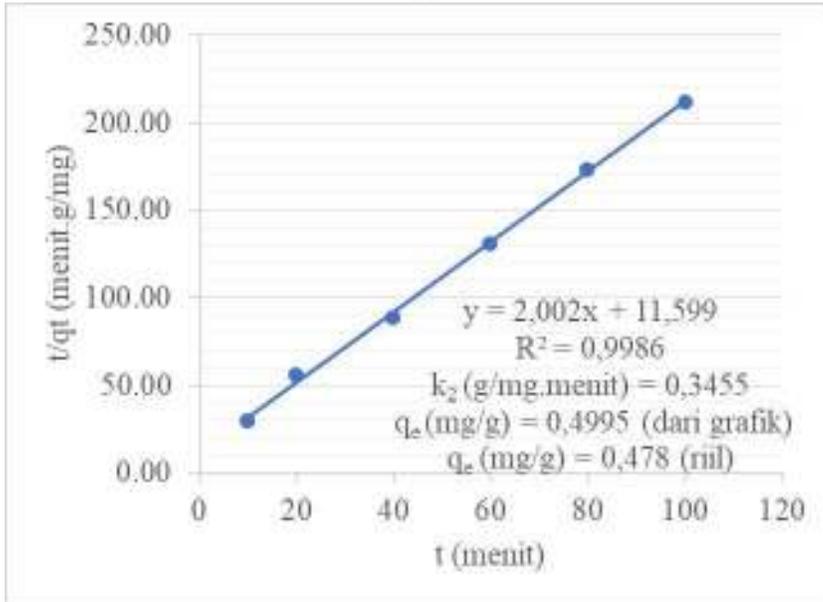
b.11. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 38,82 \text{ ppm}$



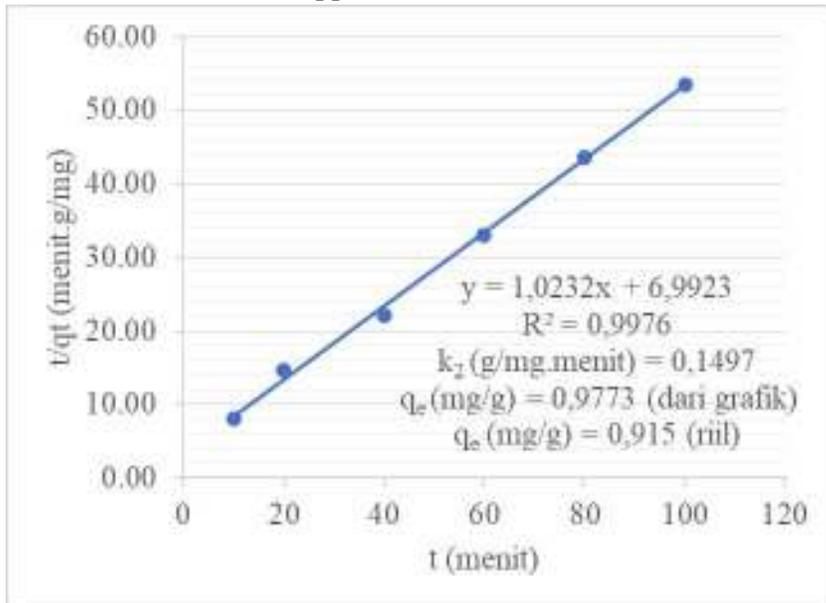
b.12. Konsentrasi awal ion $\text{Cd}^{2+} = 49,77 \text{ ppm}$



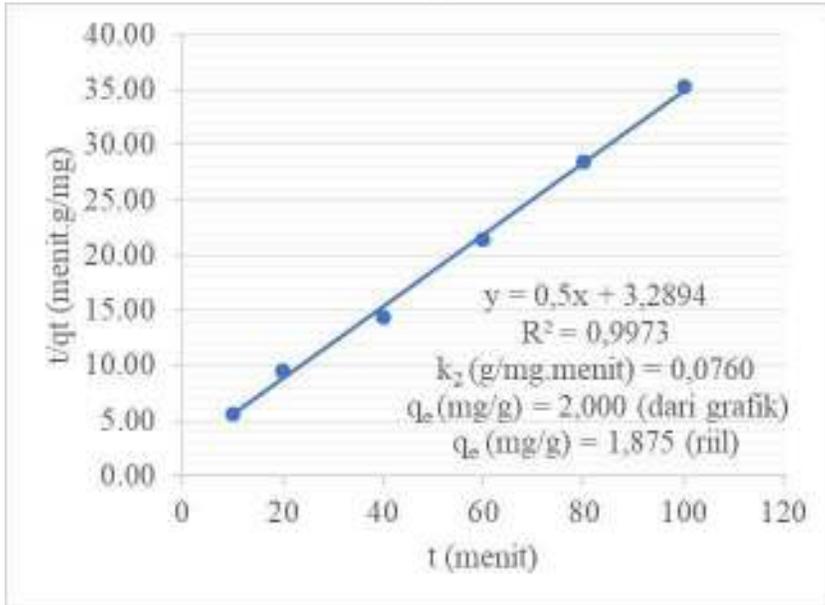
b.13. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 4,94 \text{ ppm}$



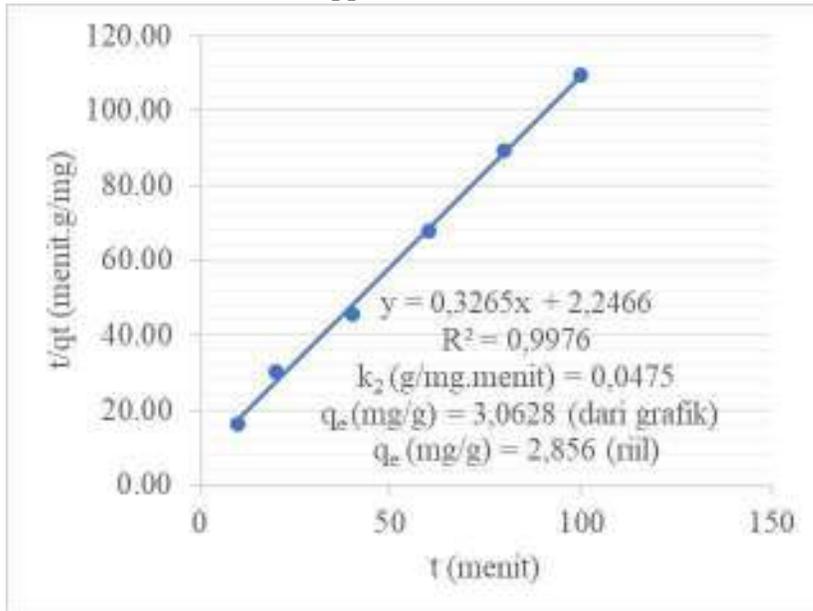
b.14. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 9,57 \text{ ppm}$



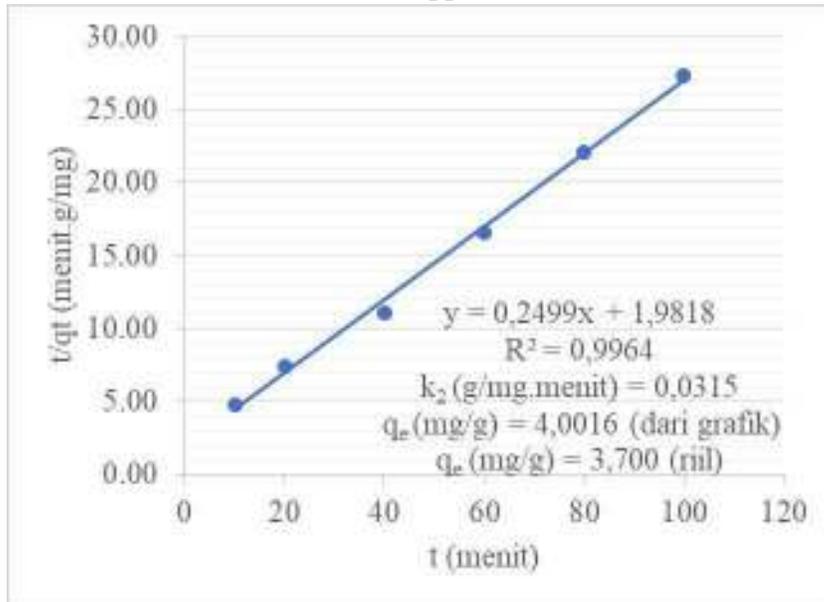
b.15. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 19,68 \text{ ppm}$



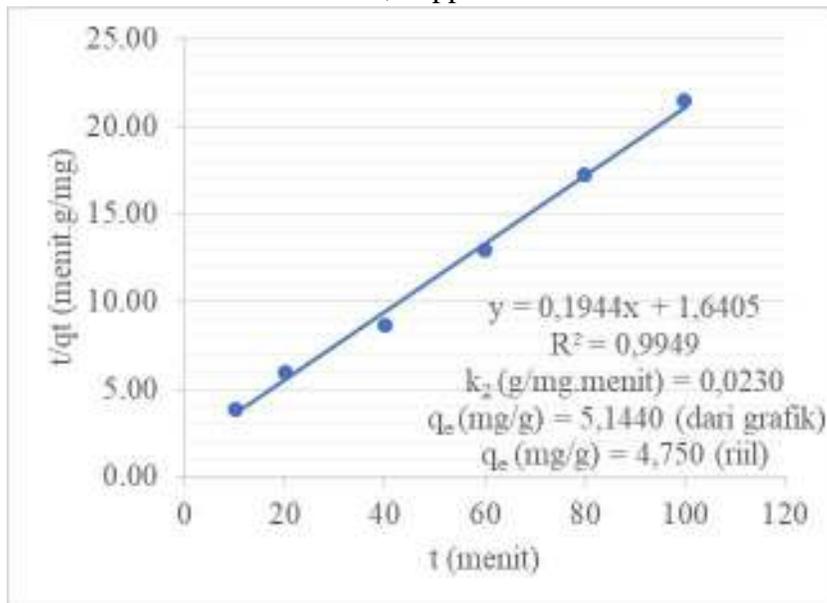
b.16. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 30,15 \text{ ppm}$



b.17. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 38,98 \text{ ppm}$



b.18. Konsentrasi awal ion $\text{Ni}^{2+} = 49,98 \text{ ppm}$



16. Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Temperatur $30^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,91	0,145	-3,172	$y = - 3,341 + 2,054x - 0,865x^2 + 0,1226x^3$ (R-sq = 95%)	-3,341
10,05	0,513	-2,260		
19,68	1,066	-2,135		
29,87	1,907	-1,734		
40,05	2,643	-1,639		
51,02	3,540	-1,485		

17. Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Temperatur $35^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadrat	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,91	0,243	-2,3230	$y = -3,202 + 2,653x - 0,5883x^2$ (R-sq = 96%)	-3,202
10,05	0,617	-1,8390		
19,68	1,212	-1,8310		
29,87	2,106	-1,4311		
40,05	2,800	-1,4593		

18. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Temperatur $45^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadratik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,91	0,369	-1,1957	$y = -1,416 + 0,7789x - 0,13105x^2$ (R-sq = 92%)	-1,416
10,05	0,829	-0,7529		
19,68	1,666	-0,5948		
29,87	2,677	-0,1468		
40,05	3,491	-0,3868		
51,02	4,384	-0,4933		

19. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Temperatur $55^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,91	0,459	0,3607	$y = -0,3760 + 1,951x - 0,7853x^2 + 0,08801x^3$ (R-sq = 90%)	-0,3760
10,05	0,962	0,8052		
19,68	1,916	1,3042		
29,87	2,825	0,5561		
40,05	3,817	0,7082		
51,02	4,838	0,6057		

20. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Pb^{2+} Temperatur $60^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Pb^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 5,7, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,91	0,471	0,8565	$y = 0,2990 + 1,347x - 0,4901x^2 + 0,05054x^3$ (R-sq = 90%)	0,2990
10,05	0,973	1,1122		
19,68	1,928	1,5728		
29,87	2,897	1,1691		
40,05	3,885	1,1750		
51,02	4,932	1,0651		

21. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Temperatur $30^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadratik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,056	-4,3200	$y = -4,393 + 2,822x - 1,204x^2$ (R-sq = 95,8%)	-4,393
9,86	0,166	-3,9021		
19,85	0,721	-2,8640		
30,52	1,232	-2,6927		
38,82	1,296	-2,9937		
49,77	1,687	-2,9701		

22. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Temperatur $35^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,111	-3,3814	$y = -3,608 + 2,631x - 1,981x^2 + 0,4584x^3$ (R-sq = 90%)	-3,608
9,86	0,381	-2,7646		
19,85	0,829	-2,6353		
30,52	1,448	-2,4035		
38,82	1,564	-2,6956		
49,77	2,246	-2,4986		

23. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Temperatur $45^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,294	-1,8233	$y = -2,188 + 1,333x - 0,5319x^2 + 0,0641x^3$ (R-sq = 90%)	-2,188
9,86	0,675	-1,5279		
19,85	1,483	-1,2194		
30,52	2,441	-0,9175		
38,82	2,731	-1,4384		
49,77	3,672	-1,2680		

24. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Temperatur $55^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,412	-0,4404	$y = -0,6761 + 0,8483x - 0,3194x^2 + 0,03828x^3$ (R-sq = 90%)	-0,6761
9,86	0,894	-0,0287		
19,85	1,803	-0,0093		
30,52	2,767	-0,0295		
38,82	3,561	0,1037		
49,77	4,589	0,1678		

25. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Cd^{2+} Temperatur $60^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Cd^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadratik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,435	0,0592	$y = -0,0330 + 0,3288x - 0,05072x^2$ (R-sq = 91%)	-0,0330
9,86	0,915	0,2536		
19,85	1,872	0,5048		
30,52	2,849	0,3389		
38,82	3,672	0,5588		
49,77	4,663	0,3954		

26. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Temperatur $30^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadrat	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,94	0,034	-4,9063	$y = -4,702 + 3,632x - 1,354x^2$ (R-sq = 92,4%)	-4,702
9,57	0,205	-3,6009		
19,68	0,836	-2,6050		
30,15	1,375	-2,4793		
38,98	1,834	-2,4202		
49,98	1,918	-2,7758		

27. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Temperatur $35^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,192	-2,7551	$y = -3,058 + 1,953x - 1,367x^2 + 0,2843x^3$ (R-sq = 96,8%)	-3,058
9,86	0,463	-2,3577		
19,85	1,017	-2,2359		
30,52	1,564	-2,2275		
38,82	1,912	-2,3403		
49,77	2,593	-2,2275		

28. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Temperatur $45^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadrat	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,358	-1,3348	$y = -2,116 + 0,8977x - 0,1600x^2$ (R-sq = 80%)	-2,116
9,86	0,471	-2,3339		
19,85	1,580	-0,8985		
30,52	2,501	-0,7203		
38,82	2,947	-1,1715		
49,77	3,947	-0,9795		

29. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Temperatur $55^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

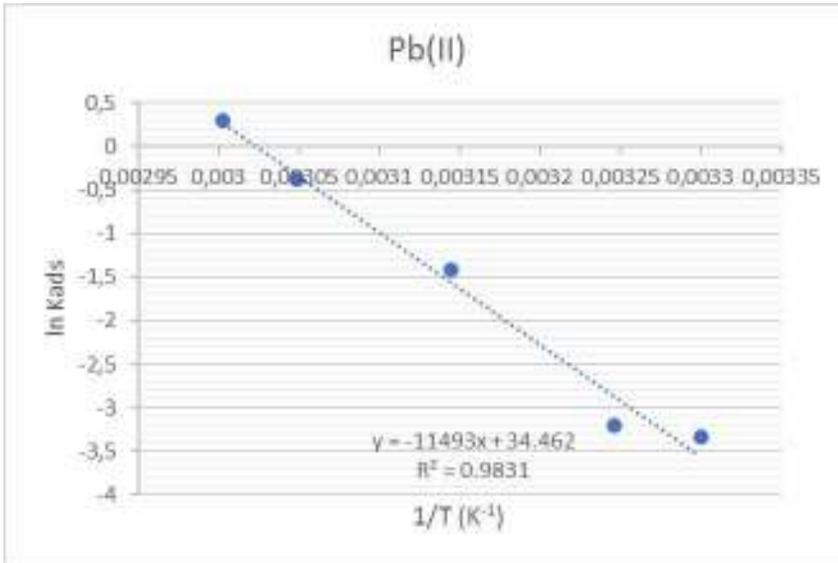
Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kuadrat	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,452	0,0734	$y = -0,2653 + 0,578x - 0,08341x^2$ (R-sq = 90%)	-0,2653
9,86	0,869	-0,0126		
19,85	1,870	0,6462		
30,52	2,867	0,6612		
38,82	3,710	0,6798		
49,77	4,736	0,5920		

30. **Tabel Data $\ln K_{ads}$ untuk Adsorpsi Ion Ni^{2+} Temperatur $60^{\circ}C$, Volume Larutan Ion Logam $Ni^{2+} = 50$ mL, Massa Asorben LTP-Silika = 0,5 g, pH Larutan = 6,0, Waktu Kontak = 120 Menit, dan Kecepatan Pengadukan = 120 rpm**

Konsentrasi Awal (ppm)	q_e (mg.g ⁻¹)	$\ln \frac{q_e}{C_e}$ (L.g ⁻¹)	Persamaan Polinomial Kubik	Intercept = $\ln K_{ads}$
4,76	0,464	0,4361	$y = -0,2004 + 1,607x - 0,5603x^2 + 0,05662x^3$ (R-sq = 99,3%)	-0,2004
9,86	0,917	0,8296		
19,85	1,913	1,2465		
30,52	2,917	1,0907		
38,82	3,753	0,9510		
49,77	4,795	0,8596		

Untuk menentukan harga $\ln K_{ads}$ dibuat grafik hubungan antara $\ln \frac{q_e}{C_e}$ (sebagai sumbu y) dengan q^2 (persamaan kuadrat polinomial kuadrat) dan q^3 (persamaan polinomial kubik) (sebagai sumbu x). Selanjutnya dicari *intercept* pada saat harga q_e^2 dan $q_e^3 = 0$, maka harga *intercept* adalah $\ln K_{ads}$

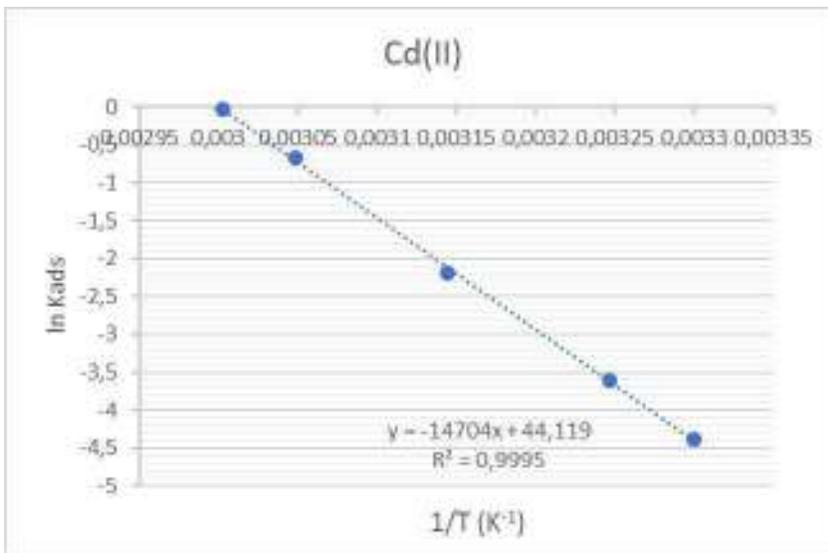
31. Grafik hubungan antara $\ln K_{ads}$ terhadap $1/T$ untuk adsorpsi ion Pb^{2+} , massa adsorben LTP-silika = 0,5 g pada pH= 5,7



$$\text{Slope} = -11493 = \frac{-\Delta H_{ads}(\text{rata-rata})}{R}$$

$$\Delta H_{ads}(\text{rata-rata}) = 95,553 \frac{\text{Kjoule}}{\text{mol}}$$

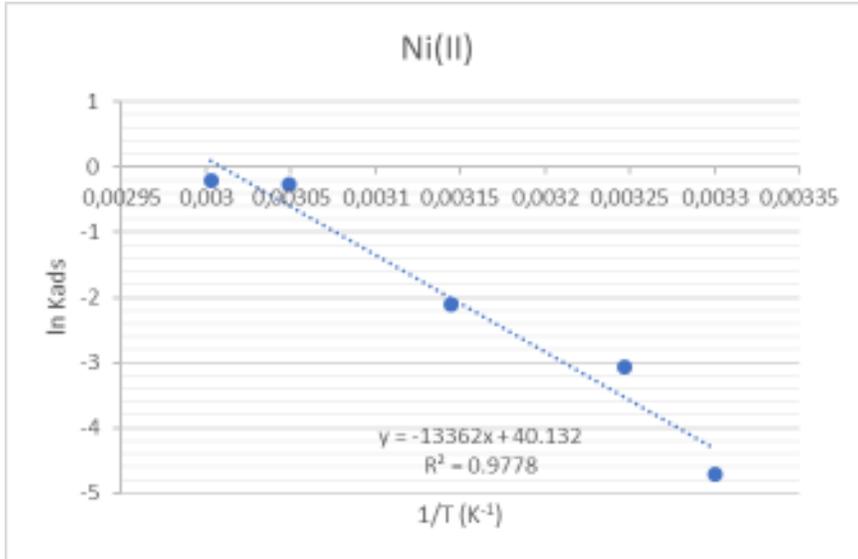
32. Grafik hubungan antara $\ln K_{ads}$ terhadap $1/T$ untuk adsorpsi ion Cd^{2+} , massa adsorben LTP-silika = 0,5 g pada pH= 6,0



$$\text{Slope} = -14704 = \frac{-\Delta H_{ads}(\text{rata-rata})}{R}$$

$$\Delta H_{ads}(\text{rata-rata}) = 122,249 \frac{\text{Kjoule}}{\text{mol}}$$

33. Grafik hubungan antara $\ln K_{ads}$ terhadap $1/T$ untuk adsorpsi ion Ni^{2+} , massa adsorben LTP-silika = 0,5 g pada pH= 6,0



$$\text{Slope} = -13362 = \frac{-\Delta H_{ads} (\text{rata-rata})}{R}$$

$$\Delta H_{ads} (\text{rata-rata}) = 111,092 \frac{\text{Kjoule}}{\text{mol}}$$

34. Penurunan Persamaan Van't Hoff untuk menentukan ΔH_{ads} Rata-rata

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta G_{ads}}{RT} \dots\dots\dots (1), \text{ diturunkan kedua ruas terhadap } T$$

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = - \frac{d}{R dT} \left(\frac{\Delta G_{ads}}{T} \right) \dots\dots\dots (2)$$

$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{ads}}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{ads}}{T^2} \dots\dots\dots (3)$, persamaan Gibbs- Helmholtz, persamaan ini disubtitusikan pada persamaan (2) sehingga diperoleh :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \dots\dots\dots (4)$$

$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T^2} \dots\dots\dots (5)$, sehingga bentuk lain dari persamaan (4) adalah :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_{ads}}{R} \dots\dots\dots (6)$$

ΔH_{ads} pada persamaan (6) adalah sama dengan ΔH_{ads} rata-rata bila ada variasi temperatur adsorpsi.

II. DATA PRIBADI

- a. Nama : Drs. Handoko Darmokoesoemo, DEA
 b. Tempat dan Tanggal Lahir : Kediri, 2 November 1962
 c. Status Keluarga : Menikah
 d. Anak : Kezia Eunike Kusuma, S.psi

III. RIWAYAT PENDIDIKAN

Tahun Masuk	Tahun Lulus	Program Pendidikan	Perguruan Tinggi	Jurusan/program Studi	Topik Skripsi / Tesis
1991	1993	S2	Universitas Louis Pasteur, Strasbourg Perancis	Kimia Fisik (Bioanorganik – Kimia Bakteri/Physico-chimie Bioinorganique)	<i>Contribution A L'Etude Des Proprietes de Coordination du Fer(III) par Des Siderophores Bacteriens</i>
1982	1986	S1	FMIPA UNAIR	Kimia	Studi Pengaruh Pergantian Ligan <i>Aquo</i> oleh Ligan Glisin, Etilendiamin, dan Asetilasetonato Terhadap Pergeseran Panjang Gelombang Maksimum dari Kompleks $\{Cu(H_2O)_4\}^{2+}$ (Deret Spektrokimia)
1979	1982	SMA	SMAN 2 Kediri	-	-
1976	1979	SMP	SMP Katolik Putra Kediri	-	-
1969	1975	SD	SD Katolik Santa Maria II Kediri	-	-

IV. RIWAYAT KERJA

Tahun	Pangkat	Jabatan Fungsional	Golongan/Ruang
2008-2019	Pembina	Lektor Kepala	IV/a
2002	Penata Tingkat I	Lektor	III/d
2000	Penata	Lektor Muda	III/c
1998	Penata Muda Tingkat I	Asisten Ahli	III/b
1990-1991	Penata Muda	Asisten Ahli Madya	III/a

V. DAFTAR PENELITIAN DAN PUBLIKASI

1. Daftar Penelitian

Tahun	Judul Penelitian	Ketua / Anggota Tim	Sumber Dana
2014	Material Penyerap Logam Berat Hg dan Pb Berbahan dasar Limbah Kulit Singkong dan Aplikasinya Pada Limbah Cair Industri	Anggota	DIPA BOPTN No.1697/UN3/2014
2014	Sintesis CMChi–Benzaldehid dan CMChi-Urea-Asam Glutarat untuk Inhibitor Korosi pada Baja secara Elektrofluidasi dan Katalis Terfluidakan pada Reaksi	Anggota	DIPA BOPTN No.1349/UN3/2014

	Esterifikasi.		
2015	Sintesis Senyawa Kompleks dari Limbah Pewarna Azo sebagai <i>Sensitizer</i> Sel Surya Penghasil Energi Terbarukan (Tahun Pertama)	Ketua	DIPA Ditlitabmas No. 519/UN3/2015
2016	Sintesis Senyawa Kompleks dari Limbah Pewarna Azo sebagai <i>Sensitizer</i> Sel Surya Penghasil Energi Terbarukan (Tahun Kedua)	Ketua	DIPA Ditlitabmas No. 519/UN3/2015

2. Daftar Publikasi Jurnal Ilmiah Internasional Terindek skopus

Tahun	Judul Publikasi	Penerbit/Jurnal
2015	Promising Dye Sensitizer on Solar Cell From Complexes of Metal and Rhodamine B	International Journal of Renewable Energy Research, 5(3), pp.694-698, 2015 (Correspondence Author and First Author)
2016	Electrochemical Degradation of Malachite Green Dye Using Carbon/TiO ₂ Electrodes	Journal of Material and Environmental Science 7(4), pp.1454-1460, 2016

		(Correspondence Author and First Author)
2016	Electrochemical Degradation of Methanyl Yellow Dye Using Carbon/ZnO Electrodes	Journal of Material and Environmental Science 7(8), pp. 2731-2738, 2016 (Correspondence Author and First Author)
2016	Horn Snail (<i>Telescopium</i> sp) and Mud Crab (<i>Scylla</i> sp) Shells Powder as Low Cost Adsorbents for Removal of Cu ²⁺ from Synthetic Wastewater	Rasayan Journal of Chemistry,9(4), pp.550-555, 2016 (Correspondence Author and First Author)
2016	Telescope Snail (<i>Telescopium</i> sp) and Mangrove Crab (<i>Scylla</i> sp) as Adsorbent for The Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution	Rasayan Journal of Chemistry,9(4), pp. 680-685, 2016 (Correspondence Author and First Author)
2016	Potential Complex of Rhodamine B and Copper (II) for Dye Sensitizer on Solar Cell	AIP Conference Proceeding 2016, 1718 , 070004 (2016); doi:

		10.1063/1.4943334 (Second Author)
2017	The Study of Effect of Metal Ion Fe(III) on The Chlorophyll as Potential Photosensitizer on Dye Sensitized Solar Cell	Rasayan Journal of Chemistry,10(2), pp. 313-318, 2017 (Correspondence Author and First Author)
2017	Synthesis of Complex Compounds Ni(II)-Chlorophyll as Dye Sensitizer in Dye Sensitizer Solar Cell	Korean Chemical Engineering Research, Vol.55(1), 19-26, 2017 (Correspondence Author and First Author)
2017	Excellent way to prepare conductive glass using simple glass for promising solar cells	Journal of Chemical Technology and Metallurgy : Accepted
2017	Affordable Dye Sensitizer by Waste	Materials for Renewable and Sustainable Energy, Vol.6 issue 4, 2017,

		Springer Open (Second Author)
2017	Novel Drug Delivery Carrier from Alginate-Carrageenan and Glycerol as Plasticizer	Result and Physics 7 (2017), 2979-2989, Elsevier BV (Correspondence Author and First Author)
2017	Effect of Metal Ion Fe(II) on the Performance of Chlorophyll as Photosensitizers on Dye Sensitized Solar Cell	Result and Physics 7 (2017), 2907-2918, Elsevier BV (Correspondence Author and First Author)
2017	An Excellent Way to Prepare Conductive Glass Using a Simple Glass Plate Aiming a Promising Solar Cell	Journal of Chemical Technology and metallurgy (JCTM), Vol.52,6,1097-1100,2017 (Second Author)
2017	Drug Delivery Hard Shell Capsules from Seaweed Extracts	Journal of Chemical Technology and Metallurgy

		(JCTM), Vol.52,6,1140- 1144,2017 (Third Author)
2018	Characterization and Isotherm Data for Adsorption of Cd ²⁺ from Aqueous Solution by Adsorbent from Mixture of Bagasse-Bentonite	Data In Brief 16 (2018), pp. 354- 360, Elsevier BV (Third Author)
2018	Characterization and Isotherm Data for Adsorption of Pb ²⁺ from Aqueous Solution by Adsorbent from Mixture of Bagasse-Bentonite	Data In Brief 16 (2018), pp. 622- 629, Elsevier BV (Third Author)
2018	Characterization of a Mixture of Algae Waste-Bentonite used as Adsorbent for the Removal of Pb ²⁺ from Aqueous Solution	Data In Brief 16, pp. 908-913, Elsevier BV (Fourth Author)
2018	Characterization, isotherm, and thermodynamic data for selective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by Indonesia (Ende-Flores) natural zeolite (VI) imprinted-poly (4-VP-co-EGDMA)-ANZ (IIP-ANZ)	Data In Brief 17, pp.1020-1029 BV (Fourth Author)
2018	Characterization, kinetic, and isotherm data for Cr(VI) removal from aqueous solution by Cr(VI) imprinted-poly (4-VP-co-MMA) supported on activated Indonesia (Ende -Flores) natural zeolite Structure	Data In Brief 17, pp.969-979 BV (Fourth Author)
2018	Application of Carboxymethyl Chitosan Benzaldehyde as Anticorrosion Agent on	International Journal Of Chemical Engineering, Vol. 2018 HINDAWI PUBLISHER

2019	IR-PERPUSTAKAAN UNIVERSITAS AIRLANGGA The Utilization of Solid Waste of Tofu Industry Immobilized by Silica as Adsorbent for the Adsorption of Ni(II)	Pollution Research Journal, Vol. 38 (March, Suppl. Issue) 2019, s. 83-87. 1 st International Conference on Science and Technology for Environmental Protection, Surabaya 8 th – 9 th August 2018
2019	Development of Solid Waste of Tofu Industry Immobilized on Silica Surface as Adsorbent for the Adsorption of Cd(II) Using Method of Continuous Flow Column	Proceeding Scopus Conference ICST, IOP 2019, Accepted May 17 2019 online
2019	The Utilization of Potential Adsorbents Made of Solid Waste of Tofu Industry Immobilized by Silica for the Adsorption of Pb(II) Using Method of Continuous Flow Column	Ecology, Environment, and Conservation Journal, Vol. 25 (July, Suppl. Issue) 2019, s.7-12.
2019	Mecanism of Mass Transport and Calculation of Free Energy for The Adsorption of Pb(II) Ion by Adsorbent Made From Solid Tofu Waste Immobilized on Silica Surface	Pollution Research Journal, Vol. 38 (August, Supplement Issue) 2019, s.33-37
2019	The Characterization of Potential Adsorbents Made of Solid Tofu Waste Immobilized on Silica Surface for Removal of Heavy Metal Ions	Ecology, Environment, and Conservation, Vol.25 (September, Special Issue) 2019, s.1-8. 1 st International Conference on Science Applied Science, Teaching, and Education (ICoSASTE 2019) Kupang, May 14 st - 15 st 2019