

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Analisa *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS)

Logam berat memasuki air secara alami dan menjadi bagian dari sistem suspensi air serta menjadi sedimen melalui proses absorpsi, presipitasi, dan pertukaran ion. Keberadaan logam berat di perairan merupakan hal alamiah yang terbatas dalam jumlah tertentu dalam kolom air, sedimen, dan lemak biota, tetapi keberadaan logam berat ini akan meningkat akibat masuknya limbah yang dihasilkan oleh industri - industri serta limbah yang berasal dari aktivitas lainnya (Liu et al., 2009).

Logam berat Pb termasuk kation golongan I yang akan mengendap bila ditambahkan dengan asam klorida (HCL). Ion Pb^{2+} akan mengendap sebagai campuran $PbCl_2$. Pengendapan ion golongan I harus pada temperature kamar atau lebih rendah karena $PbCl_2$ terlalu mudah larut dalam air yang panas. Juga harus dijaga agar asam klorida tidak terlalu banyak ditambahkan. Dalam HCl pekat, $PbCl_2$ melarut, karena Pb^{2+} membentuk kompleksi dapat larut (Keenan, 1984). Pb^{2+} membentuk endapan dengan HCl encer, endapan tersebut adalah $PbCl_2$ membentuk endapan berwarna putih. Pada reaksi pengendapan larutan conto dengan menggunakan larutan HCl encer jika terbentuk endapan putih maka larutan conto kemungkinan mengandung Pb^{2+} . Reaksi terbentuknya endapan dapat dituliskan sebagai berikut:



Pegujian kandungan ion Pb pada air permukaan dilakukan dengan uji Laboratorium, di Laboratorium Jasa Pengujian dan Sertifikasi Institut Pertanian Bogor. Pengukuran kandungan logam berat menggunakan metode AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*), hasil AAS dapat menentukan kuantitas kandungan ion Pb dari sampel.

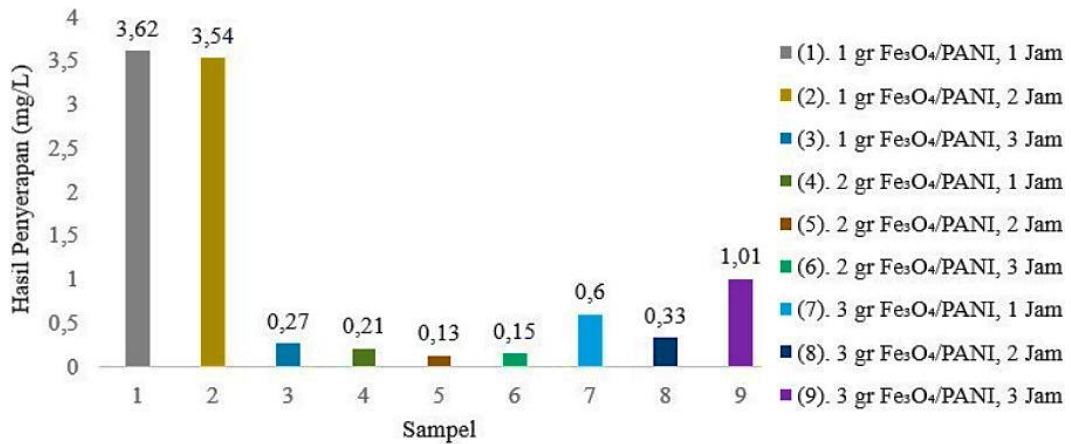
Air permukaan yang ada di sekitar sungai Ciujung Serang merupakan sebuah sungai yang berlokasi di wilayah Banten. Sungai Ciujung berhulu di Kawasan Taman Nasional Gunung Halimun Salak kabupaten Bogor selain itu juga berasal dari berhulu Gunung Karang dan Gunung Endut. Luas Sungai Ciujung kurang lebih 1.850 Km² dengan Panjang sungai 142 Km mengalir dari selatan ke utara. Hasil pengujian konsentrasi ion Pb pada air permukaan sungai Ciujung Serang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Konsentrasi ion Pb pada Sampel Air Permukaan Sungai Ciujung

Parameter	Result	Unit
Ion Pb	0.02	mg/L

Konsentrasi ion Pb pada sampel air permukaan berdasarkan tabel 4.1 diatas menunjukkan nilai konsentrasi yang belum melebihi batas maksimum sesuai dengan standar baku mutu air baku kelas IV menurut Peraturan Pemerintah (PP) nomor 82 tahun 2001 dan Permenkes Nomor 492 Tahun 2010, kadar Pb yang diperbolehkan berturut-turut yaitu sebesar 0,03 mg/L dan 0,01 mg/L. Ion Pb yang tinggi disebabkan oleh aktivitas alami dan antropogenik. Selain dari kandungan Pb dalam tanah dan batuan yang tinggi, Chen et al., (2016) menyebutkan penyebab tingginya konsentrasi Pb adalah karena aktivitas manusia, terutama di bidang

agrikultur serta pembuangan limbah, penumpukan sampah dan penggunaan pupuk akan menghasilkan lindi yang terinfiltasi ke dalam akuifer air tanah. Pada musim kering, kegiatan irigasi dilakukan dengan air sungai yang juga memiliki kandungan Pb lebih tinggi.



Gambar 4.1 Adsorpsi pada Adsorben

Pada gambar yang telah dihasilkan terlihat jelas pada penyerapan yang dihasilkan linear berkurang, jadi semakin banyak adsorben Fe₃O₄/PANI maka akan menyerap zat yang diserap atau adsorbat semakin banyak pula. Variasi yang digunakan pada sampel adsorben yaitu 1 gram, 2 gram dan 3 gram. Pada sampel 1 gram didapatkan hasil 3,62; 3,54; dan 0,27 mg/L, didapatkan hasil yang kurang maksimal hal ini disebabkan lebih banyaknya adsorbat dibandingkan dengan adsorben yang digunakan sehingga penyerapan yang dihasilkan kurang maksimal. Besarnya nilai optimum pada sampel dengan variasi 2 gram, berturut-turut yaitu 0,21, 0,13 dan 0,15 mg/L. Dari data yang telah didapatkan dapat disimpulkan bahwa pengaruh konsentrasi adsorben dalam proses adsorpsi adalah berbanding lurus, semakin banyak adsorben dalam adsorbat maka akan semakin baik juga penyerapannya dan semakin lama waktu kontak maka ion Pb yang teradsorpsi akan

semakin besar (Saputri, 2020). Namun pada sampel 3 gram didapatkan hasil 0,6; 0,33; dan 1,01 mg/L didapatkan penurunan konsentrasi adsorpsi disebabkan karena adsorben telah mengalami penggumpalan (aglomerasi), yang mengakibatkan konsentrasi adsorbat yang terserap semakin berkurang sehingga semakin banyak adsorben yang ditambahkan semakin sedikit adsorbat yang akan mudah terjerap (Karimullah, 2018).

4.2. Analisa Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer merupakan sebuah alat untuk mengukur transmittan atau absorbansi pada suatu sampel sebagai fungsi dari panjang gelombang, setiap media akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu tergantung pada senyawa atau warna yang telah terbentuk (Cairns, 2009). Spektrofotometer UV-Vis adalah pengukuran Panjang gelombang dan intensitas sinar ultraviolet dan cahaya tampak yang diabsorpsi oleh sampel. Interaksi senyawa organik dengan sinar ultraviolet dan sinar tampak, dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul senyawa organik.

Spektrofotometer UV-Vis biasa digunakan untuk analisa kimia kuantitatif maupun analisa kimia semi kualitatif. Metode ini secara umum berdasarkan pembentukan warna antara analit dengan pereaksi yang digunakan. Analisa dengan cara ini memiliki kepekaan yang cukup tinggi, batas deteksinya rendah dan relatif mudah dilakukan (Huda, 2001). Untuk mendapatkan analisa seperti yang disebutkan perlu dilakukan perlakuan awal untuk menghilangkan unsur-unsur pengganggu dan menggunakan beberapa macam bahan kimia sebagai pereaksi (Purwanto, 2012).

Spektrofotometer UV-Vis memiliki prinsip kerja dengan diawali adanya pemisahan berkas cahaya sumber oleh diffraction grating. Kemudian berkas cahaya tersebut diseleksi oleh sample cuvette kemudian dideteksi oleh detektor. Sebelum dilakukan pengukuran terhadap larutan uji, terlebih dahulu dilakukan uji dengan cuvette yang berisi pelarut dari larutan uji (Sastrohamidjojo, 1992). Sinar UV atau sinar visible akan ditembakkan menuju suatu molekul dan menyebabkan eksitasi elektron dalam orbital molekul tersebut dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pada saat tersebut dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Pada saat tersebut terjadi peristiwa eksitasi pada elektron orbital atom bonding ke antibonding (Pecsok, 1968).

Sampel yang dapat dianalisis dengan Spektrofotometer UV-Vis memiliki syarat seperti, bersifat larutan, memiliki warna yang tidak terlalu pekat, memiliki gugus kromofor, auxokrom, memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dan untuk logam dalam bentuk ion, serta senyawa-senyawa ionik lainnya (Riyanto, 2012). Menurut penjelasan Skoog (1996), terdapat 4 bagian penting seperti sumber cahaya pada spektrofotometer memiliki pancaran radiasi yang stabil dan intensitasnya tinggi. Sumber energi cahaya yang biasa untuk daerah tampak, ultraviolet dekat dan inframerah dekat adalah sebuah lampu pijar dengan kawat rambut terbuat dari wolfram (tungsten). Lampu ini mirip dengan bola pijar biasa, daerah panjang gelombang (λ) adalah 350 – 2200 nm. Lampu hidrogen atau lampu deuterium digunakan untuk sumber pada daerah ultraungu (UV). Lampu wolfram juga digunakan sebagai sumber cahayanya, kelebihan lampu wolfram adalah energi radiasi yang dibebaskan tidak bervariasi pada berbagai panjang gelombang. Sumber

cahaya untuk spektrofotometer inframerah, sekitar 2 ke $15\mu m$ menggunakan pemijar Nersnt.

Monokromator merupakan alat yang berfungsi untuk menguraikan cahaya polikromatis menjadi beberapa komponen panjang gelombang tertentu (monokromatis) yang berbeda. Ada 2 macam monokromator yaitu prisma dan kisi difraksi. Cahaya monokromatis ini dapat dipilih panjang gelombang tertentu yang sesuai untuk kemudia dilewatkan melalui celah sempit yang disebut slit. Ketelitian dari monokromator dipengaruhi juga oleh lebar celah yang dipakai.

Kuvet digunakan sebagai tempat sampel atau cuplikan yang akan dianalisis disebut kuvet spektrofotometer. Kuvet harus memenuhi syarat-syarat seperti tidak berwarna sehingga dapat mentransmisikan semua cahaya, harus tahan (tidak bereaksi) terhadap bahan-bahan kimia, mempunyai bentuk yang sederhana, tidak boleh rapuh, dan permukaannya secara optis harus benar-benar sejajar.

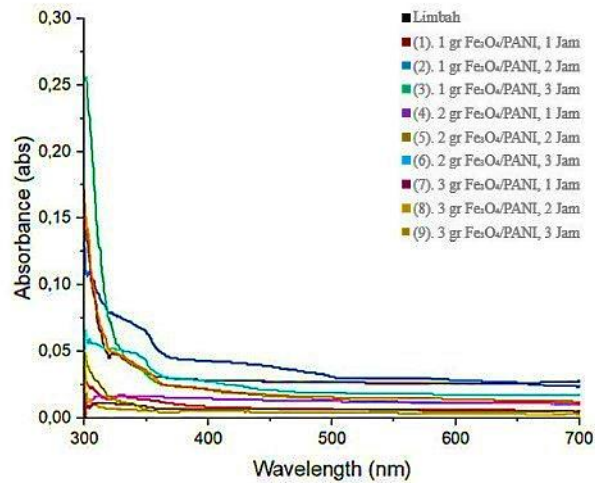
Kuvet biasanya terbuat dari kwarsa, plexiglass, plastik dengan bentuk tabung empat persegi panjnag 1x1 cm dan tinggi 5 cm. Pada pengukuran di daerah UV dipakai kuvet kwarsa atau plexiglass, sedangkan kuvet dari kaca tidak dapat dipakai sebab kaca mengabsorsi sinar UV. Semua macam kuvet dapat dipakai untuk pengukuran di daerah sinar tampak.

Fungsi detektor penerima sendiri adalah memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang. Detektor akan mengubah cahaya menjadi sinyal listrik yang selanjutnya akan ditampilkan oleh penampila data dalam bentuk jarum penunjuk atau angka digital. Syarat ideal sebuah detektor seperti kepekaan yang tinggi, respon konstan pada berbagai panjang gelombang, waktu respon cepat dan

signal minimum tanpa radiasi, perbandingan isyarat atau signal dengan bising tinggi, dan signal listrik yang dihasilkan harus sebanding dengan tenaga radiasi.

Pada penyerapan sinar ultra violet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm). Karakterisasi spektrofotometer UV-Vis pada penelitian ini menggunakan rentang panjang gelombang dari 300-700 nm dikarenakan pada rentang < 300 nm grafik yang dihasilkan mengalami error atau tidak stabil. Pada pengujian ini menggunakan aquades sebagai baseline dalam perbandingan nilai absorbansi. Setelah membuat baseline sampel media sintesis diuji untuk mengetahui penurunan tingkat absorbansi pada kadar air sungai dengan media sintesis yang telah ditambahkan ion Pb kemudian diadsorpsi menggunakan nanokomposit Fe₃O₄/PANI dan dianalisis dengan *excel* dan *software origin*.

Pada penelitian ini pengaruh konsentrasi adsorben dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi dari Fe₃O₄/PANI yaitu 1 gram, 2 gram dan 3 gram. Pada pembuatan media sintesis ion Pb sebesar 0,002 gram dilarutkan ke dalam aquades sebanyak 100 ml dengan suhu yang dipakai pada saat adsorpsi yaitu menggunakan suhu ruang 25°C. Waktu kontak adsorpsi dilakukan dengan variasi 1 jam, 2 jam, dan 3 jam, setelah mencapai waktu yang telah ditentukan adsorben akan dipisahkan dari media sintesis dengan menggunakan magnet luar untuk dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil perbandingan absorpsi menggunakan UV-Vis dapat dilihat pada gambar 4.



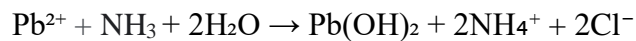
Gambar 4.2 Grafik absorbansi pada adsorben

Nilai absorbansi yang terjadi semakin naik seiring dengan penurunan panjang gelombang. Terlihat pada grafik bahwa telah terjadi penurunan nilai absorbansi antara media sintesis yang belum diadsorpsi dengan yang telah diadsorpsi. Diantara variasi yang ditetapkan antara satu sama lain tidak berbeda jauh nilai absorbansinya. Banyaknya zat yang diserap oleh $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ dapat ditentukan dengan menghitung selisih absorbansi antara media sintesis dengan larutan sampel yang telah diadsorpsi. Dari data tersebut akan diperoleh besarnya penurunan zat yang telah diadsorpsi pada masing-masing sampel. Data yang dihasilkan dapat dilihat pada tabel 4.2.

Tabel 4.2 Banyaknya Pb yang diserap dengan variabel konsentrasi adsorben

Absorbansi	Sampel								
	1 gram			2 gram			3 gram		
Limbah	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,15	1,13	0,03	0,25	0,01	0,01	0,06	0,01	0,04	0,15

Berdasarkan Tabel 4.2 banyaknya zat yang telah diserap dengan massa Fe₃O₄/PANI tetap, menurun sering dengan waktu kontak yang digunakan. Namun terjadi anomali pada adsorben sampel 1, sampel 3 dan sampel 9 dikarenakan terjadi perubahan warna larutan menjadi keruh dan terdapat endapan putih di dasar tabung dari semakin lamanya waktu kontak akan semakin banyak endapan yang terbentuk. Endapan terjadi akibat reaksi antara larutan NH₄OH dan larutan media sintesis ion Pb yang menghasilkan endapan putih Pb(OH)₂, berikut ini reaksi NH₄OH pada media sintesis ion Pb.



Pada grafik yang telah dihasilkan terlihat jelas pada grafik yang dihasilkan linear menurun, jadi semakin banyak zat yang diserap maka akan membutuhkan zat penyerap adsorben Fe₃O₄/PANI yang banyak pula. Besarnya penurunan nilai absorbansi dari sampel dengan variasi waktu kontak 1 jam terdapat pada sampel ke dua dengan nilai absorbansi 0,03. Sedangkan pada sampel ke tiga terdapat nilai absorbansi 0,25 lebih besar dari nilai absorbansi limbah yaitu 0,15, hal ini dikarenakan terbentuknya endapan berwarna putih dan larutan menjadi keruh. Endapan putih terbentuk pada reaksi PbCl₂ dan NH₄OH membentuk ion Pb²⁺ dan ion Cl⁻ dari PbCl₂ serta ion NH₄⁺ dan ion OH⁻ dari NH₄OH. Ion OH⁻ dari NH₄OH bertindak sebagai basa dan mereaksikan dengan ion Pb²⁺ dari PbCl₂, membentuk endapan putih Pb(OH)₂ yang tidak larut dalam air. Endapan putih Pb(OH)₂ terbentuk karena adanya reaksi antara ion Pb²⁺ dan ion OH⁻ yang dihasilkan dari NH₄OH. Dalam reaksi ini, NH₄OH bertindak sebagai basa yang menghasilkan ion

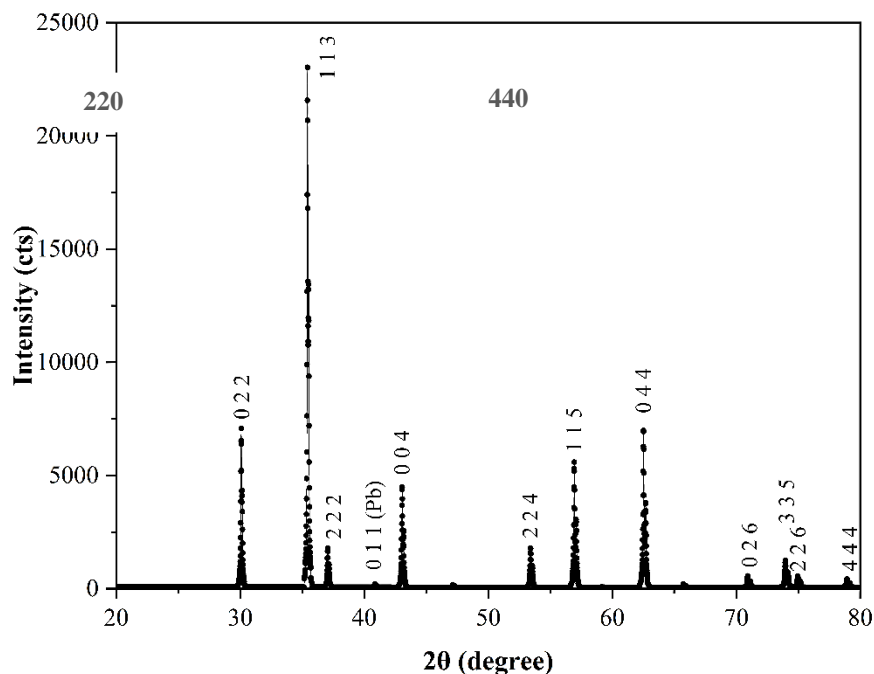
OH^- yang bereaksi dengan ion Pb^{2+} dari PbCl_2 dan membentuk endapan putih $\text{Pb}(\text{OH})_2$, endapan putih ini mengindikasikan keberadaan PbCl_2 dalam larutan.

Pada waktu kontak 2 jam penurunan nilai absorbansi terbesar terdapat di sampel ke empat dan ke lima dengan nilai absorbansi 0,01. Sedangkan pada waktu kontak 3 jam penurunan nilai absorbansi terdapat di sampel ke tujuh dengan nilai absorbansi 0,01. Dari data yang telah didapatkan dapat disimpulkan bahwa pengaruh waktu kontak dalam proses adsorpsi adalah berbanding lurus. Perbandingan tersebut menunjukkan bahwa waktu kontak adsorpsi berbanding lurus dengan banyaknya zat yang diadsorpsi. Semakin lama waktu kontak yang digunakan akan semakin baik juga penyerapannya, namun dalam rentang waktu tertentu lamanya waktu kontak yang digunakan tidak akan berpengaruh lagi dengan adsorpsi yang dilakukan jika larutan sampel sudah mencapai kesetimbangan. Apabila adsorpsi terus dilakukan sampai melebihi *equilibrium time* dikhawatirkan partikel yang telah diserap akan terputus kembali atau desorpsi. Dengan demikian, semakin lama waktu kontak maka frekuensi tumbukan antar partikel akan meningkat dan adsorben telah jenuh sehingga terjadi desorpsi yang menurunkan kapasitas adsorpsi. Waktu kontak akan mengakibatkan desorpsi karena diasumsikan adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ ion logam dalam waktu yang singkat. Oleh karena itu, dengan frekuensi tumbukan yang lama maka adsorpsi menurun. (Wuryanti, D. 2016). Dan semakin lama waktu kontak akan semakin banyak terbentuknya endapan pada dasar tabung reaksi, hal ini dikarenakan perubahan warna larutan menjadi keruh. Akibat reaksi antara larutan NH_4OH dan larutan media sintesis ion PbCl_2 yang membuat air menjadi keruh dan membentuk endapan putih $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

4.3 Analisa X-Ray Diffraction (XRD)

Analisa *X-ray diffraction* (XRD) biasa digunakan untuk mengetahui struktur kristal, parameter kisi, dan ukuran kristal dengan memanfaatkan interaksi antara sinar-x dengan atom yang tersusun dalam sebuah sistem kristal. Hasil dari karakterisasi XRD berupa difraktogram antara 2θ dan intensitas. Hasil data yang didapat menunjukkan material kristal ditandai dengan adanya puncak-puncak difraksi karena terjadinya interferensi konstruktif, kemudian dianalisis menggunakan *Microsoft excel*, *software Origin*, dan *software Match*.

Karakterisasi XRD dilakukan pada semua sampel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ yang telah dibuat, dapat dilihat pada gambar.



Gambar 4.3 Grafik Puncak XRD Adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ terhadap Ion Pb.

Berdasarkan pada grafik yang telah dilakukan analisis maka dapat diperoleh informasi pada ke Sembilan sampel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$. Berdasarkan *Crystallography*

Open Database (COD) No. 1011084 puncak-puncak khas dari fase Fe₃O₄/PANI telah terindikasi dengan baik, yaitu pada posisi (220), (311), (400), (422), (511), dan (440) yang terdapat pada No. 1011084. Secara berturut-turut berada pada posisi $2\theta = (30^\circ), (35.34^\circ), (42.92^\circ), (53.33^\circ), (56.89^\circ), \text{ dan } (62.43^\circ)$. Berdasarkan *Crystallography Open Database* (COD) puncak tertinggi pada Fe₃O₄/PANI berada pada indeks miller (311) dengan posisi $2\theta = (35.5^\circ)$ menunjukkan bahwa atom yang paling banyak berada pada bidang indeks miller (311). Pola XRD dari nanokomposit Fe₃O₄/PANI, terlihat bahwa puncak difraksi baru muncul pada 20^o-30^o karena periodisitas dari PANI menunjukkan bahwa PANI telah berhasil diintegrasikan dengan Fe₃O₄. Setelah integrasi dengan PANI puncak karakterisasi Fe₃O₄ tetap ada dan hanya luas intensitas puncak yang berubah, peningkatan luas intensitas dalam O-H puncak vibrasi peak teramati pada Fe₃O₄/PANI, yang menunjukkan bahwa adsorpsi PANI ke permukaan Fe₃O₄ terjadi melalui ikatan hidrogen antara gugus N-H pada PANI dan OH yang terikat, menghasilkan pelapisan nanopartikel Fe₃O₄ oleh PANI. Nanopartikel Fe₃O₄/PANI masih bertipe spinel terbalik, hasil pelapisan PANI tidak mengubah struktur kristal nanopartikel Fe₃O₄ (Di Zhang, 2019). Struktur kristal pada Fe₃O₄ yaitu *cubic* sedangkan untuk fasa PANI yaitu *orthorhombic*.

Berdasarkan indeks miller yang diperoleh merupakan indeks miller khas dari struktur kristal kubik spinel Fe₃O₄ (Dewi Sartika, 2016). Bentuk puncak yang tajam dan sempit menunjukkan bahwa nanopartikel Fe₃O₄ memiliki kualitas kristal yang baik (Yusoff et al., 2017a). Bentuk puncak yang tajam dan sempit menunjukkan bahwa jumlah atom paling banyak diantara fasa yang lain (Suharta, 2016).

Konsentrasi ion Pb yang terlalu banyak terbentuk $Pb(OH)_2$ membuat adsorben tidak dapat menyerap dengan sempurna karena ion Pb akan membuat proses ionisasi tidak seimbang. Hal tersebut membuat pengikatan ion Pb tidak terjadi secara sempurna sehingga pada sampel $Fe_3O_4/PANI$ memiliki puncak yang lebih banyak dibandingkan ion Pb karena yang berinteraksi sedikit diakibatkan $Pb(OH)_2$ yang saling menggumpal (Tahta, 2012).

Berdasarkan penentuan ukuran kristal dari nilai FWHM puncak-puncak pada data yang terdapat pada XRD. Bidang yang memiliki puncak tertinggi, dari grafik diperoleh ukuran kristal pada sampel $Fe_3O_4/PANI$ dengan variasi konsentrasi 1 gram, 2 gram dan 3 gram terhadap waktu kontak 1 jam, 2 jam, dan 3 jam. Dapat dilihat dalam tabel berikut:

Tabel 4.3 Hasil analisis karakterisasi XRD pada $Fe_3O_4/PANI$

No	2 theta (deg)	d (Å)	I/I0	FWHM (rad)
1	30.01	2.9780	330.17	0.1030
2	35.34	2.5399	1000.00	0.1049
3	42.92	2.1071	105.15	0.0572
4	53.33	1.7178	117.51	0.0794
5	56.89	1.6185	203.93	0.2354
6	62.43	1.4875	352.94	0.1003

Berdasarkan data yang diperoleh menunjukkan bahwa *width at half maximum* (FWHM). Semakin kecil nilai FWHM semakin baik kualitas kristal, nilai FWHM yang semakin kecil menunjukkan bahwa atom-atom yang berdekatan semakin

mudah mengatur arah dan panjang ikatannya sendiri. FWHM terkecil pada 0.0572 dengan sudut $2\theta = 42.92$ sedangkan FWHM terbesar yaitu 0.1049 dengan sudut $2\theta = 35.34$.