

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Abu Vulkanik Gunung Sinabung

Gunung Sinabung merupakan sebuah gunung berapi bertipe *stratovolcano* yang terletak di Kabupaten Karo, Sumatera Utara, Indonesia. Gunung Sinabung terletak pada koordinat  $03^{\circ} 17'$  LU dan  $98^{\circ} 39'$  BT dengan puncak tertinggi gunung ini adalah 2.460 meter dari permukaan laut. Gunung Sinabung merupakan gunung berapi aktif dengan tipe letusan *explosive*. Pada tahun 2013, Gunung Sinabung meletus kembali setelah erupsi yang terjadi pada tahun 2010. Sejak juni 2015 hingga januari 2017, gunung Sinabung masih berstatus awas (level IV) dengan daerah berbahaya yang semakin meluas sejak letusan pertama pada 2010 (Badan Nasional Penanggulangan Bencana, 2017)

Pada saat terjadi erupsi, gunung berapi mengeluarkan bahan vulkanik (bom, lahar, lava, pasir dan abu) yang kemudian terakumulasi di bagian puncak, lereng, bagian kaki dan daerah sekitarnya. Pada tahap awal bahan-bahan yang relatif baru tersebut membentuk tanah yang disebut sebagai regosol (entisols). Seiring berjalannya waktu, bahan abu vulkanik kemudian berkembang menjadi tanah-tanah yang terdeteksi mengandung mineral - mineral non kristalin (*short-range-order*), berwarna gelap, mengandung karbon organik tinggi, gembur, berat jenis rendah, terasa licin (*smearly*), memiliki permukaan mineral liat yang luas, dan mengandung banyak serpihan gelas vulkanik (Dudal dan Soepraptohardjo, 1960).

Abu vulkanik adalah fragmen yang berukuran kurang dari 2 mm. Abu vulkanik atau pasir vulkanik adalah bahan material vulkanik jatuhan yang disemburkan ke udara saat terjadi suatu letusan. Abu maupun pasir vulkanik terdiri dari batuan berukuran besar sampai berukuran halus, yang berukuran besar biasanya jatuh disekitar sampai radius 5-7 km dari kawah, sedangkan yang berukuran halus dapat jatuh pada jarak mencapai ratusan hingga ribuan kilometer (Sudaryo dan Sucipto, 2009).

Jenis-jenis mineral hadir dalam abu vulkanik tergantung pada kimia magmanya. Unsur yang paling berlimpah ditemukan dalam magma adalah silika ( $\text{SiO}_2$ ) dan oksigen ( $\text{O}_2$ ). Letusan basal berenergi rendah (basal: batuan beku berwarna gelap, berbutir halus yang merupakan pembekuan lava dari gunung api) menghasilkan abu berwarna gelap khas yang mengandung 45-55 % silika yang umumnya kaya akan zat besi (Fe) dan magnesium (Mg). Letusan riolit yang paling eksplosif menghasilkan abu felsic yang tinggi silika (> 69%), sedangkan abu jenis lain dengan komposisi menengah (misalnya, andesit atau dasit) memiliki kandungan silika antara 55-69 %.

Komposisi kimia dari abu vulkanik letusan gunung berapi yang berupa unsur makro dan mikro dapat dideteksi dan diukur menggunakan sinar X Fluoresen (*X-Ray Fluorescence, XRF*). Data hasil analisis disajikan bentuk oksida, baik unsur makro maupun unsur mikro. Tabel 2.1 menyajikan beberapa hasil analisis komposisi oksida unsur makro dari abu segar yang berasal dari Gunung Merapi, Gunung Kelud, dan Gunung Slamet di Pulau Jawa, Gunung Talang dan Gunung Sinabung di Pulau Sumatera, Gunung Lokon di Sulawesi Utara, Gunung Ibu di Maluku Utara dan Gunung Agung di Pulau Bali.

**Tabel 2.1.** Komposisi oksida unsur makro pada abu/pasir vulkanik beberapa gunung di Indonesia

Lokasi	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$
G. Merapi <sup>1)</sup>	56,39	0,65	19,34	7,15	0,16	7,32	1,44	3,92	2,10	0,39	0,21
G. Talang <sup>2)</sup>	57,61	0,67	16,16	5,39	0,08	4,79	1,88	2,51	1,84	0,18	-
G. Sinabung <sup>3)</sup>	58,10	0,71	18,30	7,09	0,16	8,05	2,92	2,95	1,70	0,12	-
G. Kelud <sup>4)</sup>	55,19	0,58	18,20	7,51	0,17	8,86	3,85	2,42	0,57	0,08	-
G. Slamet <sup>5)</sup>	51,84	1,12	19,12	3,32	0,20	7,98	4,66	2,73	0,87	0,07	-
G. Lokon <sup>5)</sup>	57,09	0,70	16,61	2,57	0,14	8,66	3,69	2,36	0,91	0,14	-
G. Ibu <sup>5)</sup>	67,53	0,65	14,47	5,00	0,14	3,13	1,04	4,20	3,31	0,21	-
G. Agung <sup>5)</sup>	55,00	0,93	19,85	5,28	0,13	7,27	2,90	1,50	0,25	0,05	-

Sumber: 1) Anda, dkk. (2012); 2) Fiantis, dkk. (2011); 3) Nakada dan Yoshimoto (2014); 4) Tim Faperta UGM (2014); 5) Badan Geologi, <http://pvmbg.bgl.esdm.go.id>

Tabel 2.1 memperlihatkan berbagai unsur makro pada contoh abu vulkanik yang didominasi oleh  $\text{SiO}_2$  dan diikuti oleh  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kemudian urutan ketiga diikuti oleh  $\text{CaO}$  atau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Sukarman dan Dariah, 2014).

**Tabel 2.2.** Klasifikasi abu vulkanik berdasarkan kandungan silika total (Shoji, dkk., 1993)

Tipe batuan	Batuan	Total $\text{SiO}_2$ %
Felsic (masam)	Riolit	100 - 70
	Dasit	70 - 62
Intermediate (menengah)	Andesit	62 - 58
	Andesit basaltik	58 - 53,5
Mafic (basis)	Basal	53,5 - 45

Abu vulkanik di atas dapat diklasifikasikan berdasarkan kriteria yang dikemukakan oleh Shoji, dkk. (1993) atas dasar kandungan silika total ( $\text{SiO}_2$ ) seperti yang disajikan dalam Tabel 2.2. Berdasarkan kriteria tersebut maka abu vulkanik yang berasal dari enam gunung yang ada di Indonesia tergolong andesit basaltik karena mempunyai kandungan  $\text{SiO}_2$  antara 58-53,5%. Sedangkan untuk abu vulkanik yang berasal dari Gunung Ibu di Halmahera, Maluku Utara, tergolong kedalam dasit karena mempunyai kandungan  $\text{SiO}_2$  antara 62-70 % dan untuk contoh dari Gunung Slamet tergolong basal karena mempunyai kandungan  $\text{SiO}_2$  antara 45-53,5 %.

Tim riset Program Pertanian Fakultas Pertanian, USU, yang diketuai Prof. Abdul Rauf, menentukan unsur-unsur yang terkandung dalam material erupsi Gunung Sinabung. Hasil analisis Laboratorium Ilmu Tanah Fakultas Pertanian USU menunjukkan, sifat kimia debu vulkanik hasil erupsi Gunung Sinabung tergolong masam dengan pH 4,30-4,98. Kemasaman yang tinggi atau nilai pH yang rendah dari debu vulkanik ini, disebabkan kadar sulfur (S) yang

tinggi dengan kadar sulfur total sebesar 3,36%. Demikian juga kelarutannya dalam bentuk asam sulfat ( $\text{SO}_4$ ) yang cukup tinggi mencapai 62 ppm, jauh di atas kadar yang dapat menyebabkan iritasi pada mata sebesar 8-12 ppm. Dan silikat ( $\text{SiO}_2$ ) yang terdapat pada debu vulkanik Gunung Sinabung mencapai 74,47% (Tim Fakultas Pertanian USU, 2014).

## 2.2 Silika

Silika adalah senyawa kimia dengan rumus molekul  $\text{SiO}_2$  (silikon dioksida) yang dapat diperoleh dari silika mineral, nabati dan sintesis kristal. Silika mineral adalah senyawa yang banyak ditemui dalam bahan tambang/galian yang berupa mineral seperti pasir kuarsa, granit, dan feldspar yang mengandung kristal-kristal silika ( $\text{SiO}_2$ ) (Bragmann and Goncalves, 2006).

Semua modifikasi kristalin silika berupa senyawa polimerik tiga dimensi dengan jaringan ikatan kovalen Si-O membentuk suatu molekul raksasa, jaringan ini mengandung spesies “penghubung” tetrahedral  $\text{SiO}_4$ , dengan tiap atom Si diikat oleh empat atom O dan tiap atom O diikat oleh dua atom Si (Rapierna, 2012).

Dikenal dua macam silika, yaitu amorf dan kristalin. Silika amorf bervariasi dalam derajat hidrasinya, sedang silika kristal terdiri dari bermacam jenis kuarsa, tridimit, dan kristobalit yang merupakan akibat dari modifikasi temperatur dari rendah ke tinggi yang merubah simetri kristal dan kerapatannya (Handoyo, 1996).

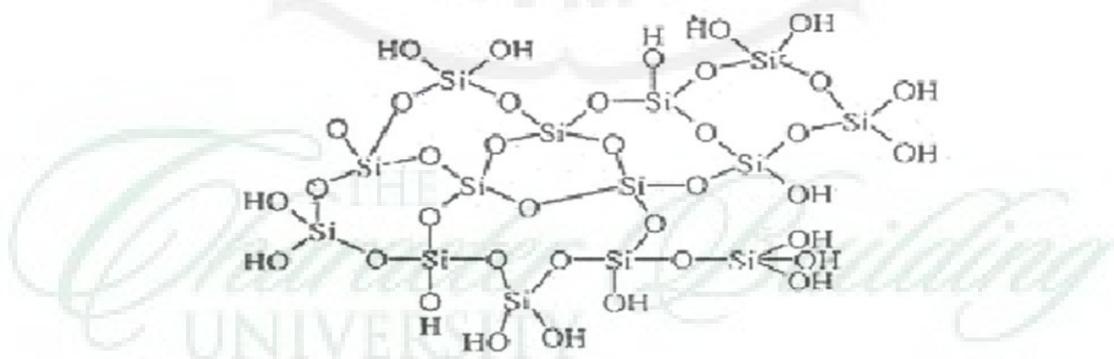
Menurut Cotton dan Wilkinson (1980), selain terbentuk secara alami, silika dengan struktur kristal tridimit dapat diperoleh dengan memanaskan pasir kuarsa pada suhu  $870^\circ\text{C}$  dan bila pemanasan dilakukan pada suhu  $1470^\circ\text{C}$  dapat diperoleh silika dengan struktur kristobalit. Silika juga dapat dibentuk dengan mereaksikan silikon dengan oksigen atau udara pada suhu tinggi (Iler, 1979).

Bentuk-bentuk silika merupakan beberapa struktur kristal yang penting bukan saja karena silika merupakan zat yang melimpah dan berguna, tetapi karena strukturnya ( $\text{SiO}_2$ ) adalah unit yang mendasar dalam kebanyakan mineral. Kristal silika memiliki dua ciri utama yaitu:

1. Setiap atom silikon berada pada pusat suatu tetrahedron yang terdiri dari empat atom oksigen.
2. Setiap atom oksigen berada di tengah-tengah antara dua atom silikon (Keenan, 1992).

Pada umumnya silika adalah dalam bentuk amorf terhidrat, namun bila pembakaran diteruskan pada suhu di atas  $650^{\circ}\text{C}$  maka tingkat kristalinitasnya akan naik dengan terbentuknya fasa *quartz*, *crystalalite*, dan *tridymite*. Struktur *quartz*, *crystalalite*, dan *tridymite* yang merupakan jenis kristal utama silika memiliki stabilitas dan kerapatan yang berbeda. Struktur *quartz*, *crystalalite*, dan *tridymite* memiliki nilai densitas masing-masing sebesar  $2,65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $2,27 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , dan  $2,23 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Smallman dan Bishop, 2000).

Silika gel merupakan silika amorf yang terdiri atas globula-globula  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar. Rumus kimia silika gel secara umum adalah  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation  $\text{Si}^{4+}$  yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion  $\text{O}^{2-}$ . Namun demikian, susunan tetrahedral  $\text{SiO}_4$  pada silika gel tidak beraturan seperti struktur berikut (Oscik, 1982).



**Gambar 2.1.** Struktur silika gel (Keenan, 1992)

Pada permukaan silika gel terdapat dua jenis gugus, yaitu gugus silanol dan gugus siloksan. Gugus siloksan ada dua macam, yaitu Si-O-Si rantai lurus dan gugus siloksan yang membentuk struktur lingkaran dengan empat anggota. Jenis yang pertama tidak reaktif dengan pereaksi pada umumnya, tetapi sangat reaktif terhadap senyawa logam alkali. Jenis gugus siloksan yang membentuk lingkaran

dengan empat anggota mempunyai reaktivitas yang tinggi, dapat mengadakan kemisorpsi dengan air, amoniak dan metanol.

Sifat silika gel ditentukan oleh orientasi dari ujung tempat gugus hidroksil berkombinasi. Oleh karena ketidak-teraturan susunan permukaan  $\text{SiO}_4$  tetrahedral, maka jumlah distribusinya per unit area bukan menjadi ukuran kemampuan adsorpsi silika gel, meskipun gugus silanol dan siloksan terdapat pada permukaan silika gel. Kemampuan adsorpsi ternyata tidak sebanding dengan jumlah gugus silanol dan gugus siloksan yang ada pada permukaan silika gel, tetapi tergantung pada distribusi gugus OH per unit area adsorben (Oscik, 1982).

Silika memiliki sifat fisik dan sifat kimia, yaitu :

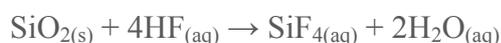
#### 1. Sifat fisik

Nama IUPAC	: Silikon dioksida
Nama lain	: Kuarsa, Silika, Silika oksida, Silikon (IV) oksida
Massa molar	: $\text{SiO}_2$
Penampilan	: Kristal transparan
Kepadatan	: $2,648 \text{ g/cm}^3$
Titik lebur	: $1600-1725 \text{ }^\circ\text{C}$
Titik didih	: $2230^\circ\text{C}$
Kekerasan	: $650 \text{ Kg/mm}^2$
Kekuatan tekuk	: 70 Mpa
Kekuatan tarik	: 110 Mpa
Modulus elastisitas	: 73-75 Gpa
Resistivitas	: $>10^{14} \Omega\text{m}$
Koordinasi geometri	: Tetrahedral

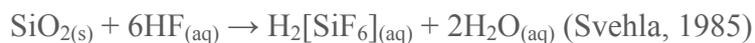
#### 2. Sifat kimia

##### a. Reaksi Asam

Silika relatif tidak reaktif terhadap asam kecuali terhadap asam fluorida dan asam fospat.



Dalam asam berlebih reaksinya adalah:

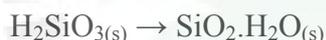


b. Reaksi Basa

Silika dapat bereaksi dengan basa, terutama dengan basa kuat, seperti dengan hidroksida alkali.



Secara komersial, silika dibuat dengan mencampur larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral. Reaksi ini menghasilkan suatu dispensi pekat yang akhirnya memisahkan partikel dari silika terhidrat, yang dikenal sebagai silika hidrosol atau asam silikat yang kemudian dikeringkan pada suhu 110°C agar terbentuk silika gel. Reaksi yang terjadi:



(Bakri, 2008).

### 2.3 Logam Berat Kadmium

Kadmium adalah logam berwarna putih perak, lunak, mengkilap, tidak larut dalam basa, reaktif, serta menghasilkan Kadmium Oksida bila dipanaskan pada udara bebas. Kadmium (Cd) umumnya terdapat dalam ikatan dengan klor ( $\text{CdCl}_2$ ) atau belerang ( $\text{CdS}$ ). Kadmium membentuk ion  $\text{Cd}^{2+}$  yang bersifat stabil. Cd memiliki nomor atom 48, massa molar 112,4 g/mol, titik lebur 321°C, titik didih 767°C dan memiliki masa jenis 8,65 g/cm<sup>3</sup> (Widowati dkk, 2008).

Kadmium (Cd) adalah logam berbentuk kristal putih keperakan. Cd didapat bersama-sama Zn, Cu, Pb, dalam jumlah yang kecil. Kadmium (Cd) didapat pada industri alloy, pemurnian Zn, pestisida, dan lain-lain. Logam kadmium (Cd) mempunyai penyebaran yang sangat luas di alam. Berdasarkan sifat-sifat fisiknya, kadmium (Cd) merupakan logam yang lunak ductile, berwarna putih seperti putih perak. Logam ini akan kehilangan kilapnya bila berada dalam udara yang basah atau lembab serta cepat akan mengalami kerusakan bila dikenai uap amonia ( $\text{NH}_3$ ) dan sulfur hidroksida ( $\text{SO}_2$ ). Berdasarkan pada sifat kimianya, logam kadmium (Cd) didalam persenyawaan yang dibentuknya umumnya

mempunyai bilangan valensi 2+, sangat sedikit yang mempunyai bilangan valensi 1+. Bila dimasukkan ke dalam larutan yang mengandung ion  $\text{OH}^-$ , ion-ion  $\text{Cd}^{2+}$  akan mengalami proses pengendapan. Endapan yang terbentuk dari ion-ion  $\text{Cd}^{2+}$  dalam larutan  $\text{OH}^-$  biasanya dalam bentuk senyawa terhidrasi yang berwarna putih (Palar, 2004).

Sumber pencemaran logam berat Cd yaitu:

1. Sumber dari alam

Cd secara alami dapat ditemukan dalam bebatuan, air permukaan, udara, tanah dan hasil aktivitas gunung berapi.

2. Sumber dari industri

Pencemaran Cd dari industri berasal dari industri yang menggunakan Cd sebagai bahan baku maupun bahan tambahan, serta produk samping misalnya: industri elektronik, metalurgi, industri baterai, industri bahan bakar, industri kabel, industri kimia, dll.

Menurut Badan Standardisasi Nasional yaitu SNI (Standar Nasional Indonesia) tentang batas maksimum cemaran logam berat dalam pangan pada tahun 2009 menyatakan bahwa batas maksimum kandungan logam berat timbal (Pb) pada buah dan sayur serta hasil olahannya adalah 0.3 mg/kg. Dan menurut peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) Republik Indonesia Nomor 17 Tahun 2014 tentang persyaratan cemaran mikroba dan logam berat dalam kosmetika menyatakan bahwa batas maksimum kandungan logam berat kadmium (Cd) dalam produk kosmetik adalah 0,5 ppm atau 0,5 mg/kg.

### 2.3.1 Sifat Logam Kadmium

Logam kadmium (Cd) memiliki karakteristik berwarna putih keperakan seperti logam aluminium, relatif tidak tahan panas, mudah mengalami korosi. kadmium (Cd) digunakan untuk elektrolisis, bahan pigmen untuk industri cat, enamel dan plastik. Logam kadmium (Cd) biasanya terdapat dalam bentuk campuran dengan logam lain terutama dalam pertambangan timah hitam dan seng (Darmono 1995).

Sifat – sifat logam kadmium

1. Merupakan logam berwarna putih keperakan serta mengkilap. Logam ini bersifat lunak sehingga sering digunakan sebagai bahan paduan logam (*alloy*).
2. Memiliki titik lebur 321°C serta titik didih 767°C
3. Bersifat relatif tidak tahan terhadap korosi. Pemanasan di udara bebas pada suhu diatas 80°C akan menyebabkan logam kadmium menjadi rapuh. (Pubchem, 2017)

### 2.3.2 Toksikologi Logam Kadmium

Kadmium adalah racun bagi lingkungan dan dapat membahayakan kesehatan masyarakat yang terdampak pencemarannya. Menurut ketentuan WHO, kadar ambang batas paparan kadmium bagi tubuh manusia adalah sebesar 7µg/kg berat badan per minggu. Kelebihan paparan kadmium pada tubuh manusia dapat menyebabkan beberapa gangguan pada sistem organ tubuh. (International Cadmium Association, 2017)

1. Pada kasus keracunan akut, paparan kadmium pada tubuh manusia dapat menyebabkan kerusakan organ – organ pencernaan dan pernapasan. Gejala keracunan baru muncul 4-10 jam setelah terjadinya paparan. Pada sistem pernapasan, gejala yang ditimbulkan diantaranya : hiperemia pada trakea dan bronkus, edema paru, pendarahan intra – alveolus, kerusakan sel – sel alveolus, dan kerusakan pembuluh darah kecil. Dan pada sistem pencernaan dan organ lainnya, gejala yang ditimbulkan diantaranya : mual, muntah, nyeri perut, diare, dan keram perut.
2. Pada kasus keracunan kronis, paparan kadmium pada tubuh manusia dapat menyebabkan kerusakan sistemik pada organ – organ manusia. Pada organ pernapasan, paparan kadmium dalam jangka waktu yang lama dapat menyebabkan timbulnya penyakit bronkitis, radang selaput hidung (*rhinitis*), kerusakan sel – sel epitel jaringan olfactory, serta merupakan salah satu penyebab timbulnya kanker paru – paru. Selain pada sistem pernapasan, keracunan kronis kadmium juga dapat

menyebabkan kerusakan ginjal, hati, sistem peredaran darah, dan menyebabkan penurunan kepadatan tulang. Salah satu penyakit yang ditimbulkan oleh keracunan kadmium adalah penyakit Itai-itai yang pertama kali dilaporkan terjadi pada wanita post-menopause di Jepang yang terpapar kadmium dalam dosis yang berlebih sehari – hari. Wanita – wanita di Jepang terpapar melalui makanan yang dimakan sehari – hari yang berasal dari daerah yang terpapar kontaminasi kadmium. (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 2008)

#### **2.4 Adsorpsi**

Salah satu teknik pengolahan limbah yang diharapkan dapat digunakan untuk menurunkan konsentrasi logam berlebihan pada lingkungan adalah dengan proses adsorpsi. Teknik ini mempunyai keunggulan dibandingkan dengan teknik lain. Keuntungan utamanya adalah biayanya sedikit serta tidak ada efek samping zat beracun (Blais, dkk., 2000).

Adsorpsi merupakan suatu proses penyerapan oleh padatan tertentu terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan zat padat karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan zat padat tanpa meresap ke dalam (Atkins, 2006).

Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Adanya gaya ini menyebabkan padatan cenderung menarik molekul-molekul yang lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan, baik fasa gas atau fasa larutan ke dalam permukaannya. Akibatnya, konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar dari pada dalam fasa gas atau zat terlarut dalam larutan. Menurut Giles dalam Osipow (1962), yang bertanggung jawab terhadap adsorpsi adalah gaya tarik van der Waals, pembentukan ikatan hidrogen, pertukaran ion dan pembentukan ikatan kovalen. Adsorpsi dapat terjadi pada antarfasa padat-cair, padat-gas, atau gas-cair. Molekul yang terikat pada bagian antarmuka disebut adsorbat, sedangkan permukaan yang menyerap molekul-molekul adsorbat disebut adsorben. Adsorpsi adalah gejala permukaan, sehingga makin besar luas permukaan, maka makin

banyak zat yang teradsorpsi. Walaupun demikian, adsorpsi masih bergantung pada sifat zat pengadsorpsi (Fatmawati, 2006).

Berdasarkan besarnya interaksi antara adsorben dan adsorbat, adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia.

#### a. Adsorpsi Fisika

Dalam adsorpsi fisika, molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan adsorben dengan ikatan yang lemah. Adsorpsi fisika terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, gaya ini disebut gaya Van der Waals sehingga adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Adsorpsi ini berlangsung cepat, dapat membentuk lapisan jamak (*multilayer*) dan dapat bereaksi balik (*reversible*), sehingga molekul-molekul yang teradsorpsi mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut.

Panas adsorpsi yang menyertai adsorpsi fisika yaitu berkisar 10 kJ/mol (kira-kira mempunyai orde yang sama dengan kalor yang dilepaskan pada proses kondensasi adsorbat) dan lebih panas dari adsorpsi kimia. Adsorpsi fisika umumnya terjadi pada temperatur yang rendah dan jumlah zat yang teradsorpsi akan semakin kecil dengan naiknya suhu. Banyaknya zat yang teradsorpsi dapat membentuk beberapa lapisan monomolekuler, demikian juga kondisi kesetimbangan tercapai segera setelah adsorben bersentuhan dengan adsorbat. Hal ini dikarenakan dalam fisika tidak melibatkan energi aktivasi.

#### b. Adsorpsi Kimia

Pada adsorpsi kimia, molekul-molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben bereaksi secara kimia, karena adanya reaksi antara molekul-molekul adsorbat dengan adsorben dimana terbentuk ikatan kovalen dengan ion, sehingga terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan (Reza, 2002).

Oleh karena itu, panas adsorpsinya mempunyai kisaran yang sama seperti reaksi kimia, yaitu berkisar 100 kJ/mol (mempunyai orde besaran yang sama dengan energi ikatan kimia). Ikatan antara adsorben dengan adsorbat dapat cukup kuat sehingga spesies aslinya tidak dapat ditemukan kembali. Adsorpsi ini bersifat

*irreversibel*, hanya dapat membentuk lapisan tunggal (dalam proses adsorpsi). Pada umumnya, dalam adsorpsi kimia jumlah (kapasitas) adsorpsi bertambah besar dengan naiknya temperatur. Zat yang teradsorpsi membentuk satu lapisan monomolekuler dan relatif lambat tercapai kesetimbangan karena dalam adsorpsi kimia melibatkan energi aktivasi (Oscik, 1982).

Menurut Syahmani dan Siholahudin (2007), energi adsorpsi fisika adalah 42 kJ/mol sedangkan adsorpsi kimia berada dalam kisaran 42-420 kJ/mol. Secara kualitatif perilaku adsorpsi dapat juga dipandang dari sifat polar ataupun nonpolar antara zat padat (adsorben) dengan komponen larutan (adsorbat).

Molekul adsorben secara kimiawi dianggap mempunyai situs-situs aktif atau gugus fungsional yang mampu berinteraksi dengan logam permukaan sel seperti posfat, karboksil, amina dan amida. Jika proses adsorpsi melalui pertukaran ion, adsorpsi dipengaruhi oleh banyaknya proton dalam larutan yang berkompetisi dengan ion logam pada permukaan adsorben, sehingga pada pH yang rendah dan jumlah proton melimpah, peluang terjadinya pengikatan logam oleh adsorben relatif kecil, sebaliknya pada pH tinggi, jumlah proton relatif kecil menyebabkan peluang terjadinya pengikatan logam menjadi besar.

Menurut Gaol (2001), banyaknya adsorbat yang terserap pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu:

1. Jenis adsorbat, dapat ditinjau dari:

- a. Ukuran molekul adsorbat, rongga tempat terjadinya adsorpsi dapat dicapai melalui ukuran yang sesuai, sehingga molekul-molekul yang bisa diadsorpsi adalah molekul-molekul yang berdiameter sama atau lebih kecil dari diameter pori adsorben.
- b. Polaritas molekul adsorbat, apabila diameter sama, molekul-molekul polar lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul yang kurang polar, sehingga molekul-molekul yang lebih polar bisa menggantikan molekul-molekul yang kurang polar yang telah diserap.

2. Sifat adsorben, dapat ditinjau dari:

- a. Kemurnian adsorben, adsorben yang lebih murni memiliki daya serap yang lebih baik.

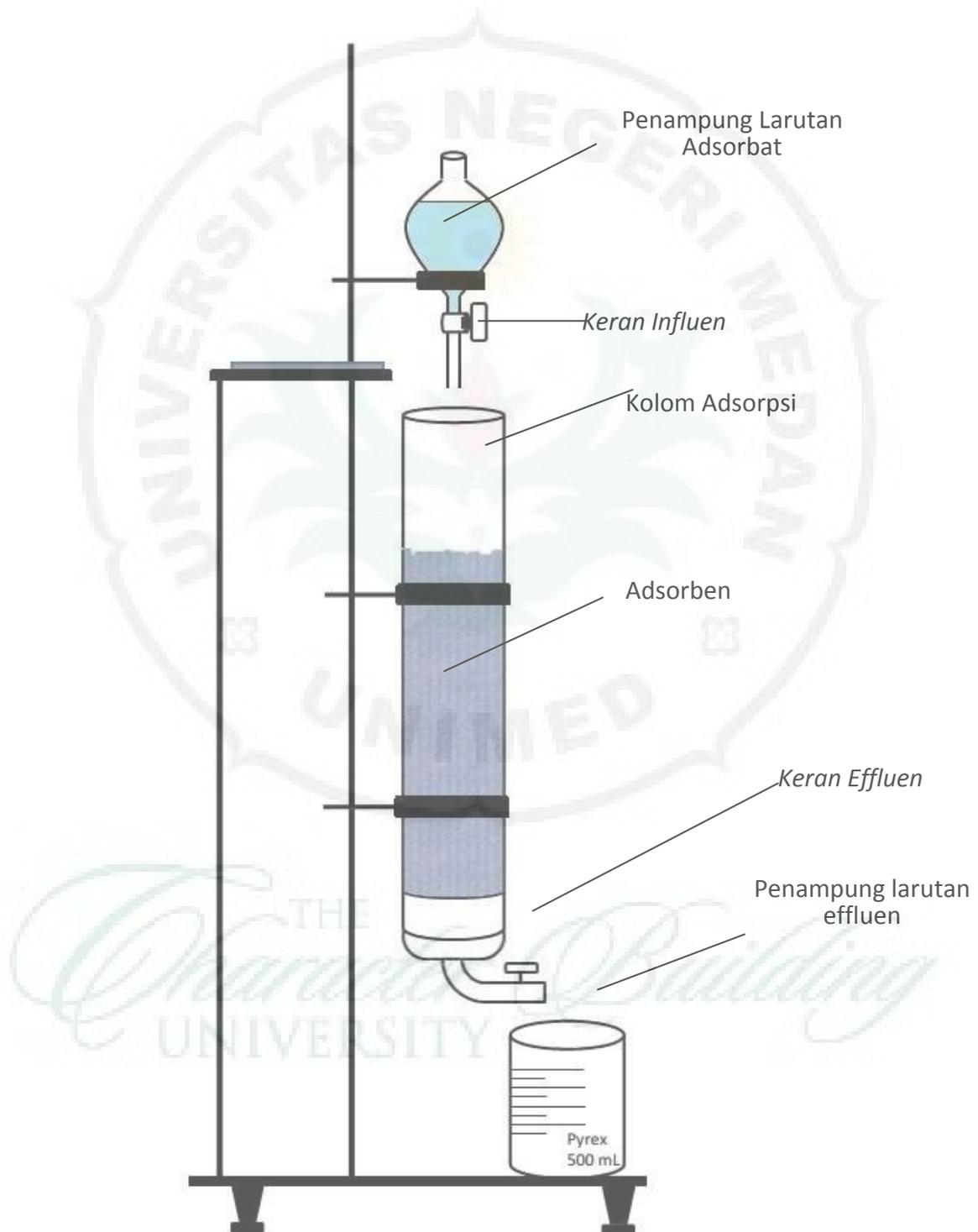
- b. Luas permukaan, semakin luas permukaan adsorben maka jumlah adsorbat yang terserap akan semakin banyak pula.
- c. Temperatur, adsorpsi merupakan proses eksotermis sehingga jumlah adsorbat akan bertambah dengan berkurangnya temperatur adsorbat. Adsorpsi fisika yang substansial biasa terjadi pada temperatur di bawah titik didih adsorbat, terutama di bawah  $50^{\circ}\text{C}$ . Sebaliknya pada adsorpsi kimia, jumlah yang diadsorpsi berkurang dengan naiknya temperatur adsorbat.
- d. Tekanan, untuk adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat mengakibatkan kenaikan jumlah zat yang diadsorpsi.

Adsorpsi kolom adalah proses adsorpsi suatu zat dari campuran gas atau larutan, dimana campuran zat yang akan diadsorpsi dialirkan kedalam suatu kolom yang berisi adsorben sehingga terjadi proses penyerapan (adsorpsi) oleh adsorben secara kontinu. Proses adsorpsi akan terus berlangsung hingga tercapai kondisi jenuh dari adsorben pemisahan yang dikehendaki tidak dapat berlangsung lagi. Proses adsorpsi kolom memiliki keunggulan dibanding proses adsorpsi dengan metode batch dalam hal efisiensi waktu pengerjaan. Sehingga menjadikan adsorpsi kolom menjadi jenis sistem adsorpsi yang sekarang ini banyak digunakan karena memiliki kelebihan yaitu larutan selalu dikontakkan dengan adsorben sehingga adsorben dapat mengadsorpsi dengan optimal hingga tercapai kondisi jenuh pada adsorben.

Rangkaian kolom adsorpsi terdiri atas peralatan sebagai berikut :

1. Penampung larutan adsorbat; berfungsi sebagai tempat penampungan larutan yang akan diadsorpsi. Wadah penampung larutan adsorbat dilengkapi dengan keran yang berfungsi sebagai pengatur laju alir larutan yang masuk kedalam kolom adsorpsi (influen).
2. Kolom adsorpsi; berfungsi sebagai tempat adsorben dimana proses adsorpsi terjadi.
3. Penampung larutan keluar (effluen); berfungsi untuk menampung larutan adsorbat yang keluar dari kolom adsorpsi (effluen).
4. Statif dan klem; digunakan untuk merangkai alat – alat yang digunakan pada

proses adsorpsi kolom



**Gambar 2.2.** Rangkaian Alat Adsorpsi Sistem Kolom

Proses pengoperasian kolom adsorpsi adalah sebagai berikut :

Sebelum alat dioperasikan terlebih dahulu kolom diisi dengan akuades sampai sedikit di atas lapisan adsorben. Hal ini dimaksudkan untuk menghindari udara yang terjebak di dalam kolom yang dapat mengganggu laju aliran masuk (influen).

1. Alat dioperasikan dengan mengalirkan sampel secara gravitasi (*downflow*) secara terus menerus dari wadah penampung larutan adsorbat menuju kolom adsorpsi. Laju alir larutan influen diatur dengan menggunakan keran yang terdapat pada wadah penampung larutan adsorbat.
2. Setelah dari kolom adsorpsi, larutan adsorbat kemudian dikeluarkan melalui keran yang terdapat pada kolom adsorpsi dan ditampung dengan menggunakan wadah penampung larutan effluen. Setelah itu larutan effluen diambil untuk dilakukan analisis. (Kurniawan, 2015)

## 2.5 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan salah satu metoda karakterisasi material kristalin antara lain penentuan parameter kisi dan struktur kristal. Jika seberkas sinar-X menumbuk partikel berukuran atom, sinar tersebut akan dipantulkan ke segala arah oleh setiap partikel atomik yang ditumbuknya. Berkas sinar yang dihantarkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasenya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasenya sama. Berkas sinar-X tersebut, apabila melalui atom yang tersusun secara teratur seperti pada kristal, maka akan terjadi interferensi konstruktif (saling memperkuat), berkas inilah yang disebut sebagai berkas difraksi (Bird, 1987).

Pada metode difraksi, hukum Bragg haruslah dipenuhi, karena itu perlu diatur orientasi kristal terhadap berkas datang. Hukum Bragg menyatakan bahwa perbedaan lintasan berkas difraksi sinar-X harus merupakan kelipatan panjang gelombang, secara matematis dirumuskan:

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

dengan n bilangan bulat 1, 2, 3.....,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X, d adalah jarak antar bidang, dan  $\theta$  adalah sudut difraksi.

Metode difraksi sinar-x dapat digolongkan sebagai berikut :

1) Metode kristal tunggal

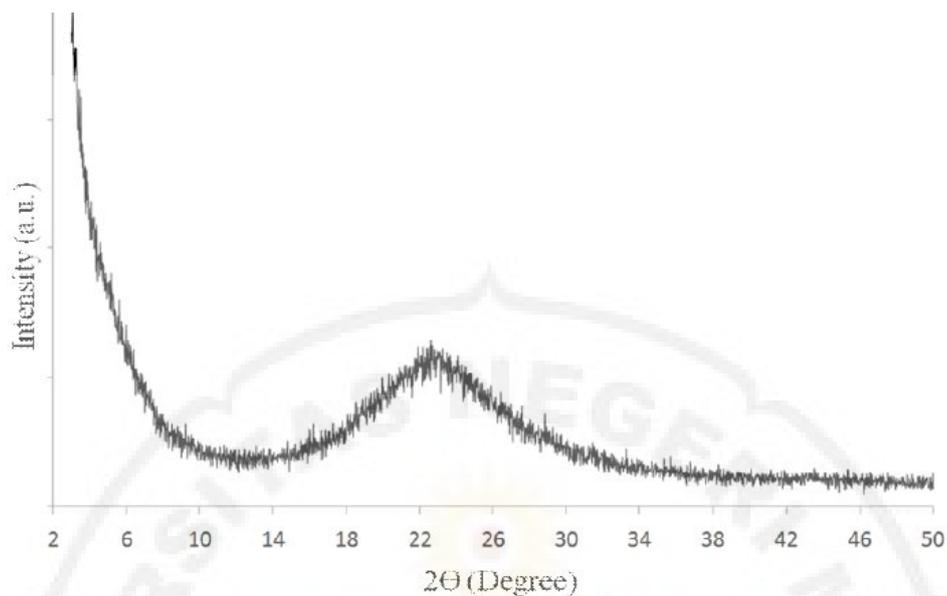
Metode ini sering digunakan untuk menentukan struktur kristal, dalam ini dipakai berbentuk kristal tunggal.

2) Metode serbuk (Powder Method)

Bahan sampel pada metode ini dibuat berbentuk serbuk, sehingga terdiri banyak kristal yang sangat kecil dan orientasi sampai tidak perlu diatur lagi kerana semua orientasi bidang telah ada dalam sampel dengan demikian hukum Bragg dapat dipenuhi. Metode ini lebih cepat dan lebih sederhana dibandingkan dengan metode kristal tunggal. Metode serbuk ini dapat digunakan untuk menganalisa bahan apa yang terkandung di dalam suatu sampel juga dapat ditentukan secara kuantitatif (Asmuni, 2000).

Prinsip dari metode difraksi sinar-X yaitu seberkas sinar-X dengan panjang gelombang  $\lambda$  (cahaya monokromatik) jatuh pada struktur geometris atom atau molekul dari sebuah kristal pada sudut datang  $\theta$ . Jika beda lintasan antara sinar yang dipantulkan dari bidang yang berturut-turut sebanding dengan  $n$  panjang gelombang, maka sinar tersebut mengalami difraksi. Sesuai dengan Hukum Bragg, dengan memvariasi sudut  $\theta$  diperoleh lebar antar celah yang berbeda dalam bahan polikristalin. Kemudian, posisi sudut dan intensitas puncak hasil difraksi digrafikkan dan diperoleh pola yang merupakan karakteristik sampel. Setiap kristal memiliki pola XRD yang berbeda satu sama lain yang bergantung pada struktur internal bahan.

Pada silika gel dengan struktur amorf, analisis menggunakan XRD akan menghasilkan pola difraksi sinar-X yang meluas pada satu puncak tertinggi, dan akan menurun sehingga didapat pola yang menyerupai puncak gunung. Silika gel dengan struktur amorf memiliki pola difraksi sinar-X dengan puncak tertinggi pada posisi  $2\theta = 20-22^\circ$  (Maurice dkk, 2014)



**Gambar 2.3.** Spektra XRD silika gel (Maurice dkk, 2014)

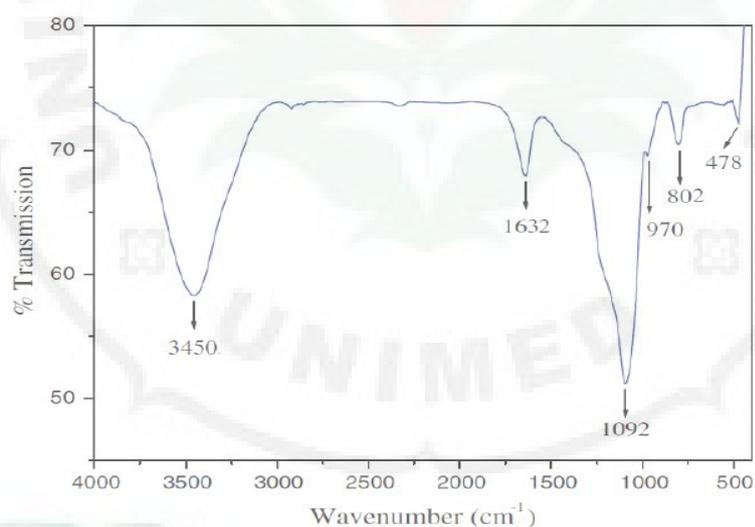
## 2.5. Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Spektroskopi inframerah transformasi Fourier merupakan metode yang digunakan untuk mengamati interaksi-interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik. Prinsip dasar spektroskopi inframerah yaitu interaksi antara vibrasi atom-atom yang berikatan/gugus fungsi dalam molekul dengan mengadsorpsi radiasi gelombang elektromagnetik inframerah. Adsorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi energi vibrasi molekul ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi. Untuk dapat mengadsorpsi, molekul harus mempunyai perubahan momen dipol sebagai akibat dari vibrasi. Daerah radiasi spektroskopi inframerah berkisar pada bilangan gelombang  $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ .

Umumnya daerah radiasi inframerah terbagi dalam daerah inframerah dekat ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), daerah inframerah jauh ( $200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ). Daerah yang paling banyak digunakan untuk berbagai keperluan adalah  $4000\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ , daerah ini biasa disebut sebagai daerah inframerah tengah (Khopkar, 1990).

Prinsip dari spektroskopi inframerah adalah ketika suatu molekul dari suatu senyawa diberikan energi radiasi inframerah, maka molekul tersebut akan mengalami vibrasi dengan syarat energi yang diberikan terhadap molekul cukup untuk mengalami vibrasi.

Pada silika gel, karakterisasi dengan menggunakan instrumen FTIR akan menghasilkan spektra yang khas dari silika seperti ditunjukkan oleh **Gambar 2.4** Pita serapan pada daerah panjang gelombang  $3450\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi rentangan dari gugus  $\text{-OH}$  silanol atau molekul air yang terserap pada permukaan silika. Vibrasi tekukan dari molekul air yang terdapat pada matriks silika ditunjukkan sebagai puncak serapan yang tajam pada daerah panjang gelombang  $1632\text{ cm}^{-1}$ . Serapan kuat dan tajam pada daerah panjang gelombang  $1092\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi asimetri dari gugus siloksan  $\text{Si-O-Si}$  dan diperkuat dengan adanya serapan pada  $802\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi rentangan dari gugus  $\text{Si-O-Si}$  dan serapan pada  $478\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi tekukan dari gugus  $\text{Si-O-Si}$ . (Maurice dkk, 2014)



**Gambar 2.4.** Spektra FTIR dari silika gel (Maurice dkk, 2014)

Tabel 2.3 Data Serapan Spektra FTIR Silika Gel (Maurice dkk, 2014)

Daerah Serapan	Gugus / Ikatan
$3450\text{ cm}^{-1}$	Rentangan $\text{-OH}$ (Silanol dan Air)
$1632\text{ cm}^{-1}$	Tekukan $\text{-OH}$ (Air)
$1092\text{ cm}^{-1}$	Vibrasi Asimetri $\text{Si-O-Si}$ (siloksan)
$920\text{ cm}^{-1}$	Vibrasi rentangan $\text{Si-O}$ (silanol)
$802\text{ cm}^{-1}$	Vibrasi rentangan $\text{Si-O-Si}$ (siloksan)
$478\text{ cm}^{-1}$	Vibrasi tekukan $\text{Si-O-Si}$ (siloksan)

## 2.6. Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

Spektroskopi Serapan Atom (AAS) adalah suatu metode analisis yang didasarkan pada proses penyerapan energi radiasi oleh atom-atom yang berada pada tingkat energi dasar (ground state). Penyerapan tersebut menyebabkan tereksitasinya elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi. Keadaan ini bersifat labil, elektron akan kembali ke tingkat energi dasar sambil mengeluarkan energi yang berbentuk radiasi. Dalam AAS, atom bebas berinteraksi dengan berbagai bentuk energi seperti energi panas, energi elektromagnetik, energi kimia dan energi listrik. Interaksi ini menimbulkan proses-proses dalam atom bebas yang menghasilkan absorpsi dan emisi (pancaran) radiasi dan panas. Radiasi yang dipancarkan bersifat khas karena mempunyai panjang gelombang yang karakteristik untuk setiap atom bebas (Basset, 1994).

Hubungan kuantitatif antara intensitas radiasi yang diserap dan konsentrasi unsur yang ada dalam larutan cuplikan menjadi dasar pemakaian AAS untuk analisis unsur-unsur logam. Untuk membentuk uap atom netral dalam keadaan/tingkat energi dasar yang siap menyerap radiasi dibutuhkan sejumlah energi. Energi ini biasanya berasal dari nyala hasil pembakaran campuran gas asetilen-udara atau asetilen- $N_2O$ , tergantung suhu yang dibutuhkan untuk membuat unsur analit menjadi uap atom bebas pada tingkat energi dasar (ground state). Disini berlaku hubungan yang dikenal dengan hukum Lambert-Beer yang menjadi dasar dalam analisis kuantitatif secara AAS.

Bunyi hukum Lambert “Bila suatu cahaya monokromatis atau polikromatis melalui suatu media yang transparan, maka bertambah turunnya intensitas cahaya sebanding dengan tebalnya media.” Bunyi hukum Beer “Bila suatu cahaya monokromatis atau polikromatis melalui suatu bidang atau media yang transparan maka bertambah turunnya intensitas cahaya yang dipancarkan sebanding dengan bertambahnya kepekatan.” Bunyi hukum Lambert-Beer “Bila suatu cahaya monokromatis atau polikromatis melalui suatu media yang transparan maka bertambah turunnya intensitas cahaya yang dipancarkan sebanding dengan bertambahnya kepekatan dari media.”

Bentuk matematika hukum Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot a \cdot b \cdot c \quad \text{atau,}$$

$$\text{Log } I/I_0 = a \cdot b \cdot c$$

$$A = a \cdot b \cdot c$$

dengan,

A = absorbansi, tanpa dimensi

a = koefisien serapan

b = panjang jejak sinar dalam medium berisi atom penyerap (cm)

c = konsentrasi (mol/L)

$I_0$  = intensitas sinar mula-mula

I = intensitas sinar yang diteruskan

Dari persamaan di atas dapat diketahui bahwa absorbansi (A) tidak memiliki satuan. Koefisien serapan pada persamaan di atas adalah karakteristik suatu zat yang menginformasikan berapa banyak cahaya yang diserap oleh molekul zat tersebut pada panjang gelombang tertentu. Semakin besar nilai koefisien serapan suatu zat maka semakin banyak cahaya yang diabsorpsi, atau dengan kata lain nilai serapan (A) akan semakin besar.

Hukum Lambert-Beer di atas berlaku pada larutan dengan konsentrasi kurang dari sama dengan 0.01 M untuk sebagian besar zat. Pada larutan dengan konsentrasi pekat maka satu molekul terlarut dapat memengaruhi molekul terlarut lain sebagai akibat dari kedekatan masing-masing molekul pada larutan dengan konsentrasi yang pekat tersebut. Ketika satu molekul dekat dengan molekul yang lain maka nilai koefisien serapan dari satu molekul itu akan terpengaruh. Secara keseluruhan, nilai absorbansi yang dihasilkan pun ikut terpengaruh, sehingga nilai yang ditunjukkan tidak mencerminkan jumlah molekul yang diukur di dalam larutan uji. Oleh karena itu ketika larutan sampel yang akan diuji memiliki konsentrasi yang tinggi, maka harus dilakukan pengenceran terlebih dahulu sebelum diukur. Secara umum, uji kuantitatif suatu sampel harus memberikan serapan antara 0,2 – 0,8 dari serapan standar yang diukur atau toleransinya 0,1 – 0,9. Jika nilai serapan sampel kurang dari persyaratan tersebut, maka tidak bisa menggunakan metode spektrofotometri. Atau jika nilai serapan sampel lebih dari persyaratan tersebut, maka sampel harus diencerkan terlebih dahulu.

Prinsip AAS berdasarkan pada proses penyerapan energi radiasi gelombang elektromagnetik oleh populasi atom yang berbeda pada tingkat energi yang lebih tinggi. Jika pada sejumlah populasi atom yang berada pada tingkat energi dasar ( $E_0$ ) diberikan seberkas radiasi gelombang elektromagnetik dengan tingkat energi tertentu (sesuai dengan besarnya energi untuk menaikkan tingkat energi atom dari  $E_0 \rightarrow E_1$ ). Energi radiasi gelombang elektromagnetik yang tidak mengalami penyerapan akan keluar dari populasi atom dan intensitasnya berkurang sesuai dengan jumlah atom yang mengalami perpindahan tingkat energi. Dengan demikian, pengurangan intensitas radiasi pada panjang gelombang yang sesuai dapat diukur dan besarnya sebanding dengan populasi atom yang menyerap radiasi tersebut. Dengan mengukur jumlah energi yang diserap, maka dapat ditentukan konsentrasi atom yang diuji dalam sampel (Suryana, 2001).

Pada analisis kandungan silika menggunakan AAS, kandungan silika dapat diukur melalui pengukuran kadar atom silikon (Si) yang terdapat pada sampel. Kadar Si diukur menggunakan spektrofotometer serapan atom dengan menggunakan alat pendukung utama berupa lampu katoda vakum (*Hollow Cathode Lamp*) yang dapat menghasilkan gelombang elektromagnetik dengan panjang gelombang 288,2 nm dan memiliki kondisi pengukuran optimum pada rentang konsentrasi 60 – 4000  $\mu\text{g/mL}$ . (Agilent Technologies, 2015)