

5. PEMBAHASAN

5.1. Metode Sintesis dan Modifikasi Adsorben

5.1.1. Analisis Modifikasi Terhadap Efisiensi Adsorpsi

Bahan adsorpsi yang berasal dari limbah sereal umumnya kaya akan kandungan selulosa dan lignin. Selulosa dan lignin memiliki peran untuk membentuk khelasi kompleks dengan ion logam berat (Chen *et al.*, 2014). Selulosa dan lignin juga memiliki banyak kandungan gugus karbonil dan hidroksil (Cao *et al.*, 2016). Modifikasi adsorben bertujuan untuk meningkatkan penyerapan adsorbat. Modifikasi adsorben yang banyak diaplikasikan berdasarkan hasil studi literatur antara lain dimodifikasi secara asam atau basa, yang dapat disintesis menjadi *activated carbon*, difermentasi, dan kombinasi limbah seperti limbah gandum dan soba yang dikombinasi tumbuhan *Eupatorium adenophorum* (Chen *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2016). Modifikasi secara asam dapat menggunakan asam seperti H_2O_2 , HNO_3 , $HClO_3$, H_2SO_4 , HCl . Selain itu juga dapat digunakan asam organik seperti asam karboksilat, oksalat, asam format, yang membedakan asam organik ini adalah kemampuannya yang lebih lemah (Abegunde *et al.*, 2020). Dengan penambahan asam, permukaan adsorben akan menjadi asam dan meningkatkan sifat hidrofilik adsorben (Rehman *et al.*, 2019). Adsorben yang memiliki permukaan asam menurut Abegunde *et al.* (2020), memiliki beberapa gugus fungsi yang umumnya terletak di permukaan adsorben seperti, karbonil, karboksil, hidroksil, dan karboksilat anhidrida. Selain adanya gugus fungsi, penambahan asam juga berpengaruh untuk merangsang ion positif sehingga meningkatkan adsorpsi ion positif. Modifikasi secara basa meningkatkan kandungan gugus alkali dan memperbaiki permukaan non-polar, efek yang diberikan akan meningkatkan kapasitas adsorpsi bahan untuk zat non-polar (Abegunde *et al.*, 2020). Setelah adsorben dimodifikasi secara basa, adsorben akan memiliki ion bermuatan negatif lebih banyak pada permukaan adsorben yang dapat meningkatkan adsorpsi ion positif (Rehman *et al.*, 2019).

Activated carbon adalah salah satu adsorben yang sering digunakan karena memiliki luas permukaan pori-pori yang besar, struktur pori-pori yang dapat diatur,

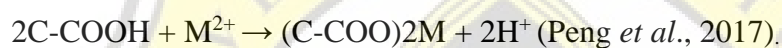
stabil terhadap suhu, dapat diatur menjadi asam maupun basa, dan biaya rendah jika bahan berasal dari limbah (Largitte & Pasquier, 2016). Pada modifikasi fermentasi, ditemukan kalau limbah sereal difermentasi dengan *Aspergillus niger*. *Aspergillus niger* dipilih karena sifatnya yang tidak beracun, selain itu juga *Aspergillus niger* mudah beradaptasi dengan kondisi lingkungan di sekitarnya, di sisi lain pada dinding sel biosorben terdapat gugus fungsi yang memiliki afinitas tinggi untuk menyerap logam seperti, karboksil, hidroksil, karbonil, dan amina. *Aspergillus niger* memiliki potensi tinggi untuk menyerap logam (Wang *et al.*, 2016). Modifikasi dengan penambahan bahan lain bertujuan untuk meningkatkan kandungan yang dapat membantu adsorpsi logam. Bahan yang ditemukan selama studi adalah *Eupatorium adenophorum*, tanaman ini awalnya adalah tanaman hias akan tetapi menjadi invasif di seluruh dunia. Tanaman ini memiliki banyak kandungan selulosa (Chen *et al.*, 2014). Dari hasil studi dapat diketahui kalau tujuan utama dari modifikasi adsorben untuk meningkatkan daya serap adsorbat dengan meningkatkan luas permukaan pori-pori, meningkatkan jumlah gugus fungsi yang dapat mengikat ion positif dari adsorbat, meningkatkan ion negatif, meningkatkan kandungan selulosa atau lignin yang dapat membentuk khelasi kompleks ion positif, dan mengubah karakteristik adsorben sehingga dapat merangsang ion positif dari adsorbat.

5.1.2. Mekanisme Adsorpsi

Gugus hidroksil atau -OH, merupakan gugus yang dapat dengan mudah terdeprotonasi sendiri, sehingga dapat menarik kation logam yang bermuatan positif (Badsha *et al.*, 2021). Teori ini diperkuat dengan penelitian Peng *et al.* (2017), bahwa logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} yang memiliki muatan positif memiliki kecenderungan untuk membentuk ikatan dengan gugus fungsi hidroksil. Akan tetapi menurut Poorsargol *et al.* (2020), gugus hidroksil kalah efektif dalam menyerap logam berat Cu^{2+} dibandingkan dengan gugus fungsi karboksil. Berikut reaksi antara ion logam berat dengan gugus hidroksil:



Gugus karboksil (R-COOH), dengan kondisi pH diatas netral akan terionisasi sehingga ion H^+ terlepas dari gugus R-COOH dan terbentuk ion R-COO yang akan berperan untuk menyerap kation dari polutan karena muatannya yang berlawanan. Gugus fungsi karboksil (R-COO), memiliki muatan negatif, sehingga dapat menarik ion positif dari polutan (Badsha *et al.*, 2021). Pada hasil studi ditemukan gugus -COO, berdasarkan teori dari Badsha *et al.* (2021), gugus ini juga memiliki peran dalam penyerapan ion positif dari polutan dikarenakan gugus ini merupakan hasil dari gugus -COOH yang terionisasi. Gugus karboksil juga cenderung lebih efektif menyerap Cu^{2+} (Poorsargol *et al.*, 2020). Berikut ini adalah reaksi yang dapat terbentuk antara ion logam berat dengan gugus karboksil:



Gugus amina (R-NH₂), adalah gugus yang memiliki sepasang elektron. Salah satu gugus amina yang ditemukan adalah CONH₂ (Farooq *et al.*, 2015). Gugus amina dapat mengikat ion positif dari logam berat. Terdapat tiga jenis gugus amina yang umum yaitu, primer, sekunder, dan tersier (Bazban-Shotorbani *et al.*, 2017). Ion -NH yang ditemukan dalam adsorben (Evy Alice Abigail & Chidambaram, 2016; Jawad *et al.*, 2020), merupakan ion dari salah satu amina primer. Adsorben yang mengandung N-H mencapai efisiensi adsorpsi 93% untuk Cu^{2+} dan 91,98% untuk Cr^{6+} (Choudhary *et al.*, 2015). Penyerapan ion Cu^{2+} , terbantu dengan adanya gugus amina dikarenakan gugus amina akan membentuk ikatan kuat pada Cu^{2+} , hal ini terjadi karena, gugus amina dan ion Cu^{2+} sesuai dengan asam basa Lewis (Kasnejad *et al.*, 2012) Sedangkan untuk Cr^{6+} , pada pH dibawah netral gugus amina akan terprotonasi dan akan menyerap Cr heksavalen anionik pada larutan Cr^{6+} seperti CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ (Zhao *et al.*, 2016).

5.2. Faktor-Faktor Adsorpsi

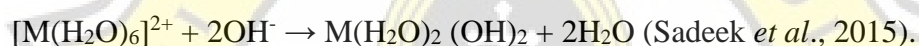
5.2.1. Konsentrasi Adsorben

Banyak sedikitnya adsorben akan sangat berpengaruh dengan hasil dari efisiensi adsorpsi. Dengan konsentrasi yang tinggi, ruang aktif yang tersedia juga akan semakin banyak (Deveci & Kar, 2013). Dengan banyaknya ruang aktif ini, efisiensi adsorpsi juga dapat meningkat. Akan tetapi pada beberapa kasus dosis yang lebih tinggi belum tentu memberikan efisiensi adsorpsi yang lebih tinggi, seperti pada contoh di Tabel 4. untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} . Adsorben kulit *foxtail millet* menggunakan konsentrasi adsorben sebanyak 4000 mg/g dengan efisiensi adsorpsi 99% (Peng *et al.*, 2018), jika dibandingkan dengan adsorben jerami jelai termodifikasi asam sitrat yang menggunakan konsentrasi adsorben sebesar 5000 mg/g, efisiensi adsorpsi yang didapatkan hanyalah 88,1% (Pehlivan *et al.*, 2012).

Meskipun dengan tingginya konsentrasi adsorben dan banyaknya ruang aktif yang tersedia, tidak semua ruang aktif dapat mengikat atau bertukar ion. Beberapa ruang aktif yang tersedia akan tumpang tindih, sehingga ruang aktif tidak dapat digunakan (Chen *et al.*, 2015). Menurut Chen *et al.* (2015), penambahan jumlah adsorben yang terlalu banyak pada adsorbat juga dapat meningkatkan pH adsorbat menjadi di atas netral, sedangkan pada pH basa beberapa logam berat akan banyak berwujud $\text{M}(\text{OH})_2$ yang sulit terikat oleh adsorben. Deveci & Kar (2013) juga memperkuat, kalau pada titik tertentu penambahan adsorben akan mengakibatkan efisiensi adsorpsi menurun, hal ini diakibatkan ion akan berkompetisi satu sama lain untuk mengikat ruang yang tersedia.

5.2.2. pH

Nilai pH berperan penting selama proses adsorpsi. Nilai pH akan mempengaruhi karakterisasi dan ketersediaan ion logam, serta gugus fungsi yang ada pada permukaan adsorben (Abdolali *et al.*, 2014). Logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} memiliki hasil adsorpsi yang maksimal pada pH 6 dan 7 (Sadeek *et al.*, 2015). pH yang didapatkan untuk kondisi optimal adsorpsi logam Cu^{2+} berada pada rentang 4-7 (Gambar 8.) dan pH optimal untuk Cd^{2+} juga pada rentang 4-7 (Gambar 9.). Menurut Sadeek *et al.* (2015), pada $\text{pH} > 7$, efisiensi adsorpsi akan menurun dan cenderung konstan. Kondisi tersebut terjadi dikarenakan terbentuknya $\text{M}(\text{OH})_2$. Pada umumnya ion logam dalam air akan berwujud $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ion ini sangat mudah bereaksi dengan ion hidroksida, Reaksi yang terjadi pada kondisi ini adalah:



Kondisi pH optimal ion logam Cr^{6+} berbeda dibandingkan dua polutan lainnya. Ion logam Cr^{6+} akan muncul lebih banyak dalam spesies H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada pH asam (Zhao *et al.*, 2016). Pada pH 1, Cr^{6+} akan lebih banyak dalam wujud H_2CrO_4 , dan HCrO_4^- , sedangkan pada pH 2 Cr^{6+} sebagian besar akan berada pada wujud HCrO_4^- , sehingga penyerapan logam akan lebih tinggi. Dari teori tersebut diketahui bahwa penyerapan ion dari logam Cr^{6+} akan lebih tinggi pada pH yang sangat asam dikarenakan spesies ion Cr^{6+} yang sangat banyak pada pH tersebut, khususnya pada pH 1-2. Hal ini dapat memperkuat data pada Gambar 9., bahwa pH yang didapat berada pada rentang 1-2.

5.2.3. Waktu

Lamanya waktu kontak adsorben dengan adsorbat dapat memengaruhi efisiensi dari adsorpsi karena adsorben memerlukan waktu untuk berinteraksi dengan adsorbat (Deveci & Kar, 2013). Semakin lama waktu kontak adsorben dengan adsorbat, pori-pori dari adsorben akan terisi, kemudian seiring berjalannya waktu, laju dan efisiensi adsorpsi akan melambat dan akan mencapai titik equilibrium, yaitu kondisi adsorben sudah tidak dapat menyerap adsorbat (Deveci & Kar, 2013; Khan *et al.*, 2015). Kondisi tersebut akan tercapai apabila pori-pori atau ruang aktif dari adsorben sudah banyak yang terisi, sehingga tidak tersedia ruang kosong untuk terjadi ikatan dan pertukaran ion antara adsorbat dan adsorben.

Waktu kontak adsorben untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} terdapat perbedaan durasi yang cukup jauh. Rentang waktu adsorpsi ion logam Cu^{2+} adalah 20-360 menit dan rentang waktu ion logam Cd^{2+} 60-360 menit. Terdapat satu waktu kontak adsorben untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} yang berbeda cukup jauh dari durasi lainnya, yaitu 360 menit oleh adsorben brangkasan jagung tercerna anaerobik (Tabel 4.). Perbedaan ini didapatkan karena selain kemampuan dari adsorbennya sendiri, waktu adsorpsi juga dipengaruhi oleh konsentrasi adsorbat awal. Konsentrasi adsorbat awal dari ion logam Cu^{2+} pada saat adsorben diaplikasikan adalah 100 mg/L. Konsentrasi awal adsorbat yang tinggi akan menyebabkan waktu adsorpsi lebih panjang, begitu pula sebaliknya (Ihsanullah *et al.*, 2016). Pada proses penyerapan ion logam Cr^{6+} rentang waktu untuk adsorpsi yang didapat adalah 50-240 menit. Durasi adsorpsi ion logam Cr^{6+} selain dipengaruhi konsentrasi adsorbat awal juga dipengaruhi dari adsorben yang berkontak dengan ion logam Cr^{6+} . Terdapat kemungkinan tereduksi menjadi ion logam Cr^{3+} saat adsorben kontak dengan ion logam Cr^{6+} (Chen *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2016). Dari pernyataan tersebut, penyerapan logam Cr^{6+} , terkesan menjadi sedikit lebih cepat karena selain terserap oleh adsorben, logam ini tereduksi menjadi ion logam Cr^{3+} dan tidak terdeteksi lagi. Akan tetapi walaupun tereduksi menjadi Cr^{3+} , logam ini akan tetap teradsorpsi dengan bantuan gugus amina (Zhao *et al.*, 2016).

5.2.4. Suhu

Rentang suhu adsorpsi masing-masing ion logam adalah 20-30°C untuk Cu^{2+} , 25-30°C untuk Cd^{2+} , dan 25-35°C untuk Cr^{6+} (Tabel 4.). Rata-rata suhu yang didapatkan berada pada kisaran suhu ruang (25-27°C). Perbedaan yang cukup jauh ada pada suhu 20°C dan 35°C. Pada proses adsorpsi reaksi terbagi menjadi dua, yaitu eksotermik dan endotermik (Zhang *et al.*, 2016). Salah satu adsorben yang memiliki sifat eksotermik adalah adsorben jerami jelai yang dimodifikasi asam sitrat (88,1%) dan adsorben akar sorgum manis (91,8%) yang memiliki efisiensi yang cukup baik pada suhu 20°C (Choudhary *et al.*, 2015; Pehlivan *et al.*, 2012). Pada proses adsorpsi yang bersifat eksotermik, semakin tinggi suhu akan menyebabkan penurunan efisiensi adsorpsi (Khan *et al.*, 2015). Dalam proses eksotermik, suhu akan mempengaruhi mobilitas dari ion logam. Zhang *et al.* (2016), menyebutkan kalau suhu yang semakin tinggi akan meningkatkan mobilitas dari ion logam dan menyebabkan desorpsi yang merupakan pelepasan kembali adsorbat dari adsorben.

Reaksi adsorpsi yang bersifat endotermik, akan berbanding terbalik dengan reaksi adsorpsi yang bersifat eksotermik. Efisiensi adsorpsi akan terus meningkat dengan peningkatan suhu hingga mencapai titik equilibrium. Dengan meningkatnya suhu larutan adsorbat, akan menyebabkan ruang dan permukaan pada adsorben menjadi lebih aktif dan membesar (Arshadi *et al.*, 2014). Contoh yang didapatkan adalah adsorben jerami gandum yang ditambahkan dengan *Eupatorium adenophorum* (99%). Adsorben ini bekerja pada suhu 35°C dengan efisiensi adsorpsi yang sangat tinggi (Song *et al.*, 2016).

5.3. Perbandingan Efektivitas Adsorben

Saat pengaplikasian adsorben, dibutuhkan suatu kondisi khusus yang dapat menentukan tingkat efisiensi adsorben menyerap polutan. Kondisi tersebut dicapai dengan bahan-bahan dan peralatan tambahan. Kondisi yang perlu ditentukan adalah tingkat pH, suhu, konsentrasi adsorben, dan waktu. Apabila kondisi yang pH dibutuhkan adsorben untuk bekerja optimal pH netral maka penambahan bahan larutan asam atau basa seperti HCl dan NaOH hanya sedikit atau tidak sama sekali. Untuk suhu optimal adsorben selama proses adsorpsi, dapat dikatakan efisien apabila suhu yang diperlukan adalah suhu ruang, karena tidak dibutuhkan alat pendingin atau pemanas. Begitu pula untuk konsentrasi adsorben, apabila dengan dosis yang rendah adsorben sudah dapat mengadsorpsi polutan secara maksimal, maka proses adsorpsi akan lebih murah. Dengan adanya penambahan bahan dan alat, maka dibutuhkan biaya dan tenaga lebih. Selain kondisi khusus, waktu juga menjadi perhitungan. Semakin sedikit waktu yang dibutuhkan adsorben untuk mencapai kondisi equilibrium, maka akan lebih baik.

Dari empat faktor penting yang mempengaruhi proses adsorpsi, konsentrasi adsorben dan pH merupakan faktor yang sangat penting. Hal ini disebabkan karena dengan sedikit perbedaan, hasil yang didapat akan berbeda, meski demikian faktor lain tetap tidak dapat diabaikan. Idealnya, semakin tinggi konsentrasi adsorben efisiensi adsorpsi akan semakin tinggi. Semakin banyak adsorben akan terdapat ruang aktif yang lebih banyak, akan tetapi semakin tinggi konsentrasi adsorben biaya yang dibutuhkan lebih banyak. Selain itu, konsentrasi adsorben yang lebih tinggi tidak selalu lebih baik. Walaupun ruang aktif semakin banyak, terdapat ruang aktif yang tumpang tindih dan tidak dapat digunakan. Penambahan adsorben yang terlalu banyak akan berdampak pada pH adsorbat (Chen *et al.*, 2015). Sehingga pada saat pengaplikasian akan sangat baik jika konsentrasi adsorben serendah mungkin tetapi menghasilkan efisiensi setinggi mungkin. Salah satu faktor paling penting pada proses adsorpsi adalah pH. Tingkat pH optimal yang dibutuhkan logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} adalah $\text{pH} > 7$ (Sadeek *et al.*, 2015), akan tetapi pada logam

Cr^{6+} dibutuhkan pH 1-2 (Zhao *et al.*, 2016). Dari sisi ekonomi, diperlukan biaya lebih karena larutan yang digunakan untuk menurunkan pH larutan yang mengandung ion logam Cr^{6+} .

Dari hasil Gambar 16, 17, dan 18, didapatkan masing-masing satu adsorben yang paling efektif untuk masing-masing polutan. Adsorben untuk ion logam Cu^{2+} adalah adsorben jerami padi terfermentasi (98,2%), adsorben untuk ion logam Cd^{2+} adalah adsorben jerami gandum (>99%), dan adsorben untuk ion logam Cr^{6+} adalah adsorben jerami dengan tambahan *Eupatorium adenophorum* yang dikarbonisasi (90,8%). Dengan efisiensi yang lebih dari masing-masing nilai tengah dan dengan kondisi optimal yang sudah dipertimbangkan dengan penilaian pada Tabel 1., maka dari hasil pengamatan tersebut, adsorben-adsorben yang disebutkan untuk masing-masing polutan merupakan adsorben yang paling efisien dalam proses aplikasinya.

