PEMBUATAN BIOSORBEN SEKAM PADI UNTUK ADSORPSI METHYLENE BLUE PADA LIMBAH CAIR

SKRIPSI

TEKNIK KIMIA

Diajukan untuk memenuhi persyaratan memperoleh gelar Sarjana Teknik



Faridatul Hasanah

NIM. 115061100111023

Maratus Sholihah

NIM. 115061100111019

UNIVERSITAS BRAWIJAYA
FAKULTAS TEKNIK
MALANG
2015

LEMBAR PENGESAHAN

PEMBUATAN BIOSORBEN SEKAM PADI UNTUK ADSORPSI METHYLENE BLUE PADA LIMBAH CAIR

SKRIPSI

TEKNIK KIMIA

Diajukan untuk memenuhi persyaratan memperoleh gelar Sarjana Teknik



Faridatul Hasanah NIM. 115061100111023

Maratus Sholihah NIM. 115061100111019

Skripsi ini telah direvisi dan disetujui oleh dosen pembimbing pada tanggal 04 Februari 2016 :

Dosen Pembimbing I

Ir. Bambang Ismuyanto, MS

NTP. 19600504 198603 1 003

Dosen Pembimbing II

Prof. Dr. Ir. Chandrawati Cahyani, MS.

NIP. 19520504 198002 2 001

Mengetahui

Ketua Jurusan/Ketua Program Studi

Ir; Bambang Poerwadi, MS

NIP. 19600126 198603 1 001

PERNYATAAN ORISINALITAS SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya dan berdasarkan hasil penelusuran berbagai karya ilmiah, gagasan dan masalah ilmiah yang diteliti dan diulas di dalam naskah Skripsi ini adalah asli dari pemikiran saya. Tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi, dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka. Apabila ternyata di dalam naskah Skripsi ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur jiplakan, saya bersedia Skripsi dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU No. 20 Tahun 2003, pasal 25 ayat 2 dan pasal 70).

Malang, 01 Februari 2016

Mahasiswa Mahasiswa

Faridatul Hasanah

NIM. 115061100111023

PERNYATAAN ORISINALITAS SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya dan berdasarkan hasil penelusuran berbagai karya ilmiah, gagasan dan masalah ilmiah yang diteliti dan diulas di dalam naskah Skripsi ini adalah asli dari pemikiran saya. Tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi, dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka. Apabila ternyata di dalam naskah Skripsi ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur jiplakan, saya bersedia Skripsi dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU No. 20 Tahun 2003, pasal 25 ayat 2 dan pasal 70).

Malang, 01 Februari 2016

Mahasiswa,

TEMPEL 150 TEMPEL 150

Maratus Sholihah

NIM. 115061100111019

Teriring Ucapan Terima Kasih Kepada:

Ayahanda dan Ibunda Kami Tercinta serta pihak - pihak yang

telah memberikan semangat dan dukungan selama penyusunan

skripsi ini

RINGKASAN

FARIDATUL HASANAH, MARATUS SHOLIHAH, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, November 2015, *Pembuatan Biosorben Sekam Padi untuk Adsorpsi Methylene Blue pada Limbah Cair*, Dosen Pembimbing: Bambang Ismuyanto dan Chandrawati Cahyani.

Produksi padi di Indonesia diperkirakan akan terus meningkat dari tahun ke tahun seiring dengan peningkatan jumlah penduduk Indonesia. Pada proses penggilingan padi akan dihasilkan 18-28% sekam padi. Sehingga ketersediaan sekam padi di Indonesia sangat melimpah, namun selama ini sekam padi hanya sering dimanfaatkan sebagai bahan bakar, media tanam dan pakan ternak. Salah satu pemanfaatan sekam padi adalah sebagai adsorben. Selama ini pembuatan adsorben membutuhkan waktu yang lama, cenderung menggunakan bahan kimia dan mahal. Sehingga diperlukan bahan adsorben yang lebih murah, mudah diperoleh, serta tidak membutuhkan proses pembuatan yang lama dan tidak memerlukan banyak perlakuan dalam pembuatannya. Salah satunya adalah sekam padi yang merupakan limbah dari penggilingan padi. Dari penelitian terdahulu diketahui bahwa biosorben dari karbon aktif sekam padi mampu mengadsorpsi *methylene blue* dengan efisiensi tinggi, namun dalam pembuatannya memerlukan suhu tinggi. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan biosorben sekam padi yang telah dibuat melalui proses delignifikasi dalam mengadsorpsi *methylene blue*.

Penelitian kali ini dilakukan dalam skala laboratorium dengan dua kali pengulangan dan dua faktor penentu. Faktor penentu yang pertama adalah konsentrasi NaOH dalam proses delignifikasi, yaitu 8% NaOH dan 12% NaOH. Faktor penentu yang kedua yaitu perlakuan biosorben yang hanya melalui proses delignifikasi dan mengalami *bleaching* + delignifikasi ulang. Proses penelitian terdiri dari tahap persiapan biosorben, delignifikasi, *bleaching*, dan adsorpsi *methylene blue*. Biosorben sekam padi yang digunakan berukuran -100 mesh. Proses delignifikasi dilakukan selama 30 menit pada suhu ±112°C. Proses bleaching dilakukan menggunakan larutan kaporit 1000 ppm selama satu jam pada suhu ruang. Biosorben setelah didelignifikasi dibilas hingga pH 6-7 kemudian dikeringkan dengan oven dan dikarakterisasi dengan uji FTIR. Adsorpsi *methylene blue* dilakukan selama satu jam menggunakan shaker dengan kecepatan 240 rpm dan variasi konsentrasi 20 ppm dan 30 ppm. 1 gram biosorben digunakan untuk mengadsorpsi 25 ml larutan *methylene blue*. Hasil adsorpsi dianalisa menggunakan spektrofotomete UV-vis.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa Dengan perlakuan yang berbeda-beda masing – masing biosorben memiliki kemampuan dalam mengadsorpsi *methylene blue* yang besar yaitu dengan % penyisihan lebih dari 99.5 %. Biosorben yang memiliki kemampuan adsorpsi paling besar adalah biosorben dengan perlakuan delignifikasi menggunakan larutan NaOH 8% pada konsentrasi *methylene blue* 20 ppm dengan nilai % penyisihan sebesar 99.7933 %. Dengan penambahan proses bleaching dan delignifikasi tidak meningkatkan kemampuan biosorben sekam padi dalam mengadsorpsi *methylene blue*.

Kata kunci : sekam padi, *methylene blue*, adsorpsi, delignifikasi, bleaching

SUMMARY

FARIDATUL HASANAH, MARATUS SHOLIHAH, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Brawijaya, November 2015, *Making of Rice Husk Biosorbent for Methylene Blue Adsorption in Wastewater*, Academic Supervisor: Bambang Ismuyanto and Chandrawati Cahyani.

Rice production in Indonesia is expected to increase from year to year due to an increase in the population of Indonesia. In the rice milling process will produce 18-28% rice husks. So the availability of rice husk in Indonesia is very abundant, but so far only rice husks are often used as a fuel, growing media and fodder. One is the use of rice husk as an adsorbent. During manufacture the adsorbent takes a long time, tend to use chemicals and expensive. So, we need the adsorbent material is cheaper, easier to obtain, and do not require a long manufacturing process and does not require much treatment in the making. One is the rice husk which is a waste of rice milling. From previous studies it is known that biosorbent of activated carbon rice husk able to adsorb *methylene blue* with high efficiency, but in its manufacture requires a high temperature. This study was conducted to determine the ability biosorbent rice husks that have been created through the process of delignification in adsorbing *methylene blue*.

The research was conducted in laboratory scale with two repetitions and two determinants. The first deciding factor is the concentration of NaOH in the process of delignification, ie 8% NaOH and 12% NaOH. The second determinant is biosorbent treatments with one treatment with the process of delignification and delignification + bleaching + delignification. The research process consists of the preparation phase biosorbent, delignification, bleaching, and the adsorption of *methylene blue*. Biosorbent rice husks used -100 mesh size. Delignification process is carried out for 30 minutes at a temperature of ± 112 ° C. Bleaching process is carried out using a 1000 ppm chlorine solution for one hour at room temperature. Biosorbent after didelignifikasi rinsed to pH 6-7 and then dried in an oven and characterized by FTIR test. Adsorption of *methylene blue* is done for one hour using the shaker at a speed of 240 rpm and a variation of the concentration of 20 ppm and 30 ppm. 1 gram biosorbent used to adsorb 25 ml of *methylene blue* solution. Adsorption results were analyzed using a UV-vis spectrophotometer.

The results showed that the different treatment each - each biosorbent have the ability to adsorb *methylene blue* large allowance% ie by more than 99.5%. Biosorbent which has the greatest adsorption capability is biosorbent with delignification treatment using 8% NaOH solution at a concentration of 20 ppm *methylene blue* value% allowance of 99.7933%. With the addition of bleaching and delignification process does not improve the rice husk biosorbent adsorb *methylene blue*.

Key words: rice husk. Methylene blue, adsorption, delignification, and bleaching.

KATA PENGANTAR

Skripsi ini disusun untuk memenuhi salah satu persyaratan dalam menyelesaikan studi di Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya.Selain itu penulis ingin mengaplikasikan ilmu yang telah diperoleh selama proses perkuliahan melalui penyusunan skripsi ini.

Skripsi yang berjudul "**Pembuatan Biosorben Sekam Padi Untuk Adsorpsi** *Methylene Blue* **Pada Limbah Cair**" ini mengkaji cara pembuatan biosorben dari sekam padi dan kemampuaanya untuk mengadsorpsi *methylene blue* pada limbah cair. Pembuatan skripsi ini berdasar penelitian yang dilakukan serta didukung dengan beberapa sumber pustaka terkait.

Rasa syukur dan terima kasih yang sebesar-besarnya penulis ucapkan kepada Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan penyusunan skripsi ini dengan baik. Selain itu penulis ingin menyampaikan terimakasih kepada pihakpihak yang telah berperan selama proses penyusunan skripsi ini, yaitu:

- 1. Kedua Orang Tua penulis yang telah mendidik, membimbing, mendo'akan serta mencurahkan segenap perhatian dan kasih sayangnya.
- 2. Bapak Ir. Bambang Ismuyanto, MS selaku Dosen Pebimbing I yang telah memberikan bimbingan dan arahan untuk kesempurnaan penulisan tugas akhir ini.
- 3. Prof. Dr. Ir. Chandrawati Cahyani, MS selaku Dosen Pebimbing II yang telah memberikan bimbingan dan arahan untuk kesempurnaan penulisan tugas akhir ini.
- 4. Ibu Juliananda ST., M.Sc dan Ibu A.S Dwi Saptati Nur Hidayati, ST., MT selaku Dosen Bidang Minat Lingkungan yang telah memberikan masukan dan arahan dalam penyelesaian tugas akhir ini.
- 5. Seluruh dosen, staff dan teman-teman Program Studi Teknik Kimia Universitas Brawijaya yang ikut serta dalam penyelesaian skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa penyusunan skripsi ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dari semua pihak sebagai bahan evaluasi bagi penulis. Penulis berharap laporan ini dapat bermanfaat bagi semua pihak dan penulis sendiri. Akhir kata penulis ucapkan terima kasih.

Malang, Februari 2016

Penulis

DAFTAR ISI

		Halaman
	PENGANTAR	
	AR ISI	
DAFTA	R TABEL	iv
DAFTA	AR GAMBAR	v
DAFTA	AR LAMPIRAN	vi
BAB I P	PENDAHULUAN Latar Belakang	1
1.1.	Latar Belakang	1
1.2.	Rumusan masalah	2
1.3.	Batasan masalah	
1.4.	Tujuan	3
1.5.	Manfaat	
BAB II	DASAR TEORI	
2.1.	Sekam Padi	
2.2.	Lignoselulosa	
2.2.1.	Hemiselulosa	6
2.2.2.	Lignin	7
2.2.3.	Selulosa	
2.3.	Delignifikasi	9
2.4.	Bleaching	11
2.5.	Methylene blue	12
2.6.	Adsorpsi	14
2.7.	Adsorben	18
2.8.	Sistem Adsorpsi	18
2.9.	Penelitian Terdahulu	22
BAB III	I METODE PENELITIAN	23
3.1.	Metode Penelitian	23
3.2.	Tempat Penelitian	23
3.3.	Variabel Penelitian	23
3.4.	Alat dan Bahan Penelitian	23

3.4.3.	Rangkaian Alat Penelitian	
3.5	Prosedur Penelitian	24
3.7.3.	Persiapan Bahan Baku Biosorben.	.24
3.7.4.	Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi.	.24
3.7.5.	Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi+ Bleaching+ Delignifikasi	.25
3.7.6.	Uji FTIR Sekam Padi dan Biosorben Sekam Padi	.25
3.7.7.	Proses Adsorpsi	.26
3.7.8.	Uji Konsentrasi Larutan Methylene Blue Setelah Proses Adsorpsi	.26
3.6	Rancangan Penelitian	. 27
3.7	Diagram Alir Penelitian	28
3.7.1.	Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi	
3.7.2.	Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi + Bleaching + Delignifikas	i29
3.7.3.	Proses Adsorpsi	.30
3.7.4.	Analisa Kandungan Methylene Blue Setelah Adsorpsi	
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Proses Pembuatan Biosorben Sekam Padi	
4.2	Karaterisasi dan Hasil Uji FTIR Biosorben	34
4.3	Pengaruh Proses Delignifikasi Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben dalam Mengadsorpsi Methylene Blue.	. 38
4.4	Pengaruh Perbedaan Konsentrasi NaOH Pada Proses Delignifikasi Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben.	
4.5	Pengaruh Penambahan Proses Bleaching Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben	43
BAB V I	KESIMPULAN DAN SARAN	. 46
5.1.	Kesimpulan	46
5.2.	Saran Saran	46
DAFTA	R PUSTAKA	47
LAMPII	RAN	50

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Fisika Kimia Sekam Padi	. 4
Tabel 2.2 Jenis Analisa pada Sekam Padi	. 5
Tabel 2.3 Komponen Gugus Fungsi pada Lignoselulosa	. 6
Tabel 2. 4 Sifat Fisika dan Kimia Methylene blue	13
Tabel 2. 5 Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya	
Gubernur Jawa Timur Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu	14
Tabel 2. 6 Penelitian Terdahulu	22
Tabel 3. 1 Variasi Sampel untuk Pengujian Data	27
Tabel 4.1 Hasil Spectrum IR Sekam Padi	37
Tabel 4.2 Data Hasil Adsorpsi Methylene blue	38
Tabel 4.3 Data Persen Penyisihan Konsentrasi Methylene blue	39

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Struktur Kimia Hemiselulosa
Gambar 2.2. P-Coumaryl- , Coniferyl- and Sinapyl Alcohol: Dominant Building Blocks of The
Three- Dimensional Polymer Lignin8
Gambar 2.3. Struktur Kimia Selulosa
Gambar 2.4. Schematic Presentation of Effects of Pretreatment on Lignocellulosic Biomass10
Gambar 2.5. Struktur kimia Methylene blue13
Gambar 3.1 Rangkaian alat delignifikasi dengan panci presto
Gambar 3.2 Rangkaian alat adsorpsi dengan shaker
Gambar 3.3 FTIR Shimadzu 8400S
Gambar 3.4 Spektrofometer UV Shimadzu
Gambar 4.1 Hasil delignifikasi (a) Setelah pembilasan pertama; (b) Setelah pembilasan beberapa
kali; (c) Setelah bening dan pH setara akuades31
Gambar 4.2 Mekanisme degradasi lignin oleh nukleofil OH (Fessenden dan Fessenden, 1994)32
Gambar 4.3 Reaksi degradasi selulosa33
Gambar 4. 4 Reaksi oksidasi lignin saat bleaching34
Gambar 4. 5 Hasil analisa FTIR biosorben sekam padi
Gambar 4.6 Reaksi lignin dengan gugus hidroksil dari NaOH pada proses delignifikasi40
Gambar 4.7 Skema pretreatment pada biomassa lignoselulosa
Gambar 4.8 Persen penyisihan konsentrasi <i>methylene blue</i> pada masing – masing sampel41
Gambar 4.9 Grafik pengaruh perbedaan konsentrasi NaOH pada proses delignifikasi terhadap
kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi <i>methylene blue</i>
Gambar 4.10 Grafik pengaruh proses pembutan biosorben terhadap kemampuan biosorben dalam
mengadsorpsi methylene blue 20 ppm43
Gambar 4.11 Grafik pengaruh proses pembuatan biosorben terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi <i>methylene blue</i> 30 ppm

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Data Hasil Penelitian	50
Lampiran 2. Contoh Perhitungan Data	52
Lampiran 3. Hasil Pengolahan Data	53
Lampiran 4. Dokumentasi Penelitian	54
Lampiran 5. Hasil Spektrum IR Sekam Padi Dan Biosorben	59





BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara agraris terbesar di dunia dengan lahan pertanian yang sangat luas dan keanekaragaman hayati yang beragam. Budidaya padi masih menjadi andalan karena hampir seluruh penduduk Indonesia mengkonsumsi beras. Menurut Badan Pusat Statistik pada tahun 2014, produksi padi Indonesia sebanyak 70,85 juta ton gabah kering giling (GKG), sedangkan produksi padi tahun 2015 adalah sebanyak 75,55 juta ton GKG atau mengalami kenaikan sebesar 6,64% dibandingkan tahun 2014.

Produksi padi di Indonesia diperkirakan akan terus meningkat dari tahun ke seiring dengan peningkatan jumlah penduduk Indonesia. Pada proses penggilingan padi akan dihasilkan 18-28% sekam padi. Sehingga ketersediaan sekam padi di Indonesia sangat melimpah, namun selama ini sekam padi hanya sering dimanfaatkan sebagai bahan bakar, media tanam dan pakan ternak.

Menurut Rahmayani (2013) salah satu pemanfaatan sekam padi adalah sebagai adsorben. Selama ini pembuatan adsorben membutuhkan waktu yang lama, cenderung menggunakan bahan kimia dan mahal. Sehingga diperlukan bahan adsorben yang lebih murah, mudah diperoleh, serta tidak membutuhkan proses pembuatan yang lama dan tidak memerlukan banyak perlakuan dalam pembuatannya. Salah satunya adalah sekam padi yang merupakan limbah dari penggilingan padi.

Berdasarkan sebuah penelitian dari Dargo *et.al.*, (2014) yang berjudul "*Removal of Methylene Blue Dye from Textile Wastewater using Activated Carbon Prepared from Rice Husk*" menyatakan bahwa karbon aktif dari sekam padi yang telah dipanaskan pada suhu 500°C selama 30 menit dan diaktivasi menggunakan larutan H₂SO₄ mampu mengadsorpsi *methylene blue* dengan efisiensi penghilangan sebesar 99% pada pH 8.

Pertumbuhan industri tekstil pada tahun 2013 menurut data Kementrian Perindustrian mencapai 4% dan pada tahun 2014 mengalami pertumbuhan sekitar 5%. Industri tekstil dari tahun ke tahun akan terus mengalami pertumbuhan seiring dengan peningkatan jumlah penduduk Indonesia. Industri tekstil menggunakan sumber daya air dan zat pewarna dengan jumlah yang sangat banyak untuk proses produksinya, sehingga limbah utama yang dihasilkan merupakan limbah zat warna.

Salah satu zat warna yang banyak dipakai untuk pewarnaan pada industri tekstil adalah *methylene blue*. *Methylene blue* banyak digunakan karena kelarutannya yang sangat baik dalam air dan merupakan warna dasar. Dalam proses pewarnaan hanya 5% *methylene blue* yang terikat, sisanya yang 95% akan terbuang sebagai limbah zat warna (Gurses *et.al.*, 2014).

Limbah industri tekstil mengandung zat warna dengan kadar sekitar 20-30 mg/L sehingga sukar terurai secara alami serta menyebabkan terganggunya ekosistem dalam air. Limbah *methylene blue* yang mencemari lingkungan selain merusak ekosistem akuatik juga dapat mengganggu kesehatan manusia seperti naiknya detak jantung, muntah, penyakit kuning, rusaknya jaringan tubuh, dan rusaknya jaringan sel pada manusia (Gurses *et.al.*, 2014).

Ambang batas *methylene blue* dalam limbah cair industri tekstil sesuai dengan keputusan Kementerian Lingkungan Hidup No 51 Tahun 1995 adalah 10 mg/L. Oleh karena itu, perlu dikembangkan adsorben yang mampu mengurangi konsentrasi *methylene blue* pada limbah cair industri.

Berdasarkan uraian diatas, peneliti tertarik untuk melakukan penelitian untuk membuat biosorben dari sekam padi melalui proses delignifikasi serta biosorben dari sekam padi melalui proses delignifikasi dan bleaching. Selanjutnya membandingkan kemampuan masing-masing biosorben dalam mengadsorpsi zat warna *methylene blue* .

1.2. Rumusan masalah

- a. Bagaimana pengaruh proses delignifikasi terhadap kapasitas adsorpsi biosorben dalam mengadsorpsi *methylene blue*?
- b. Bagaimana pengaruh konsentrasi NaOH pada proses delignifikasi terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi *methylene blue*?
- c. Bagaimana pengaruh penambahan proses *bleaching* terhadap kapasitas adsorpsi biosorben dalam mengadsorpsi *methylene blue*?

1.3. Batasan masalah

- a. Pada penelitian ini bahan baku biosorben yang digunakan adalah sekam padi yang berasal dari Malang, Jawa Timur.
- b. Proses pembuatan biosorben adalah delignifikasi dan delignifikasi + bleaching + delinifikasi.
- c. Konsentrasi NaOH yang digunakan untuk delignifikasi adalah 8%, dan 12% (w/v).

- d. Zat yang diadsorpsi adalah larutan methylene blue dengan konsentrasi methylene blue masing-masing 20 ppm dan 30 ppm.
- Proses adsorpsi menggunakan pengadukan dengan kecepatan sebesar 240 rpm.
- Suhu adsorpsi adalah suhu ruang.
- Biosorben yang digunakan sebanyak 1 gram. g.
- Volume sampel larutan methylene blue yang digunakan adalah 25 mL.

1.4. Tujuan

Penelitian ini dilakukan bertujuan untuk:

- Mengetahui pengaruh proses delignifikasi terhadap kapasitas adsorpsi biosorben dalam mengadsorpsi methylene blue.
- Mengetahui pengaruh konsentrasi NaOH pada proses delignifikasi terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi methylene blue.
- Mengetahui pengaruh proses bleaching terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi methylene blue

1.5. Manfaat

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah:

Memahami karakteristik biosorben sekam padi yang telah melalui proses delignifikasi dan bleaching untuk menurunkan konsentrasi methylene blue pada limbah cair.

BAB II DASAR TEORI

2.1. Sekam Padi

Sekam padi adalah pelindung bulir beras, dan salah satu biomassa dengan kandungan utama lignoselulosa. Sekam bersifat kasar, dan keras serta mengandung silika opaline dan lignin. Sekam padi biasanya tidak dapat dicernakan oleh manusia. Sehingga selama proses penggilingan, sekam padi dihilangkan dari bulir beras (Noor, & Rohasliney 2012).

Sekam padi bersifat abrasif, memiliki nilai nutrisi rendah, *bulk density* rendah, serta kandungan abu yang tinggi membuat penggunaan sekam padi terbatas. Diperlukan tempat penyimpanan sekam padi yang luas sehingga biasanya sekam padi dibakar untuk mengurangi volumenya. Jika hasil pembakaran sekam padi ini tidak digunakan, akan menimbukan masalah lingkungan. Salah satu proses alternatif untuk meningkatkan manfaat sekam padi adalah membuat biosorben dari sekam padi (Rahmayani, 2013)

Tabel 2.1 Sifat Fisika Kimia Sekam Padi

_ w ~ v -		
Karakteristik	Nilai	Satuan
ulk density	0,73	g/ml
Solid density	1,5	g/ml
Moisture content	6,62	%
Ash content	45,97	(E) %
Particle size	200 – 16	Mesh
Surface area	272,5	m^2/g
Surface acidity	0,1	meq/gm
Surface basidity	0,45	meq/gm

Sumber: Noor, & Rohasliney (2012)

Sekam padi jika diarangkan maka unsur-unsur organiknya akan terurai. Dan jika dilanjutkan akan berubah menjadi abu. Pengabuan sekam padi menghasilkan 18-20% abu yang berwarna putih keabuan. Sekitar 87-97% dari kandungan utama abu sekam padi adalah silika (Si₂O). Silika merupakan oksida berpori, bersifat inert, dan memiliki area permukaan yang luas. Luas area permukaan dari silika adalah 50- 430 m² (Rahmayani, 2013).

Tabel 2.2 Jenis Analisa pada Sekam Padi

Analisa Proksimat (wt. %)	Analisa Ultimat (wt.%)	Analisa Komponen (wt.%)	
Senyawa volatil (59,5)	Karbon (44,6)	Selulosa (34,4)	
Kadar air (7,9)	Hidrogen (5,6)	Hemiselulosa (29,3)	
Abu (17,1)	Oksigen (49,3)	Lignin (19,2)	

Sumber: Kermani, et.al (2006)

Limbah pertanian seperti biasanya memiliki kadar air yang tinggi. Diperlukan pengolah fisik untuk mengurangi kelembaban seperti pengeringan di bawah sinar matahari langsung, di ruang pengeringan, dan di oven pada suhu tertentu. Pengolahan secara kimia limbah pertanian dapat mengekstrak senyawa organik yang terkandung pada limbah pertanian dan meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Metode pengolahan kimia dengan menggunakan berbagai jenis reagen seperti larutan basa (natrium hidroksida, kalsium hidroksida, natrium karbonat) mineral dan larutan asam organik (asam klorida, asam nitrat, asam sulfat, asam tartarat, asam sitrat, asam thioglycollic), senyawa organik (etilendiamin, formaldehid, epiklorohidrin, metanol), zat pengoksidasi (hidrogen peroksida), dan pewarna (reactive orange 13) (Aliyah, 2012).

Sifat kimia adsorben perlu dimodifikasi, sehingga memberikan kinerja yang lebih baik untuk menghilangkan senyawa organik terlarut, menghilangkan warna dari larutan air dan meningkatkan efisiensi adsorpsi logam. Sekam padi mengandung selulosa (28-36%) yang tinggi, sehingga penambahan kelompok fuctional karboksil dapat meningkatkan kapasitas penyerapan dari sekam padi (Aliyah, 2012).

Sekam padi sebagai penyerap dalam menghilangkan pewarna, logam berat dan beberapa bahan kimia lainnya. Aplikasi sekam padi digunakan untuk menyerap timbal, kadmium, selenium, tembaga, zink, merkuri, reactive blue 2, reactive orange 16, reactive yellow 2, dan 2,4-dichlorophenol. Kemampuan atau tingkat penyerapan sekam padi tergantung pada beberapa faktor-faktor seperti pengaruh pH, konsentrasi, kecepatan pengadukan, dosis adsorben dan suhu (Noor & Rohasliney, 2012)

2.2. Lignoselulosa

Lignoselulosa adalah komponen organik di alam yang berlimpah dan bisa diperoleh dari bahan kayu, jerami, rumput-rumputan, limbah pertanian/hutan, limbah industri (kayu, kertas) dan bahan berserat lainnya. Lignoselulosa terdiri dari tiga tipe polimer, yaitu

selulosa, hemiselulosa dan lignin. Komponen ini merupakan sumber penting untuk menghasilkan produk bermanfaat seperti gula dari proses fermentasi, bahan kimia dan bahan bakar cair (Harmsen et.al., 2010:6-7).

Di dalam lignoselulosa bukan hanya terdapat selulosa, hemiselulosa, dan lignin tetapi juga terdapat air, sejumlah kecil protein, mineral dan komponen lainya. Komposisi lignoselulosa sangat tergantung pada sumbernya. Kandungan dari ketiga komponen lignoselulosa bervariasi tergantung dari jenis bahannya. Sebagai contoh kandungan selulosa pada *hardwood* berkisar antara 40-55% dari berat kering yang merupakan polimer rantai panjang polisakarida karbohidrat 1,4-\u03b3-D glukosa. Kandungan hemiselulosa yang merupakan polimer dari kompleks karbohidrat terdapat sekitar 24-40%. Kandungan lignin berkisar antara 18-25%, tergantung dari jenis kayunya (Harmsen et.al., 2010:8).

Lignoselulosa memiliki struktur internal yang kompleks, dan sebagian besar komponen penyusunnya juga memiliki struktur yang kompleks. Berikut ini tabel yang menunjukan beberapa gugus fungsional yang terdapat pada komponen lignoselulosa (Harmsen et.al., 2010:8).

Tabel 2.3. Komponen Gugus Fungsi pada Lignoselulosa					
Functional Group	Lignin	Cellulose	Hemicellulose		
Aromatic ring	-XX	437	À		
Hydroxyl group	X				
Carbon to carbon	X	刘朝司			
linkage	幽川				
Ether (glucosidic) linkage	X	X	X		
Ester bond			X		
Hydrogen bond *		///XXX	X		

Sumber: Harmsen *et.al.*, (2010:15)

2.2.1. Hemiselulosa

Hemiselulosa (C₆H₁₀O₅)n merupakan istilah kolektif yang digunakan untuk mewakili keluarga polisakarida yang terdiri dari kumpulan beberapa unit gula/ heteropolisakarida. Hemiselulosa mempunyai berat molekul rendah dibandingkan dengan selulosa dan terdiri dari D-xilosa, D-mannosa, D-galaktosa, D-glukosa, L-arabinosa, 4-0-metil glukoronat, Dgalakturonat dan asam D-glukoronat. Struktur kimia hemiselulosa dapat dilihat pada gambar 2.1. Hemiselulosa ditemukan di dinding sel tanaman dan memiliki komposisi dan struktur yang berbeda tergantung pada sumber dan metode ekstraksinya (Harmsen *et.al.*, 2010:11).

Hemiselulosa tidak larut dalam air pada suhu rendah., tetapi larut pada temperatur tinggi. Adanya asam juga meningkatkan kelarutan hemiselulosa dalam air (Harmsen *et.al.*, 2010:11). Hemiselulosa relatif mudah dihidrolisis oleh asam menjadi monomermonomernya dan akan terurai dengan pemanasan pada suhu 200-260°C (Octavia, et.al.,2011).

Gambar 2.1 Struktur kimia hemiselulosa. Sumber; Harmsen *et.al.* (2010:11).

2.2.2. Lignin

Lignin adalah bagian utama dari dinding sel tanaman yang merupakan polimer terbanyak setelah selulosa dan merupakan polimer alam yang paling kompleks. Lignin merupakan senyawa polimer aromatik tiga dimensi berbentuk amorf dengan unit fenil propana sebagai bahan penyusun utama yang diikat dengan C-O-C dan C-C. Senyawa p-koumaril alkohol, koniferil, alkohol dan sinapil alkohol merupakan senyawa induk (prekursor) primer (gambar 2.2) dan merupakan unit pembentuk semua lignin (Harmsen *et.al.*, 2010:11).

Polimer lignin tidak dapat dikonversi ke monomernya tanpa mengalami perubahan pada bentuk dasarnya. Lignin yang melindungi selulosa, bersifat tahan terhadap hidrolisa disebabkan oleh adanya ikatan arilalkil dan ikatan eter. Pada suhu tinggi, lignin dapat mengalami perubahan struktur dengan membentuk asam format, metanol, asam asetat, aseton, vanilin dan lain-lain, sedangkan bagian lainnya mengalami kondensasi (Harmsen *et.al.*, 2010:11).

Gambar 2.2 P-koumaril, koniferil dan sinapil alkohol. Sumber; Harmsen *et.al.* (2010:12).

Menurut Badan Penelitian Kehutanan Indonesia (1997), lignin adalah polimer alami yang terdiri dari molekul fenil propana yang terdapat di dalam dinding sel dan di daerah antar sel (atau lamela tengah) serta menyebabkan kayu menjadi keras dan kaku sehingga mampu menahan tekanan mekanis yang besar.

Secara fisis lignin berwujud amorf (tidak berbentuk), berwarna kuning cerah dengan bobot jenis berkisar antara 1,3-1,4 bergantung pada sumber ligninnya. Indeks refraksi lignin sebesar 1,6. Sifatnya yang amorf menyebabkan lignin sulit dianalisa dengan sinar-X. Lignin juga tidak larut dalam air, dalam larutan asam dan larutan hidrokarbon. Karena lignin tidak larut dalam asam sulfat 72%, maka sifat ini sering digunakan untuk uji kuantitatif lignin. Lignin tidak dapat mencair, tetapi akan melunak dan kemudian menjadi hangus bila dipanaskan. Lignin akan terurai pada rentang temperatur yang luas yaitu 280-500°C (Harmsen et.al., 2010:12).

2.2.3. Selulosa

Selulosa dalah salah satu komponen utama dari lignoselulosa yang terdiri dari β -1,4-polyacetal dari selobiosa (4-O- β -D-glucopyranosyl-D-glukosa). Selulosa umumnya lebih dianggap sebagai polimer glukosa karena selobiosa terdiri dari dua molekul glukosa. Rumus kimia dari selulosa (C₆H₁₀O₅)n (Harmsen *et.al.*, 2010:09). Struktur kimia selulosa ditunjukkan pada gambar 2.3 di bawah ini.

Gambar 2.3 Struktur kimia selulosa. Sumber: Sumber: Harmsen *et.al.* (2010:9).

Selulosa cenderung membentuk mikrofibril melalui ikatan inter dan intra molekuler yang pada akhirnya akan membentuk serat. Mikrofibril selulosa terdiri dari 2 tipe, yaitu kristalin dan amorf (Harmsen et.al., 2010:10). Tingkat kekristalan selulosa mempengaruhi kemampuan hidrolisis baik secara enzimatik ataupun bahan kimia lain. Selulosa akan teruarai pada suhu 240-350°C(Octavia, et.al.,2011).

Sifat fisik selulosa adalah zat yang padat, kuat, berwarna putih, dan tidak larut dalam alkohol dan eter. Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan menggunakan media air dan dibantu dengan katalis asam atau enzim. Sifat selulosa tergantung pada derajat polimerisasi (DP) atau jumlah unit glukosa yang membentuk satu molekul polimer. DP selulosa bisa sampai 17000, walaupun sebagian besar berkisar 800-10000 (Harmsen et.al., 2010:9).

2.3. Delignifikasi

Proses delignifikasi ialah proses penghilangan lignin, pada proses delignifikasi ini ada berbagai cara. Yakni delignifikasi secara kimia menggunakan larutan asam atau basa, dan secara biologi menggunakan enzim atau mikroorganisme tertentu. Salah satu metode delignifikasi secara kimia adalah menggunakan larutan NaOH. Delignfikasi dilakukan dengan larutan NaOH, karena larutan ini dapat menyerang dan merusak struktur lignin, bagian kristalin dan amorf, memisahkan sebagian lignin dan hemiselulosa serta menyebabkan penggembungan struktur selulosa (Gunam et.al., 2010).

Secara luas NaOH sering digunakan untuk treatment selulosa pada pabrik pulp dan kertas. Bahan kimia ini berwarna putih kristal, diproduksi dalam bentuk pellet, chip, bead, larutan, bersifat higroskopis, dan sangat korosif. Sifat fisika dan kimia NaOH diantaranya adalah sebagai berikut:

Rumus Molekul : NaOH

: 39.997 g/mol Massa Molar

 $: 2,13 \text{ g/cm}^3 (20 \, ^{\circ}\text{C})$ **Densitas**

Titik Lebur : 323°C Titik Didih : 1388 °C

Kelarutan dalam air : 110 g/100 mL, bereaksi

Kelarutan dalam metanol: 23,8 g/100 mL Kelarutan dalam etanol : 13,9 g/100 mL ΔHf° : -101,7 kcal/mol

 ΔGf° : -90,7 kcal/mol

So : 15.4 cal/deg mol $C\rho$: 14,2 cal/deg mol

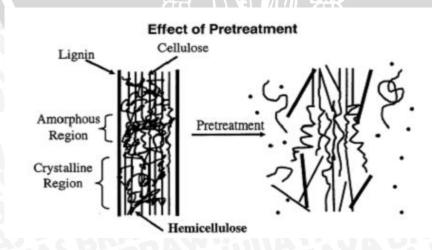
 Δ Hfus :1,58 kcal/mol Δ Hvap :41,8 kcal/mol

 Δ Hsoln : -10,64 kcal/mol (Patnaik, 2002).

Lignoselulosa perlu diberi perlakuan delignifikasi untuk mengurangi atau menghilangkan lignin yang menjadi penghambat proses adsorpsi. Keberadaan lignin akan menghalangi proses transfer ion dari polutan limbah menuju sisi aktif adsorben. NaOH dipilih karena larutan ini cukup efektif dalam meningkatkan hasil hidrolisis, dan relatif lebih murah dibandingkan dengan reagen kimia lainnya (Gunam, *et.al.*, 2011).

Delignifikasi juga akan meningkatkan luas permukaan eksternal dan porositas sekam padi. Efek utama dari pretreatment biomassa yang mengandung lignoselulosa menggunakan NaOH yaitu memecahkan ikatan ester silang antara lignin dan xilan (Binod, et.al., 2010), kemudian polimer lignin akan terdegradasi dan kemudian larut dalam larutan pemasak. Larutnya lignin ini disebabkan oleh terjadinya transfer ion hidrogen dari gugus hidroksil pada lignin ke ionhidroksil. Selain dapat melarutkan lignin NaOH juga dapat melarutkan hemiselulosa (Haradewi, 2007).

Pada gambar 2.4 dibawah ini dapat dilihat skema proses penghilangan lignin. Ion OH dari larutan NaOH akan memutus ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin, dan lignin yang berada pada lapisan luar biomassa akan mudah larut dalam larutan pemasak. Sehingga lignin yang melapisi selulosa dan hemiselulosa akan berkurang. Indikasi terlarutnya lignin dapat dilihat dari berkurangnya berat sampel setelah dilakukan proses delignifikasi dan warna sampel yang terlihat lebih cerah dibanding sebelum dilakukan proses delignifikasi (Safrianti *et.al.*, 2012).



Gambar 2.4 Skema pretreatment pada biomassa lignoselulosa. Sumber: Harmsen *et.al.* (2010:21).

2.4. Bleaching

Bleaching merupakan suatu proses kimia yang dilakukan untuk menghilangkan sisa lignin dari proses pulping. Untuk menghilangkan sisa lignin dilakukan proses oksidasi yang dilakuti dengan reaksi pemutihan (bleaching) (Sixta, 2006).

Bahan pemutih menurut sifatnya dibagi menjadi dua yaitu, bahan pemutih yang bersifat oksidator dan yang bersifat reduktor. Bahan pemutih oksidator berfungsi untuk mendegradasi dan menghilangkan lignin. Bahan pemutih reduktor berfungsi mendegradasi lignin secara hidrolisa dan membantu pelarutan senyawa lignin yang telah terdegradasi pada proses delignifikasi sebelumnya (Putera, 2012)

Bahan pemutih yang bersifat oksidator, pada umumnya digunakan untuk pemutihan serat-serat selulosa, dan serat-serat sintetis. Contohnya: klorin (Cl₂), klorin dioksida (ClO₂), oksigen (O₂), hidrogen peroksida (H₂O₂), asam hipokrolit (HOCl), natrium hidroksida (NaOH), dan ozon (O₃) (Kirk & Othmer, 1993). Sedangakan bahan pemutih yang bersifat reduktor hanya dapat digunakan untuk serat-serat protein (binatang). Contohnya: Sulfur dioksida (SO₂), Natrium Bisulfit (NaHSO₂), dan Natrium Hidrosulfit (Na₂S₂O₄) (Putera, 2012).

Pada proses pembuatan biosorben, kaporit digunakan sebagai bahan pemutih atau *bleaching agent*. Ketika dilarutkan dalam air kaporit akan membentuk asam hipoklorit (HOCl). HOCl akan terurai menghasilkan ion hipoklorit (OCl) dalam reaksi yang bersifat *reversible*. HOCl dan OCl merupakan pengoksidasi kuat dengan nilai potensial redoks (E°) masing-masing sebesar 1.5 dan 0.9 mV (Robbs *et.al*. 1995).

Berikut ini adalah reaksi pembentukan asam hipoklorit dan ion hipoklorit:

$$Ca(OCl)_2 + 2 H_2O \longrightarrow 2 HOCL + Ca(OH)_2$$

HOCL $\longleftrightarrow OCl^- + H^+$

Kaporit telah digunakan secara luas dalam pengolahan air dan sebagai pemutih karena mudah didapat dan harganya lebih terjangkau. Bahan kimia ini merupakan padatan putih kekuningan, memiliki bau yang menyengat, sangat sukar larut dalam air. Kaporit ada dalam dua bentuk, yaitu bentuk kering dan bentuk terhidrat. Bentuk terhidrat lebih aman dalam penangannya (Patnaik, 2002).

AXA

Di bawah ini sifat fisika dan kimia dari kaporit:

Rumus Molekul : Ca(OCl)₂

Massa Molar : 142,985 g/mol

Densitas : $2,35 \text{ g/cm}^3 (20 \text{ °C})$

Titik Lebur : 100 °C

Titik Didih : 175 °C, terurai

Kelarutan dalam air : 21 g/100 mL, bereaksi (Patnaik, 2002).

2.5. Methylene blue

Industri tekstil di Indonesia saat ini berkembang dengan sangat pesat. Pertumbuhan industri tekstil pada tahun 2013 menurut data Kementrian Perindustrian mencapai 4% dan pada tahun 2014 mengalami pertumbuhan sekitar 5%. Industri tekstil dari tahun ke tahun akan terus mengalami pertumbuhan seiring dengan peningkatan jumlah penduduk Indonesia. Industri tekstil menggunakan sumber daya air dan zat pewarna dengan jumlah yang sangat banyak untuk proses produksinya, sehingga limbah utama yang dihasilkan merupakan limbah zat warna.

Salah satu pencemar organik yang bersifat non biodegradable adalah zat warna tekstil. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya dari gugus benzen. Diketahui bahwa gugus benzen sangat sulit didegradasi, kalaupun dimungkinkan dibutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogenik dan mutagenik. Zat warna ini berasal dari sisa - sisa zat warna yang tak larut dan juga dari kotoran yang berasal dari serat alam. Warna selain mengganggu keindahan, beberapa juga dapat bersifat racun dan sukar dihilangkan. Zat warna azo banyak digunakan dalam industri tekstil, makanan, obat-obatan dan kosmetika. Zat warna azo adalah senyawa yang paling banyak terdapat dalam limbah tekstil, yaitu sekitar 60% - 70 %. Senyawa azo memiliki struktur umum R-N=N-R', dengan R dan R' adalah rantai organik yang sama atau berbeda. Senyawa ini memiliki gugus –N=N- yang dinamakan stuktur azo (Sen & Demirer, 2003).

Salah satu zat warna yang banyak dipakai untuk pewarnaan pada industri tekstil adalah *methylene blue*. *Methylene blue* banyak digunakan karena kelarutannya yang sangat baik dalam air dan merupakan warna dasar. Dalam proses pewarnaan hanya 5% *methylene blue* yang terikat, sisanya yang 95% akan terbuang sebagai limbah zat warna (Gurses et.al, 2014).

Zat warna methylene blue merupakan senyawa aromatik heterosiklik kationik dengan rumus kimia C₁₆H₁₈N₃SCl. Pada suhu ruangan senyawa ini berbentuk padatan, tak berbau, berbentuk bubuk warna hijau tua yang akan menghasilkan larutan warna biru tua bila dilarutkan dalam air. Bentuk hidratnya mengandung 3 molekul air per molekul metilena biru. Dibawah ini adalah gambar struktur kimia Methylene blue.

$$H_3C$$
 \downarrow
 S
 \downarrow
 CH_3
 CH_3

Gambar 2.5. Struktur kimia methylene blue. Sumber; Shehata (2013:508)

Dibawah ini adalah tabel sifat fisika dan kimia zat warna methylene blue.

Tab	Tabel 2.4 Sifat Fisika dan Kimia Methylene Blue					
No	Sifat Fisika dan Kimia	Nilai				
1	Titik Leleh	180°	1			

1	Titik Leleh	180°
2	Titik Didih	Tidak ada data
3	Kelarutan di air	35,5 g/L
4	рН	3 (10 g/L H ₂ O)
5	Berat molekul	319 g/mol
6	Warna	Hijau-Biru tua
7	Rumus kimia	$C_{16}H_{18}N_3SCl$

Sumber: Miclescu & Wiklund (2010:36)

Limbah methylene blue yang mencemari lingkungan selain merusak ekosistem akuatik juga dapat mengganggu kesehatan manusia seperti naiknya detak jantung, muntah, penyakit kuning, rusaknya jaringan tubuh, dan rusaknya jaringan sel pada manusia (Gurses et.al., 2014).

Berdasarkan lampiran V Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2013 Tanggal 16 Oktober 2013 Tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan atau Kegiatan Usaha Lainnya menyatakan bahwa ambang batas methylene blue adalah sebagai berikut :

Tabel 2.5 Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya Gubernur Jawa Timur

Golongan bak				
No	Parameter	Satuan	air li	mbah
			Gol. 1	Gol. 2
1	Nitrat	mg/L	20	30
2	Nitrit	mg/L	1	3
3	BOD	mg/L	50	150
4	COD	mg/L	100	300
5	Senyawa Aktif Methylene Blue	mg/L	5	10
6	Fenol	mg/L	0,5	1

Sumber: Peraturan Gubenur Jawa Timur No.72 (2013)

Keterangan:

Golongan I: Syarat bagi air limbah yang dibuang ke badan air penerima klas I, II, III,

dan Air Laut.

Golongan II: Syarat bagi air limbah yang dibuang ke badan air penerima klas IV.

2.6. Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu proses pemisahan yang terjadi ketika suatu fluida terikat pada suatu padatan. Padatan berpori yang mampu menyerap suatu fluida pada permukaanya disebut sebagai adsorben, sedangkan fluida yang terserap pada permukaan adsorben disebut adsorbat. Sebagian besar dari adsorben memiliki porositas yang tinggi, dan adsorpsi terjadi pada dinding pori. Pemisahan zat terjadi karena adanya perbedaan berat molekul, bentuk molekul atau juga perbedaan polaritas dari suatu zat. Zat yang memiliki bentuk molekul yang lebih besar dari pori-pori adsorben akan tertahan dan zat yang memiliki bentuk molekul yang lebih kecil akan masuk ke pori-pori padatan adsorben (McCabe *et.al.*, 1993: 810).

Selain itu, molekul-molekul pada zat padat atau zat cair memiliki gaya dalam keadaan tidak setimbang dimana gaya kohesi cenderung lebih besar dari gaya adhesi. Ketidakseimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan zat padat atau zat cair cenderung menarik zat-zat lain yang bersentuhan pada permukaannya (Satria, 2011:16).

Ketika adsorben dimasukkan pada sebuah larutan, zat terlarut teradsorpsi dan terjadi juga proses desorpsi atau terlepasnya adsorbat yang telah teradsorpsi pada permukaan adsorben. Tetapi laju adsorpsi lebih besar dari laju desorpsi. Dan pada akhirnya akan

tercapai kondisi kesetimbangan dimana laju adsorpsi setara dengan laju desorpsi (Reynolds & Richards., 1996:352).

Pada proses adsorpsi terjadi mekanisme perpindahan massa sebagai berikut:

- a. Perpindahan zat terlarut (adsorbat) dari bulk solution menuju lapisan sekeliling luar adsorben atau film liquid.
- b. Difusi zat terlarut melewati film liquid mekanisme ini sering disebut dengan difusi film.
- c. Difusi pori atau terjadinya difusi dari zat terlarut melewati pori-pori adsorben.
- d. Adsorpsi zat terlarut ke dalam dinding atau permukaan kapiler adsorben (Reynolds & Richards., 1996:352).

Metode adsorpsi dapat digunakan pada aliran fase cair maupun gas. Pada fase cair adsorpsi dapat mengurangi senyawa organik dari larutan organik, zat warna organik, dan berbagai macam produk fermentasi dari aliran fermentor. Sedangkan pada fase gas adsorpsi digunakan untuk mengurangi air dari gas hidrokarbon, senyawa sulfur dari gas alam, dan sebagainya (Geankoplis, 1993:697).

Menurut kekuatan interaksinya, ada 2 tipe adsorpsi yaitu:

Adsorpsi fisik

Pada adsorpsi fisik kekuatan ikatan antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben sangat lemah, atau disebabkan adanya gaya Van der Waals. Adsorsi secara fisika relatif berlangsung cepat dan bersifat reversibel, karena molekul adsorbat tidak terikat secara kuat pada permukaan adsorben dan akan membentuk lapisan multilayer. Ketika gaya interaksi antara zat terlarut dan adsorben lebih kuat dari gaya interaksi antara zat terlarut dan pelarutnya, maka zat terlarut akan terserap ke permukaan adsorben (Reynolds & Richards., 1996:350).

Contoh dari adsorpsi fisika adalah adsorpsi oleh karbon aktif. Karbon aktif memiliki sejumlah besar pipa kapiler didalam partikel karbon, dan memiliki luas permukaan pori yang besar dimana proses adsorpsi terjadi (Reynolds & Richards., 1996:350).

Adsorpsi kimia

Pada adsorpsi kimia ikatan antar adsorbat dan permukaan adsorben sangat kuat sehingga lapisan yang terbentuk adalah lapisan monolayer. Hal ini disebabnya adanya reaksi kimia antara zat terlarut (adsorbat) dengan adsorben dan reaksinya bersifat irreversible. Adsorben yang mengalami proses adsorpsi kimia biasanya sulit diregerasi dan jarang digunakan pada industry (Reynolds & Richards., 1996:350). Kekuatan ikatan dalam

adsorpsi kimia lebih besar dibandingkan pada adsorpsi fisika. Adsorpsi antara gas oksigen dan permukaan logam merupakan contoh dari peristiwa adsorpsi kimia, pada contoh ini ikatan yang terbentuk adalah ikatan kovalen (Laksono, 2002:2).

Proses adsorpsi terjadi pada interfase, gas-solid, gas-liquid, dan liquid-solid. Adsorpsi dengan solid seperti karbon tergantung pada luas permukaan solid. Faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah sebagai berikut:

- 1. Karakteristik fisika dan kimia dari adsorbat.
 - a. Ukuran molekul adsorbat.

Ukuran molekul adsorbat yang sesuai merupakan hal penting karena molekulmolekul yang dapat diadsorpsi adalah molekul-molekul yang diameternya lebih kecil atau sama dengan diameter pori adsorben.

b. Kepolaran zat.

Molekul-molekul polar lebih kuat diadsorpsi daripada molekul-molekul tidak polar.

- 2. Karakteristik fisika dan kimia dari adsorben.
 - a. Konsentrasi adsorben.

Adsorben dengan konsentrasi lebih tinggi memiliki kemampuan adsorpi yang lebih baik.

b. Luas permukaan dan volume pori adsorben.

Semakin besar luas permukaan dan volume pori adsorben maka jumlah molekul adsorbat yang teradsorpsi juga semakin besar.

3. Konsentrasi adsorbat di dalam fase cair.

Semakin tinggi konsentrai adsorbat pada fase cair maka jumlah molekul adsorbat yang terserap pada permukaan adsorben juga semakin besar.

4. pH.

Apabila proses adsorpsi tidak terjadi pada level pH tertentu, maka variasi level pH harus ditentukan. Dalam melakukan pengaturan pH harus benar-benar diperhatikan untuk menyakinkan bahwa perubahan pH tidak mengubah produk utama.

5. Suhu.

Meningkatnya suhu akan menambah jumlah adsorbat yang teradsorpsi.

6. Waktu kontak antara adsorben dan adsorbat.

Semakin lama waktu kontak antara adsorben dan adsorbat maka akan meningkatkan daya adsorpsi.

7. Tekanan.

Tekanan adsorbat semakin tinggi maka jumlah adsorbat yang teradsorpsi juga semakin banyak (Welasih, 2006:17)

Pada sistem adsorbat-adsorben, jumlah adsorbat yang terserap pada kondisi equilibrium merupakan fungsi dari tekanan dan temperatur. Adsorpsi equilibrium dapat didekati dalam tiga cara, yaitu: adsorpsi isotermal, adsorpsi isobar, dan adsorpsi isosterik (Satria, 2011:17).

1. Adsorpsi Isotermal

Adsorpsi isotermal adalah hubungan antara jumlah zat yang diadsorpsi dan tekanan kesetimbangan atau konsentrasi kesetimbangan pada suhu tetap (Tjatoer, 2006:17. Dikenal beberapa teori adsorpsi isothermal yaitu tipe isoterm Langmuir, isoterm BET, isoterm Freundlich, isotherm Temkin dan isoterm Fowler. Masing- masing isoterm adsorpsi tersebut mempunyai kelebihan dan kekurangan, setiap konsep mengemukakan persamaannya sendiri.

Pola isoterm Freundlich mengasumsikan bahwa adsorpsi interaksi yang terjadi adalah secara fisika. Interaksi itu terjadi jika adanya gaya intermolekular yang lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik-menarik yang relatif lemah antara adsorben dan adsorbat (Ma'rifat, 2014:80).

Tipe isoterm Freundlich mengasumsikan bahwa adsorben mempunyai permukaan yang heterogen dan tiap molekul mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda. Isoterm Freundlich juga menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan bersifat heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi yang sama (Ma'rifat, 2014:81).

2. Adsorpsi Isobar

Pada adsorpsi isobar, tekanan adsorpsi dijaga konstan dan temperatur adsorpsi divariasikan. Sehingga jumlah adsorbat yang dapat terserap merupakan fungsi dari temperatur pada tekanan yang kostan.

3. Adsorpsi Isoterik

Pada adsorpsi isoterik dimana jumlah adsorbat yang terserap per unit massa adsorben adalah konstan dan suhu divariasikan sehingga tekanan menjadi fungsi yang sangat esensial untuk menjaga jumlah adsorbat yang terserap per unit massa adsorben tetap konstan (Satria, 2011:20-21)

2.7. Adsorben

Adsorben dapat didefinisikan sebagai zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Adsorben adalah zat atau material yang mempunyai kemampuan untuk mengikat dan mempertahankan cairan atau gas dipermukaanya. Adsorben merupakan material yang memiliki pori-pori pada permukaannya, dimana proses adsorpsi berlangsung di dinding-dinding pori-pori tersebut atau pada lokasi tertentu pada pori tersebut (Mc. Cabe, 1993). Secara umum adsorben berasal dari mineral-mineral alam seperti, zeolit dan bentonite. Namun pada saat ini telah banyak dikembangkan proses adsorpsi menggunakan biosorben, biosorben itu sendiri merupakan salah satu jenis adsorben yang bahan bakunya berasal dari biomassa seperti, sekam padi, jerami padi, batang bambu, ampas tebu dan lain sebagainnya. Hal ini disebabkan karena penggunaan biosorben memiliki kelebihan dibanding dengan adsorben yang berasal dari mineral, diantaranya adalah dari bahan baku yang melimpah, bisa diperbarui dan ekonomis karena bahan baku bisa berasal dari limbah pertanian sehingga dapat membantu mengurangi volume limbah untuk menjadi suatu produk yang mempunyai nilai yang lebih tinggi. Selain itu biosorben juga mudah diregenerasi dan tidak beracun.

Biosorben berasal dari biomassa dimana komponen utamanya adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin. Keberadaan lignin di dinding sel biomassa akan menghalangi proses transfer ion atau molekul adsorbat menuju sisi aktif biosorben. Sehingga untuk membuat biosorben perlu dilakukan treatment biomassa untuk mengurangi atau menghilangkan lignin sehingga meningkatkan luas permukaan eksternal dan porositas biosorben (Gunam *et.al.*, 2011).

Treatment biosorben dapat dilakukan secara kimia menggunakan larutan asam atau basa, dan secara biologi menggunakan enzim atau mikroorganisme tertentu. Pada proses yang menggunakan larutan kimia akan terjadi degradasi dan oksidasi gugus-gugus fungsi dari lignin, sehingga lignin akan terlepas dan larut pada larutan tersebut, sehingga lignin dapat dipisahkan (Gunam *et.al.*, 2010).

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Yanuar, dkk., (2009), jerami padi yang telah diolah dengan NaOH 3% dapat digunakan untuk menyerap timbal (II). Hasil penelitian Yanuar menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum ion timbal (II) dengan jerami padi yang telah diolah dengan NaOH adalah sebesar 41,841 mg/g (Safrianti et.al., 2012).

Secara umum kapasitas adsorpsi dari biosorben mengacu pada kapasitas adsorben komersial. Kriteria yang harus dipenuhi suatu biosorben untuk dapat menjadi adsorben komersial adalah:

- 1. Memiliki permukaan yang besar per unit massanya sehingga kapasitas adsorpsinya akan semakin besar pula.
- 2. Secara alamiah dapat berinteraksi dengan adsorbat pasanganya.
- 3. Ketahanan struktur fisik yang tinggi
- 4. Mudah diperoleh, harga tidak mahal, tidak korosif dan tidak beracun.
- 5. Mudah dan ekonomis untuk diregenerasi (Melčáková & Horváthová, 2010).

Daya adsorpsi suatu adsorben dapat diukur menggunakan berbagai alat, mulai dari yang paling sederhana hingga yang canggih seperti teknik spektroskopi. Pada instrumen sederhana pengukuran dilakukan dengan membandingkan konsentrasi adsorbat sebelum dan sesudah adsorpsi. Sedangkan untuk pengukuran yang lebih canggih menggunakan metode spektroskopi. Spektroskopi yang banyak digunakan adalah spektroskopi fotoelektron sinar-X, atau spektroskopi infra merah refleksi-adsorpsi (Laksono, 2002:2-3).

Pada proses secara komersial, adsorben biasanya berbentuk partikel kecil yang tersusun pada suatu kolom fixed bed. Ketika bed jenuh maka aliran dihentikan dan perlu dilakukan regenerasi secara termal atau cara yang lainya, sehingga terjadi desorpsi. Senyawa yang terserap atau adsorbat dapat diambil dan adsorben bisa digunakan kembali untuk proses adsorpsi selanjutnya (Geankoplis, 1993:697). Beberapa adsorben yang biasa digunakan pada pengolahan limbah cair adalah karbon aktif, gel silika, alumina teraktiaktivasi, molecular sieve zeolit dan polimer sintesis. Karbon aktif memiliki luas permukaan sekitar 300-1200m²/g dengan diameter rata-rata pori adalah 10-60 Å dan sering digunakan untuk mengadsorpsi senyawa organik (Geankoplis, 1993:698). Sedangkan silica gel sering digunakan pada dehidrasi gas dan liquid serta pada fraksinasi hidrokarbon (Geankoplis, 1993:698).

2.8. Sistem Adsorpsi

Sistem pada adsorpsi terdiri dari dua macam yaitu sistem batch dan sistem kontinyu. Sistem batch akan memberikan gambaran kemampuan dari adsorben dengan cara mencampurkannya dengan larutan yang tetap jumlahnya dan mengamati perubahan kualitasnya pada selang waktu tertentu. Sedangkan sistem kontinyu secara praktis, proses ini mempunyai pendekatan yang jauh lebih baik untuk penerapan di lapangan karena sistem operasinya yang selalu mengontakkan adsorben dengan larutan segar, sehingga adsorben dapat mengadsorp dengan optimal sampai kondisi jenuhnya (Ruthven See, 1984).

Pada sistem batch partikel adsorben ditempatkan di dalam sebuah larutan adsorbat dan diaduk untuk mendapatkan kontak yang merata sehingga terjadi proses adsorpsi. Konsentrasi larutan awal (Co) nantinya akan berkurang dan bergerak ke konsentrasi kesetimbangan (Ce) setelah beberapa waktu tertentu. Waktu untuk mencapai kesetimbangan biasanya setelah 1-4 jam. Pada proses adsorpsi 50% kesetimbangan akan terjadi setelah 2 jam. Lebih dari 2 jam dapat dipastikan lebih dari 90% kesetimbangan sudah terbentuk. Makin lama waktu kontaknya maka makin setimbang larutan tersebut (Reynold & Richards., 1996:351). Tujuan dari sistem batch adalah untuk mengetahui karakteristik adsorbate dan adsorben yang dinyatakan dalam hubungan antara penurunan adsorbate dan berat adsorben dalam suatu koefisien dari persamaan yang ada. Persamaan yang digunakan pada proses batch adalah:

Persamaan Isoterm Freundlich

$$q = k \cdot C^{1/n} \tag{2.2}$$

Dimana:

q = konsentrasi maksimum adsorbate dalam adsorben dalam keadaan setimbang (gram/gram).

k dan n = konstanta dimana nilainya tergantung pada temperatur, jenis adsorben, dan jenis unsur yang akan diserap.

= konsentrasi zat terlarut pada saat setimbang (mg/l) (Sawyer, 2003).

Persamaan Isoterm Langmuir

$$q = q_m \left(K_{ads} \cdot C / 1 + K_{ads} \cdot C \right) \tag{2-3}$$

Dimana:

C

q = konsentrasi adsorbat yang terjerap (massa adsorbat/ massa adsorben)

q_m = kapasitas maksimum adsorben

 K_{ads} = ukuran afinitas adsorbat pada adsorben

C = konsentrasi zat terlarut pada saat setimbang.

Selain dengan proses batch, adsorpsi juga dapat dilakukan dengan sistem kontinyu. Pada system kontinyu adsorben selalu berkontak dengan adsorbate yang selalu mengalir. Ukuran partikel adsorben yang sering digunakan dalam proses adsorpsi dengan sistem kontinyu biasanya 50-80 mesh (Sundstrom dan Klei,1979). Persamaan yang digunakan pada proses kontinyu adalah Persamaan Thomas. Persamaan Thomas ini merupakan penurunan dari rumus Bohart dan Adams (1920). Berikut ini adalah rumus Thomas untuk kolom adsorpsi (Reynold, 1982):

$$C/C_0 = 1/(1 + e^{k1/Q(q_0 \cdot M - C_0 \cdot V)})$$
 (2-4)

Dimana:

C = konsentrasi efluen (mg/l)

 C_0 = konsentrasi influen (mg/l)

 k_1 = konstanta kecepatan adsorpsi (m/mg.s)

M = massa adsorben (gram)

V = volume total efluen (1)

Q = laju air limbah (ml/s)

 $q_0 = kapasitas jerap (mg/g)$

2.9. Penelitian Terdahulu

ITAS BRAW,

No	Peneliti	Judul	nelitian Terdahulu Kondisi Operasi	Hasil
1.	Dargo	Removal of	Karbon aktif sekam	Efisiensi
	et.al.,(2014)	Methylene Blue Dye	padi dipanaskan	penghilangan
		from Textile	T=500°C, t=30 mnt	methylene blue
		Wastewater using	dan diaktivasi dengan	sebesar 99% pada pH
		Activated Carbon	larutan H ₂ SO ₄	8.
		Prepared from Rice		
		Husk		
2.	N,Saengpra	Glycerin Removal in	Treatment dengan 2.5	Mengurangi gliserin
	chum,	Biodiesel	N NaOH, aktivasi	sampai 84.8%, dapat
	Poothongka	Purification Process	dengan ZnCl ₂ ,	diregerasi sampai 5
	m.J,	by Adsorbent from	karbonisasi T=700°C.	kali.
	Pengprecha.	Rice Husk	0.00	
	S (2013)			
3.	Nneka	The Effect of	Sekam padi	Delignifikasi
	Blessing	Delignification on	ditreatment dengan	maksimal adalah
	Ekwe	The Saccharification of Abakaliki Rice	NaOH 4%, 8%, 12%,	80,47% dengan
	(2012)	Husk	16%,20% pada t= 30,	NaOH 12% selama
			45, 60,90,120 menit,	30 menit
			T= 121°C.	
			11121 9.	

BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Metode Penelitian

Metode penelitian menggunakan metode eksperimen skala laboratorium. Adsorben yang digunakan berupa biosorben sekam padi yang melalui proses delignifikasi mengggunakan NaOH dengan beberapa macam konsentrasi dan bleaching menggunakan kaporit. Sampel limbah cair yang digunakan dalam penelitian ini berupa larutan *methylene blue* dengan beberapa macam variasi konsentrasi. Kapasitas adsorpsi ditentukan dari jumlah persen penyisihan *methylene blue*.

3.2. Tempat Penelitian

Pembuatan biosorben sekam padi dan uji adsorpsi model polutan limbah serta penghitungan penurunan kadar *methylene blue* dari limbah cair dilakukan di Laboratorium Sains Program Studi Teknik Kimia Universitas Brawijaya.

3.3. Variabel Penelitian

Pada penelitian ini variabel yang digunakan adalah:

- a. Perlakuan biosorben dengan delignifikasi 8% NaOH; delignifikasi 12% NaOH;
 delignifikasi 8% NaOH + bleaching + delignifikasi 8% NaOH; dan delignifikasi
 12% NaOH + bleaching + delignifikasi 12% NaOH
- b. Konsentrasi *methylene blue* 20 ppm dan 30 ppm.

3.4. Alat dan Bahan Penelitian

3.4.1. Alat Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain adalah panci presto, *beaker glass*, erlenmeyer, *shaker*, bola hisap, pipet volume, pipet ukur, corong kaca, *hot plate*, *oven*, gelas ukur, neraca analitik, *chruser*, ayakan 100 mesh, corong pisah, kertas saring *Whatman 41*, spektrofotometer UV-vis, dan labu ukur.

3.4.2. Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain adalah sekam padi, larutan NaOH, larutan kaporit, larutan *methylene blue*, air, akuades.

3.4.3. Rangkaian Alat Penelitian



Gambar 3.1 Rangkaian alat delignifikasi dengan panci presto.



Gambar 3.2 Rangkaian alat adsorpsi dengan shaker.

3.5 Prosedur Penelitian

3.7.3. Persiapan Bahan Baku Biosorben.

Sekam padi sebagai bahan baku biosorben dijemur untuk mengurangi kadar air dan digiling untuk mengoptimalkan penghancuran sekam padi menjadi serbuk. Semakin kecil ukuran sampel maka akan semakin mudah dalam mendegradasi lignin, karena pengecilan ukuran sampel akan memutukan rantai polimer yang panjang menjadi rantai polimer yang lebih pendek sehingga memudahkan pemisahan lignin dari ikatan selulosa. Sehingga pada penelitian ini sekam padi digiling, dan diayak dengan ayakan 100 mesh sehingga menjadi serbuk sekam padi yang berukuran -100 mesh.

3.7.4. Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi.

Serbuk sekam padi kering ditimbang sebanyak 50 gram dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 1000 mL, serta ditambahkan larutan NaOH sebanyak 750 mL sehingga perbandingan antara *solid: liquid* adalah 1: 15. Larutan yang digunakan dalam delignifikasi masing - masing adalah larutan NaOH 8% dan larutan NaOH 12%. Kemudian Erlenmeyer ditutup dengan kain lap, alumunium foil dan diikat dengan tali.

Proses delignifikasi dilakukan di dalam panci presto dengan suhu pemanasan maksimal ± 113° C dengan pemanasan menggunakan kompor listrik 600 Watt. Pada suhu rendah lignin belum terurai dan masih melindungi selulosa. Pemanasan dilakukan selama 30 menit, karena pada waktu ini merupakan waktu yang paling optimum dalam delignifikasi (Singh & Bishnoi, 2012). Pada proses pemasakan dengan waktu yang sebentar (kurang dari 30 menit), delignifikator hanya dapat mendegradasi lignin diantara sel – sel kayu sementara lignin yang berada pada dinding sel kayu baru terlarut setelah waktu pemasakan ditingkatkan.

Hasil delignifikasi selanjutnya didiamkan sampai mencapai suhu ruang, kemudian ditambahkan akuades dan diaduk, selanjutnya didiamkan sampai terbentuk dua layer cairan pekat dan encer. Cairan yang lebih encer (lapisan atas) diambil dan ditampung ke dalam botol kaca sedangkan cairan yang pekat ditambahkan lagi dengan akuades. Prosedur ini dilakukan secara berulang hingga lapisan cairan yang terbentuk pada bagian atas berwarna bening. Proses ini dinamakan proses pembilasan. Proses pembilasan dikatakan selesai apabila biosorben sudah setara dengan pH akuades, yaitu antara pH 6-7. Apabila sudah mencapai pH yang diinginkan biosorben dipisahkan melalui proses pemisahan secara vakum dengan menggunakan vakum jet ejector. Padatan yang terbentuk dikeringkan menggunakan oven pada suhu 120°C sampai biosorben kering dan didapatkan berat konstan.

3.7.5. Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi+ Bleaching+ Delignifikasi

Serbuk sekam padi kering hasil delignifikasi pertama ditimbang sebanyak 10 gram kemudian dimasukkan kedalam beaker glass dan ditambahkan larutan kaporit 1000 ppm sebagai agen bleaching sebanyak 250 mL, sehingga perbandingan *solid:liquid* sebesar 1:25. Perendaman atau proses bleaching dilakukan selama 1 jam. Setelah itu biosorben disaring menggunakan kertas saring dan selanjutnya dilakukan proses delignifikasi ulang seperti proses awal pembuatan. Setelah dilakukan delignifikasi yang kedua, biosorben dibilas hingga pH setara dengan pH akuades yaitu 6-7. Selanjutnya biosorben disaring untuk dipisahkan dari akuades yang masih tertinggal. Setelah disaring, biosorben dikeringkan dan ditimbang seperti prosedur pada saat setelah delignifikasi pertama.

3.7.6. Uji FTIR Sekam Padi dan Biosorben Sekam Padi

FTIR (Fourier Transform Infrared) merupakan instrumentasi analisa untuk mengetahui gugus fungsi dari suatu bahan atau matrik yang dihasilkan. Analisa ini didasarkan pada analisis dari panjang gelombang puncak-puncak karakteristik yang menunjukkan adanya

gugus fungsi tertentu. Pada penelitian ini, sampel berupa sekam padi kering dan biosorben kering diujikan di Laboratorium Sentral FMIPA UM hingga diperoleh grafik bilangan gelombang vs transmisi. Alat yang digunakan ditunjukkan pada gambar 3.3 di bawah ini :



Gambar 3.3 FTIR PANalytical type minipad 4.

3.7.7. Proses Adsorpsi

Biosorben kering yang telah dihasilkan ditimbang sebanyak 1 gram dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 100 mL, kemudian ditambahkan larutan methylene blue masingmasing 20 ppm dan 30 ppm sebanyak 25 mL. Selanjutnya Erlenmeyer ditutup menggunakan alumunium foil. Kemudin proses adsorpsi dilakukan menggunakan shaker dengan kecepatan pengadukan 240 rpm selama 1 jam.

3.7.8. Uji Konsentrasi Larutan *Methylene Blue* Setelah Proses Adsorpsi

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Methylene blue

Larutan baku zat warna methylene blue 1000 ppm disiapkan dengan melarutkan 0,5 gram zat warna methylene blue pada 500 mL aquades. Larutan eksperimen disiapkan dari 0,1 mL larutan baku yang diencerkan hingga volume 100 mL untuk mendapatkan konsentrasi 1 ppm. Pengukuran panjang gelombang maksimum dilakukan pada panjang gelombang 400 700 nm dengan spektrofotometer UV-Vis seperti pada gambar 3.4 di bawah ini. Kemudian didapatkan panjang gelombang maksimum untuk zat warna methylene blue adalah 655 nm.



Gambar 3.4 Spektrofometer UV Shimadzu.

WITAYA

2. Pembuatan Kurva Standar Larutan Methylene blue

Proses pembuatan kurva standar larutan *methylene blue* dapat dilakukan dengan cara membuat larutan standar *methylene blue* dengan konsentrasi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 dan 1 mg/L. Masing-masing larutan standar *methylene blue* tersebut kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 655 nm. Tahap selanjutnya yaitu membuat kurva standar *methylene blue* dengan memplot konsentrasi vs absorbansi.

3. Analisa konsentrasi Methylene Blue Setelah Adsorpsi.

Methylene blue yang telah diadsorpsi menggunakan biosorben sekam padi dianalisis mengguanakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang 655 nm. Hasil analisis akan ditampilkan secara deskriptif dan diperjelas dengan adanya grafik-grafik dan tabeltabel.

3.6 Rancangan Penelitian

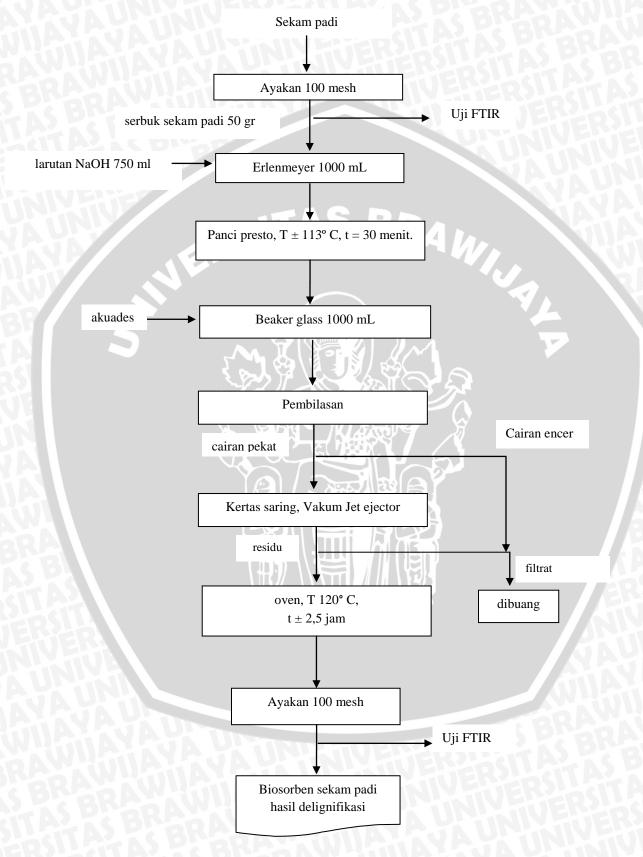
Rancangan penelitian menggunakan sampel sintetis dengan dua variasi, yaitu konsentrasi benzoat 20 ppm; 30 ppm;, dan konsentrasi NaOH untuk proses delignifikasi 8%; 12%.

Tabel 3. 1 Variasi Sampel untuk Pengujian Data

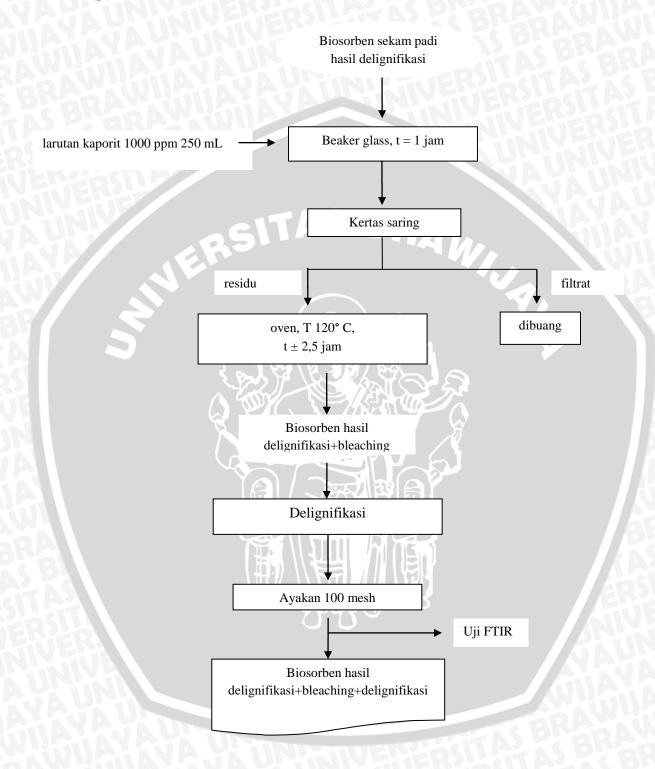
Sampel	Konsentrasi NaOH Untuk Delignifikasi (%)	Perlakuan biosorben	Konsentrasi methylene blue (ppm)
A	8	Tanpa penambahan	20
В	8	proses bleaching	30
C	12	PAN PR	20
D	12		30
E	8	Dengan penambahan	20
F	8	proses bleaching dan delignifikasi kembali	30
G	12		20
H	12		30

3.7 Diagram Alir Penelitian

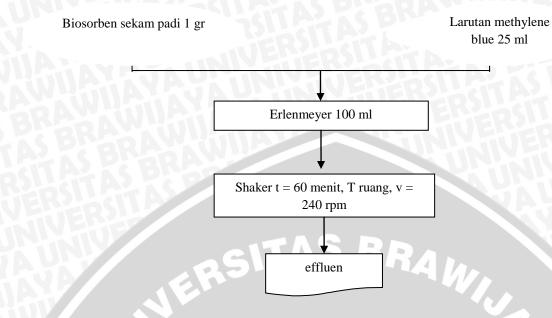
3.7.1. Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi



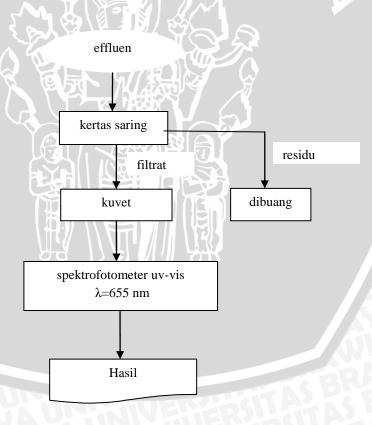
Pembuatan Biosorben Melalui Proses Delignifikasi + Bleaching + 3.7.2. Delignifikasi



3.7.3. Proses Adsorpsi



3.7.4. Analisa Kandungan Methylene Blue Setelah Adsorpsi



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Proses Pembuatan Biosorben Sekam Padi

Hasil delignifikasi setelah penambahan akuades pertama kali ditunjukkan pada gambar 4.1- a. pada gambar tersebut terlihat adanya cairan berwarna coklat pekat yang merupakan lignin yang larut dalam larutan NaOH pada proses delignifikasi. Dengan pembilasan beberapa kali didapatkan hasil seperti pada gambar 4.1-b dimana cairan lignin yang terbentuk semakin cerah. Hal ini menunjukkan bahwa kadar lignin di dalam biosorben telah berkurang. Pada gambar 4.1-c menunjukkan cairan yang terbentuk sudah berwarna bening dan sudah tidak ada lagi lignin yang terlarut di dalamnya.



Gambar 4.1 Hasil delignifikasi (a) Setelah pembilasan pertama; (b) Setelah pembilasan beberapa kali; (c) Setelah bening dan pH setara akuades.

Hasil penimbangan biosorben kering menunjukkan bahwa massa biosorben yang dihasilkan hanya sekitar 25% dari massa awal sebelum delignifikasi. Sekam padi dengan massa 60 gram sebelum didelignifikasi hanya menghasilkan sekitar 15 gram biosorben kering. Penurunan massa biosorben yang cukup besar disebabkan oleh beberapa faktor, di antaranya berkurangnya kandungan lignin, selain degradasi lignin diduga juga terjadi degradasi komponen non lignin lainnya yang berlebihan yang larut dalam larutan pemasak. Menurut Haradewi (2007), selama berlangsungnya proses delignifikasi tidak hanya lignin yang terpisahkan dari serat-serat selulosa, tetapi juga komponen lainnya seperti polisakarida dan sedikit hemiselulosa. Kemudian ukuran biosorben yang relatif kecil juga bisa terjadi kemungkinan sebagian biosorben ikut terbuang saat proses pembilasan.

Gambar 4.2 Mekanisme degradasi lignin oleh nukleofil OH (Fessenden dan Fessenden, 1994).

Degradasi lignin diawali oleh penyerangan atom H yang terikat pada gugus OH fenolik oleh ion hidroksi (OH) dari NaOH. Atom H pada bagian tersebut bersifat asam karena terikat pada atom O yang memiliki keelektronegatifan besar. Atom O yang lebih elektronegatif akan menarik elektron pada atom H, sehingga atom H akan bermuatan parsial positif dan mudah lepas menjadi ion H. Keasaman juga dipengaruhi oleh efek resonansi dari gugus alkil pada posisi para, sehingga atom H pada gugus fenolik akan bersifat lebih asam (Suryati, 2008).

Reaksi selanjutnya adalah pemutusan ikatan aril-eter dan karbon-karbon menghasilkan fragmen yang larut dalam NaOH. Indikasi banyaknya lignin yang larut dapat dilihat bahwa cairan yang terbentuk setelah delignifikasi sangat pekat. Alkali kuat juga akan mengubah monosakarida maupun gugus-gugus ujung dalam polisakarida menjadi berbagai asam karboksilat. Polisakarida dengan ikatan 1,4 glikosida dan hemiselulosa akan terdegradasi dengan mekanisme pemutusan ikatan dari ujung ke ujung. Bagian rantai selulosa yang tersisa dari proses ini adalah senyawa yang disebut α selulosa. Mekanisme reaksi yang terjadi pada polimer selulosa adalah sebagai berikut :

Atau dapat juga terjadi oksidasi pada OH skunder

Gambar 4.3 Reaksi degradasi selulosa.

Degradasi selulosa dapat juga terjadi akibat pemanasan (degradasi termal). Degradasi termal selulosa tidak terbatas pada pemutusan rantai molekul saja, tetapi terjadi juga reaksi dehidrasi dan oksidasi. Pemanasan dalam udara menyebabkan oksidasi gugus hidroksil yang menghasilkan gugus karbonil dan kemudian menjadi gugus karboksil (Suryati, 2008).

Pada penelitian ini dilakukan bleaching terhadap biosorben untuk menghilangkan sisa lignin dalam sekam padi. Pada proses bleaching ini molekul-molekul penyerap warna (mengandung kromofor) akan dioksidasi sehingga menjadi polar dan larut dalam air.

Sebagian besar reagen pemutih adalah oksidator kuat, dan reagen pemutih lebih menyerang lignin dibandingkan selulosa karena molekul lignin banyak gugus kromofor atau ikatan rangkap yang kaya akan elektron. Reagen yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaporit. Ion hipoklorit yang bermuatan negatif merupakan nukleofil yang mudah diadisikan pada tempat-tempat yang bermuatan positif pada lignin. Tempat-tempat tersebut adalah struktur karbonil dan ikatan rangkap terkonjugasi. Ion hipoklorit merupakan pengoksidasi kuat dan akan memecah ikatan C-C dalam struktur tersebut (Suryati, 2008).

Akan tetapi proses bleaching menggunakan kaporit berjalan lambat dan hasilnya kurang optimal. Untuk itu setelah proses bleaching dilakukan delignifikasi kembali terhadap biosorben yang diharapkan akan menghilangkan lignin lebih banyak dibanding biosorben yang tanpa melalui proses bleaching.

Adapun reaksi oksidasi lignin saat proses bleaching dapat dilihat pada gambar berikut:

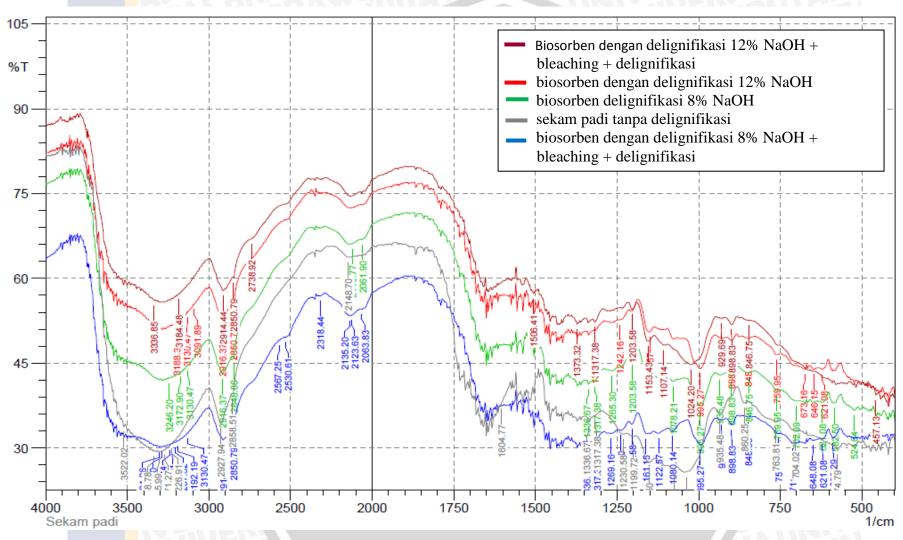
Gambar 4. 4 Reaksi oksidasi lignin saat bleaching.

4.2 Karaterisasi dan Hasil Uji FTIR Biosorben

Dari pembuatan biosorben ini didapatkan empat variasi yaitu biosorben dari delignifikasi 8% NaOH, bisorben dari delignifikasi 12% NaOH, biosorben dari delignifikasi 8% NaOH + bleaching + delignifikasi 8% NaOH, dan bisorben dari delignifikasi 12% NaOH + bleaching + delignifikasi 12% NaOH. Untuk mengetahui gugus fungsi dari masing-masing biosorben yang terbentuk dilakukan dengan uji FTIR. Uji FTIR ini juga diharapkan dapat menunjukkan bahwa adanya gugus fungsi lignin yang hilang setelah dilakukan proses delignifikasi. Analisa ini didasarkan pada analisis dari panjang gelombang puncak-puncak karakteristik dari biosorben sekam padi. Panjang gelombang puncak-puncak tersebut menunjukkan adanya gugus fungsi tertentu yang ada pada biosorben sekam padi, karena masing-masing gugus fungsi memiliki puncak karakteristik yang spesifik untuk gugus fungsi tertentu. Hasil uji FTIR dapat dilihat pada gambar 4.5 di bawah ini.

Pada gambar 4.5 bisa dilihat kelima grafik menunjukkan bentuk yang hampir mirip. Hal ini menunjukkan bahwa gugus fungsi di dalam masing – masing sekam padi yang terkandung hampir sama. Akan tetapi pada grafik yang berwarna abu – abu yang merupakan hasil analisa FTIR untuk sekam padi yang belum didelignifikasi jika dilihat pada panjang gelombang 3000 – 3500 cm⁻¹ menunjukkan bentuk grafik yang berbeda dengan grafik yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa adanya gugus gungsi O-H yang hilang setelah dilakukan proses delignifikasi. Gugus O-H inilah yang menunjukkan bahwa di dalam sekam padi tersebut terkandung lignin (Harmsen *et.al.*, 2010:8).





Gambar 4. 5 Hasil analisa FTIR biosorben sekam padi

Berikut merupakan tabel komponen gugus fungsi dari masing – masing sekam padi sebelum dan sesudah delignifikasi (tabel 4.1) :

Tabel 4.1 Komponen Gugus Fungsi Hasil Spektrum IR pada Sekam Padi dan Biosorben

Panjang gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi	Sekam padi	Delignifikasi 8% NaOH	Delignifikasi 12% NaOH	Delignifikasi 8% NaOH + bleaching + delignifikasi 8% NaOH	Delignifikasi 12% NaOH + bleaching + delignifikasi 12% NaOH
675 – 995	C-H alkena	X	X	X	X	X
690 – 900	C-H cincin aromatik	X	GIXA	SER	X	X
1050 - 1300	C-O alkohol/ eter/ asam karboksilat/ ester	X	X	X 🛞	X	X
1180 -1360	C-N amina/ amida	x	X	X.	₽ X	X
1300 – 1370	NO_2	\mathbf{x}	X	X	x x	X
1500 - 1600	C=C cincin aromatik	X				X
2100 – 2260	C=C alkuna	X	x		X	- /
2850 – 2970	C-H alkana	X	X \	x	X	X
3200 - 3600	O-H alcohol ikatan hidrogen/ fenol	X	x	200 gg	X	X
3300 – 3500	N-H amina/ amida	X	MUNIK		X	X

Untuk mengetahui jumlah lignin yang terkandung di dalam sekam padi menurut SNI bias menggunakan metode Klason. Akan tetapi dalam penelitian ini tidak melakukan uji kadar lignin menggunakan metode tersebut dikarenakan larutan lignin yang didapatkan

terlalu banyak dan keterbatasan wadah untuk menampung lignin secara keseluruhan. Sedangkan dalam metode ini diperlukan endapan lignin yang terbentuk untuk bisa menghitung kadar lignin yang ada di dalam sekam padi. Agar mendapatkan endapan lignin, seluruh larutan lignin yang terbentuk harus dikumpulkan kemudian diekstrak. Tahap ini kurang efisien jika digunakan dalam menghitung kadar lignin pada sekam padi karena kadar lignin yang terdapat pada sekam padi hanya sekitar 19,2% (Kermani, et.al 2006). Metode Klason ini biasanya digunakan pada proses pulping untuk mengetahui kadar lignin pada kayu.

4.3 Pengaruh Proses Delignifikasi Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben dalam Mengadsorpsi Methylene Blue.

Di bawah ini tabel data hasil adsorpsi zat warna methylene blue menggunakan biosorben sekam padi yang telah dibuat.

Tabel 4.2 Data Hasil Adsorpsi Methylene Blue

No	Perlakuan Biosorben	Konsentrasi Awal <i>M. Blue</i>	Konsentrasi Akhir <i>M. Blue</i>
1	Delig. 8% NaOH	20 ppm	0.0695 ppm
2	Delig. 8% NaOH	30 ppm	0.0620 ppm
3	Delig. 12% NaOH	20 ppm	0.0460 ppm
4	Delig. 12% NaOH	30 ppm	0.0670 ppm
5	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH	20 ppm	0.0875 ppm
6	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH	30 ppm	0.0790 ppm
7	Delig. 12% NaOH + bleaching + Delig. 12% NaOH	20 ppm	0.0705 ppm
8	Delig. 12% NaOH+bleaching + Delig. 12% NaOH	30 ppm	0.1095 ppm

Dari tabel diatas dapat diketahui bahwa penurunan konsentrasi methylene blue setelah adsorpsi menggunakan biosorben sekam padi sangat besar. Untuk mengetahui persen penyisihan masing masing biosorben sekam padi dalam menurunkan konsentrasi methylene blue dapat dilihat pada tabel 4.3 dan grafik dibawah ini.

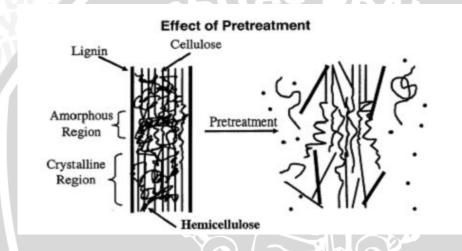
Tabel 4.3 Data Persen Penyisihan Konsentrasi Methylene Blue

No	Variasi Adsorpsi	% Penyisihan	
1	Delig. 8 %NaOH, 20 ppm M. Blue	99.6525	
2	Delig. 8 %NaOH, 30 ppm M. Blue	99,7933	
3	Delig. 12 %NaOH, 20 ppm M. Blue	99,7700	
4	Delig. 12 %NaOH, 30 ppm M.Blue	99,7767	
5	Delig. 8% NaOH + Bleaching + Delig. 8% NaOH, 20 ppm <i>M. Blue</i>	99,5625	
6	Delig. 8% NaOH + Bleaching + Delig. 8% NaOH, 30 ppm <i>M. Blue</i>	99.7367	
7	Delig. 12% NaOH + Bleaching + Delig.12% NaOH, 20 ppm M. <i>Blue</i>	99,6475	
8	Delig. 12% NaOH + Bleaching + Delig. 2% NaOH, 30 ppm <i>M. Blue</i>	99.6350	

Berdasarkan tabel di atas dapat diketahui bahwa % penyisihan masing - masing biosorben sangat besar, yaitu lebih dari 99%. Sedangkan karbon aktif dari sekam padi yang telah dibuat oleh Dargo et.al., (2014) memiliki % penyisihan terhadap methylenen blue dengan konsentrasi awal 30 ppm sebesar 99 %. Hal ini menunjukkan bahwa biosorben sekam padi yang telah dibuat pada penelitian ini memliki kemampuan adsorpsi zat warna methylene blue yang lebih baik. Ini terjadi karena selama berlangsungnya proses pemasakan sekam padi dalam digester yang berisi larutan soda api (NaOH), larutan NaOH yang mengandung ion OH akan memutus ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin atau memecahkan ikatan ester silang antara lignin dan xilan, sehingga lignin akan mudah terlepas dan kemudian larut dalam larutan pemasak. (Safrianti et.al, 2012). Larutnya lignin disebabkan oleh terjadinya transfer ion hidrogen dari gugus hidroksil pada lignin ke ion hidroksil pada NaOH. Reaksi lignin dengan gugus hidroksil dari NaOH dapat dilihat pada gambar di bawah ini (Haradewi, 2007).

Gambar 4.6 Reaksi lignin dengan gugus hidroksil dari NaOH pada proses delignifikasi.

Pada gambar 4.7 di bawah ini dapat dilihat pengaruh proses delignifikasi terhadap biomassa lignoselulosa. Dapat dilihat bahwa lignin yang melapisi lignoselulosa akan terpecah dan terlepas kemudian akan larut dalam larutan pemasak (NaOH). Hal ini terjadi karena ion OH dari larutan NaOH akan memutus ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin, dan lignin yang berada pada lapisan luar lignoselulosa akan berkurang.



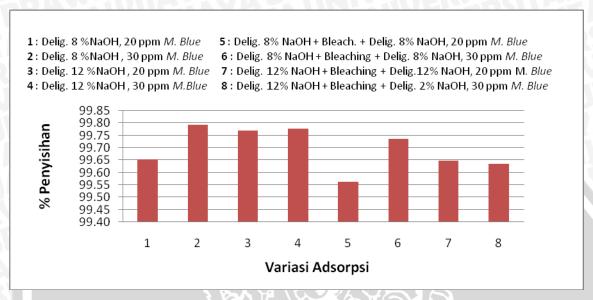
Gambar 4.7 Skema pretreatment pada biomassa lignoselulosa.

Sumber: Harmsen *et.al.* (2010:21).

Berkurangnya lignin dari biosorben akan meningkatkan luas permukaan serta meningkatkan jumlah pori-pori pada permukaan biosorben (Harmsen *et.al.*, 2010). Semakin luas permukaan biosorben dan semakin banyak jumlah pori pada permukaan biosorben maka akan semakin banyak molekul adsorbat atau *methylene blue* yang teradsorpsi (Welasih, 2006).

Selain memiliki kemampuan adsorpsi lebih baik dari karbon aktif sekam padi hasil penelitian oleh Dargo et.al., (2014), biosorben yang telah dibuat pada penelitian ini melalui proses pembuatan yang lebih efisian karena tidak membutuhkan energi yang besar atau menggunakan pemanasan pada suhu yang lebih rendah yaitu pada suhu 113°C dan tidak menggunakan proses aktivasi. Sedangkan penelitian dari Dargo et.al., (2014), karbon aktif sekam padi dibuat melalui pemanasan 500°C selama 30 menit kemudian diaktivasi menggunakan larutan H₂SO₄.

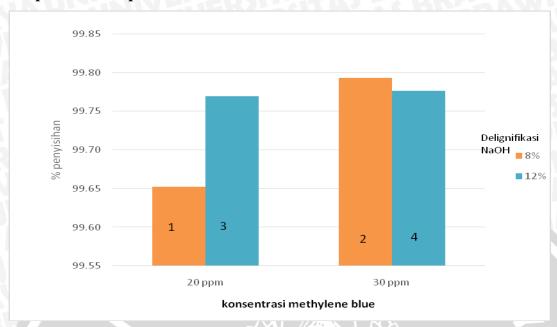
Metode pembuatan biosorben yang berbeda-beda tidak memberikan perbedaan yang signifikan terhadap kemampun adsorpsi biosorben. Hal ini dapat dilihat pada gambar 4.8 bahwa % penyisihan semua biosorben diatas 99.5%. Sehingga untuk mengatasi masalah limbah zat warna methylene blue pada industri tekstil sangat baik apabila biosorben ini digunakan.



Gambar 4.8 Persen penyisihan konsentrasi *methylene blue* pada masing – masing sampel.

Dari grafik diatas juga dapat diketahui bahwa % penyisihan tertinggi adalah 99.7933 % pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 8% dan pada konsentrasi awal methylene blue 30 ppm. Sedangkan % penyisihan terendah adalah 99.5625 % pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 8% NaOH + Bleaching + delignifikasi 8% NaOH, dan pada konsentrasi awal methylene blue 20 ppm.

4.4 Pengaruh Perbedaan Konsentrasi NaOH Pada Proses Delignifikasi Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben.



Gambar 4.9 Grafik pengaruh perbedaan konsentrasi NaOH pada proses delignifikasi terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi *methylene blue*.

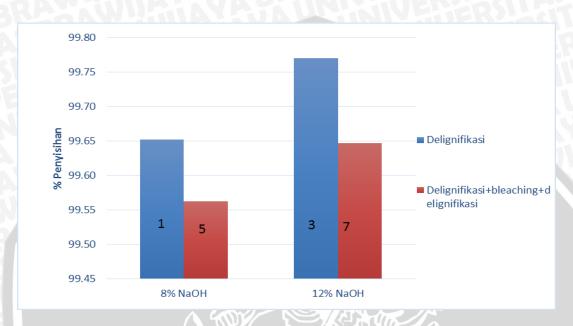
Dari grafik di atas dapat diketahui bahwa % penyisihan yang paling besar antara variasi adsorpsi (1) dan (3) atau biosorben sekam padi hasil delignifikasi 8 % NaOH dan 12 % NaOH dengan konsentrasi awal adsorbat 20 ppm, adalah persen penyisihan dari variasi adsorpsi (3) dengan nilai 99.77 % yaitu, pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 12 % NaOH. Selanjutnya selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.1175 %.

Sedangkan antara variasi adsorpsi (2) dan (4) atau antara biosorben sekam padi hasil delignifikasi 8 % NaOH dan 12 % NaOH dengan konsentrasi awal adsorbat 30 ppm, yang memiliki persen penyisihan paling besar adalah variasi adsorpsi (2) dengan nilai 99.7933 % yaitu, pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 8 % NaOH. Namun selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.0166 %.

Berdasarkan penjelasan di atas dapat diartikan bahwa antara konsentrasi NaOH 8 % dan 12 % dalam proses delignifikasi tidak menyebabkan perbedaan % penyisihan yang signifikan. Penambahan konsentrasi NaOH menjadi 12 % tidak memberikan dampak yang terlalu besar terhadap kemampuan adsorpsi biosorben. Sehingga dengan konsentrasi NaOH 8 % akan memberikan proses yang lebih efisien karena penggunaan bahan kimia NaOH bisa dikurangi tetapi biosorben sekam padi yang dihasilkan tetap memiliki kemampuan adsorpsi *methylene blue* yang besar.

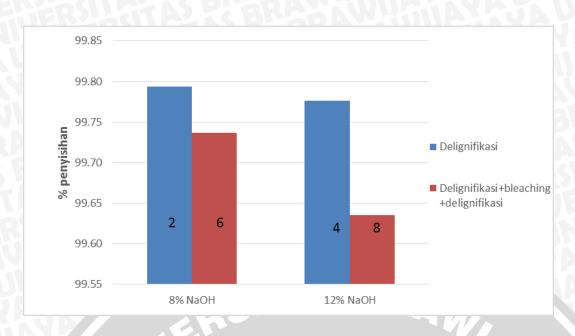
4.5 Pengaruh Penambahan Proses Bleaching Terhadap Kapasitas Adsorpsi Biosorben.

Grafik di bawah ini menunjukkan pengaruh perbedaan proses pembuatan biosorben terhadap kemampuan adsorpsi biosorben sekam padi dalam mengadsorpsi zat warna methylene blue.



Gambar 4.10 Grafik pengaruh proses pembutan biosorben terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi methylene blue 20 ppm.

Dari grafik di atas dapat diketahui bahwa % penyisihan dari methylenen blue 20 ppm yang paling besar antara variasi adsorpsi (1) dan (5) atau biosorben sekam padi hasil delignifikasi 8 % NaOH dan hasil delignifikasi + bleaching + delignifikasi 8 % NaOH adalah persen penyisihan dari variasi adsorpsi (1) dengan nilai 99.6525 % yaitu, pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 8 % NaOH. Tetapi selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.09 %. Kemudian antara variasi adsorpsi (3) dan (7) atau biosorben sekam padi hasil delignifikasi 12 % NaOH dan hasil delignifikasi + bleaching + delignifikasi 12 % NaOH, yang memiliki persen penyisihan paling besar adalah variasi adsorpsi (2) dengan nilai 99,77 % yaitu, pada biosorben dengan perlakuan delignifikasi 12 % NaOH. Dan selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.1125 %.



Gambar 4.11 Grafik pengaruh proses pembuatan biosorben terhadap kemampuan biosorben dalam mengadsorpsi *methylene blue* 30 ppm.

Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa % penyisihan dari *methylenen blue* 30 ppm yang paling besar antara variasi adsorpsi (2) dan (6) atau biosorben sekam padi hasil delignifikasi 8 % NaOH dan hasil delignifikasi + bleaching + delignifikasi 8 % NaOH adalah persen penyisihan dari variasi adsorpsi (2) dengan nilai 99.7933 % yaitu, pada biosorben hasil delignifikasi 8 % NaOH. Tetapi selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.0566 %. Kemudian antara variasi adsorpsi (4) dan (8) atau biosorben sekam padi hasil delignifikasi 12 % NaOH dan hasil delignifikasi + bleaching + delignifikasi 12 % NaOH, yang memiliki persen penyisihan paling besar adalah variasi adsorpsi (4) dengan nilai 99,7767 % yaitu, pada biosorben hasil delignifikasi 12 % NaOH. Dan selisih % penyisihan keduanya hanya sekitar 0.1417 %.

Penambahan proses *bleaching* diharapkan akan meningkatkan kemampuan adsorpsi biosorben karena kaporit yang digunakan sebagai agen *bleaching* merupakan salah satu pengoksidasi kuat yang berfungsi untuk melepas sisa lignin yang masih tersisa pada biosorben. Ketika dilarutkan dalam air, kaporit akan membentuk asam hipoklorit (HOCl) dengan nilai potensial redoks (E°) sebesar 1.5 mV (Robbs *et.al.* 1995). Dan dengan penambahan proses delignifikasi dengan NaOH yang kedua diharapkan dapat melarutkan lignin yang telah terlepas melalui proses *bleaching*, karena lignin mudah terlarut pada larutan NaOH atau basa kuat (Safrianti *et.al.*, 2012). Namun dari grafik hasil percobaan diatas dapat diketahui bahwa dengan penambahan proses *bleaching* dan delignifikasi yang kedua kemampuan adsorpsi biosorben tidak meningkat bahkan menurun. Penurunan

kemampuan adsorpsi biosorben bisa disebabkan 2 faktor yaitu, penggunaan kaporit dalam proses bleaching bukan hanya terjadi degradasi lignin tetapi selulosa yang merupakan komponen utama biosorben juga ikut terdegradasi, sehingga merusak struktur dan pori-pori permukaan biosorben yang telah terbentuk setelah proses delignifikasi pertama. Kaporit adalah salah satu bahan kimia pemutih yang dapat menghancurkan senyawa warna tertentu dari lignin dan telah digunakan dalam pemakaian terbatas untuk pemutihan pulp dengan rendemen tinggi. Namun senyawa ini kurang selektif terhadap lignin sehingga selulosa juga ikut diserang hingga tingkat tertentu (Bajpai, 2015). Selain itu, dengan pengulangan proses delignifikasi setelah proses bleaching maka kemungkinan terjadi reaksi antara natrium dari larutan NaOH dengan silika yang terkadung pada sekam padi. Sekam padi mengandung silika yang tinggi yaitu sekitar 86,90- 97,30 %. Pemasakan pada suhu tinggi mengakibatkan NaOH terdisosiasi sempurna membentuk ion Na⁺ dan ion OH. Elektronegativitas atom O yang tinggi pada SiO₂ menyebabkan Si lebih elektropositif dan terbentuk intermediet [SiO₂OH] yang tidak stabil dan akan terjadi dehidrogenasi. Ion OHyang kedua akan berikatan dengan hidrogen membentuk molekul air dan dua ion Na⁺ akan menyeimbangkan muatan negatif ion SiO₃² sehingga terbentuk natrium silikat. Dibawah ini adalah reaksi pembentukan natrium silikat (Trivana, 2015).

$$SiO_{2(s)} + 2 NaOH_{(l)} \longrightarrow Na_2SiO_{3(s)} + H_2O$$

Senyawa natrium silikat yang terbentuk akan terdekomposisi pada permukaan biosorben dan menutupi pori-porinya. Penyumbatan pada pori-pori permukaan biosorben maka akan mengurangi *methylene blue* yang dapat teradsorpsi.

Berdasarkan uraian di atas dapat diketahui bahwa pada semua variasi konsentrasi NaOH dan methylene blue yang sama, biosorben yang hanya melalui proses delignifikasi memiliki % penyisihan yang lebih besar dibandingkan biosorben yang melalui proses delignifikasi + bleaching + delignifikasi. Ini berarti bahwa tanpa melalui proses bleaching dan hanya melewati satu kali proses delignifikasi, biosorben sekam padi sudah mampu mengadsorpsi methylene blue dan memilki kemampuan yang besar.

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan di atas, dapat diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut :

- a. Biosorben memiliki kapasitas adsorpsi yang besar yaitu dengan % penyisihan lebih dari 99.5 %, sehingga memiliki potensi sebagai biosorben tetapi belum diketahui kelayakan secara ekonomis apabila diaplikasikan pada limbah cair.
- b. Biosorben yang memiliki kemampuan adsorpsi paling besar adalah biosorben dengan perlakuan delignifikasi menggunakan larutan NaOH 8% pada konsentrasi *methylene blue* 30 ppm dengan nilai % penyisihan sebesar 99.7933 %.
- c. Dengan penambahan proses bleaching dan delignifikasi tidak meningkatkan kemampuan biosorben sekam padi dalam mengadsorpsi *methylene blue*.

5.2. Saran

Pada penelitian kali ini, penulis memberi beberapa saran untuk penelitian selanjutnya antara lain yaitu:

- a. Tidak perlu penambahan proses bleaching pada pembuatan biosorben.
- b. Perlu dilakukan karakterisasi biosorben yang lebih mendalam dan perlu dicoba untuk mengetahui kapasitas adsorpsi biosorben pada konsentrasi *methylene blue* yang lebih besar.
- c. Perlu dilakukan uji kelayakan biosorben secara ekonomis dalam mengadsorpsi senyawa senyawa dalam limbah cair.

DAFTAR PUSTAKA

- Aliyah, N.A.B. 2012. Adsorption of Lead Using Rice Husk. Tesis tidak dipublikasikan. . Pahang: Bachelor of Chemical Engineering Faculty of Chemical Engineering Universiti Malaysia Pahang..
- Dargo, Hayelom., Nigus Gabbiye., & Adhena Ayalew. 2014. Removal of Methylene Blue Dye from Textile Wastewater using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. Department of Applied Chemistry, University of Gondar, Gondar, Ethiopia. Department of Chemical Engineering, Bahir Dar University, Bahir Dar, Ethiopia. Department of Chemistry, Jigjiga University, Jigjiga, Ethiopia International Journal of Innovation and Scientific Research. IX (2): 317-325. ISSN 2351-8014
- Geankoplis, Criestie J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations*. University of Minnesota: Prentice Hall International, Inc.
- Gunam, I. B. W., Wartini, N. M., Anggreni, A. A. M. D., & Suparyana, P. M. 2011. Delignifikasi Ampas Tebu dengan Larutan Natrium Hidroksida sebelum Proses Sakaraifikasi secara Enzimatis menggunakan Enzim Selulase Kasar dari Aspergillus Niger Fnu 6018. 34(LIPI):24–32.
- Gunam, I.B.W., Ketut Buda., & I Made Y. S. G. 2010. Effect of Delignification with NaOH Solution and Rice Straw Substrate Concentration on Production of Cellulase Enzyme from Aspergillus Niger Nrrl A-Ii, 264. Denpasar: Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Udayana. Jurnal Biologi XIV (1): 55 61. ISSN: 1410 5292.
- Gurses A., Hassani A., Kıransan M., Acıslı O., & Karaca S. 2014. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using by Untreated Lignite as Potential Low-Cost Adsorbent: Kinetic, Thermodynamic and Equilibrium Approach, Journal of Water Process Engineering. (2):10–21
- Harmsen, P.F.H., W.J.J. Huijgen., L.M. Bermúdez López., & R.R.C. Bakker. 2010. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Wageningen University & Research centre - Food & Biobased Research (WUR-FBR, NL). Energy Research Centre of the Netherlands (ECN, NL). Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT, ES).
- Heradewi. 2007. Isolasi Lignin dari Lindi Hitam Proses Pemasakan Organosolv Serat Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). Skripsi Tidak Dipublikasikan. Bogor: IPB.
- Kermani, M., H. Pourmoghaddas., B. Bina., & Z. Khazaei. 2006. *Removal of Phenol from Aqueous Solution by Rice Husk Ash and Activated Carbon*. Departement of Biostatistics and Departement of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.. Pakistan Journal of Biological Sciences. IX (10): 1905-1910.
- Krik-Othmer. 1989. Encyclopedia of Chemical Technology 4th Edition. Watcher. (4).

- Laksono, Endang Widjajanti. 2002. *Analisis Daya Adsorpsi Suatu Adsorben*. Makalah disajikan dalam rangka kegiatan PPM Pendidikan Kimia FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta: 26 Oktober 2002.
- Ma'rifat., Didik Krisdiyanto., Khamidinal &Irwan Nugraha. 2014. Syhthesis of Zeolite from Charcoal Bottom Ash and It's Application As Adsorbentfor Mercury (II). Yogyakarta: Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Kalijaga. IX (1):80-81.
- McCabe, Warren L., Julia C. Smith., & Peter Harriot. 1993. Unit Operations of Chemical Engineering. 5th Edition. Singapore: McGraw-Hill, Inc.
- Melčáková, Iva & Hedviga Horváthová. 2010. Study of Biomass of Reynoutria Japonica as a Novel Biosorbent for Removal of Metals from Aqueous Solutions, Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, Technical University of Ostrava, & Department of Non-ferrous Metals and Waste Treatment, Faculty of Metallurgy, The Technical University of Košice. GeoScience Engineering LVI(1):55-70.
- Miclescu, Adriana., & L. Wiklund. 2010. *Methylene Blue, an Old Drug with New Indications*. Department of Surgical Sciences/Anesthesiology and Intensive Care Medicine, Uppsala University Hospital. Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensive. XVII (1): 35-41.
- Noor, Syuhadah S., & Rohasliney H., 2012. *Rice Husk as Biosorbent: A Review*. Kelantan: School of Health Sciences, Universiti Sains Malaysia. Health and the Environment Journal. III (1).
- Octavia, Silvi., Tatang H. Soerawidjaja., Ronny Purwadi., & I.D.G. Arsa Putrawan. 2011. Review:Pengolahan Awal Lignoselulosa Menggunakan Amoniak Untuk Meningkatkan Perolehan Gula Fermentasi. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan". Pengembangan Teknologi Kimia untuk Pengolahan Sumber Daya Alam Indonesia di Yogyakarta 22 Februari 2011. Bandung: Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung, Padang: Jurusan Teknik Kimia., Universitas Bung Hatta. ISSN 1693 4393
- Patnaik, P. 2002. *Handbook of Inorganic Chemical*. New York: McGraw-Hill Companies, Inc. ISBN 0-07-049439-8.
- Putera, Rizky D. H. 2012. Ekstraksi Serat Selulosa dari Tanaman Enceng Gondok (Eichornia Crassipes) dengan Variasi Pelarut. Skripsi tidak dipublikasikan. Depok: Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- Rahmayani, Vina. 2013. *Uji Pendahuluan Kapasitas Abu Sekam Padi dalam Mengadsorpsi Timbal dan Kadmium*. Skripsi tidak dipublikasikan. Medan: Program Studi Sarjana Farmasi Fakultas Farmasi Universitas Sumatera Utara.
- Reynolds, Tom D., & Richards Paul A. 1996. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. 2nd Edition. Boston: PWS Publising Company, International Thomson Publising Inc.

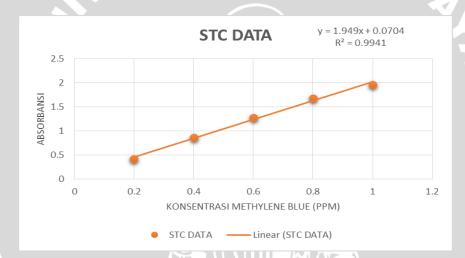
- Roobs, P. G., Bartz, J. A. & Sargent, S. A. 1995. Oxidation-Reduction Potential of Chlorine Solutions and Their Toxiciy to Erwinia Carotovora subsp. Carotovora and Geotricum Candidum. University of Florida. 79 (2): 158-162.
- Ruthven, See. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John wiley. Hal.124.
- Safrianti, I., Wahyuni, N., & Zaharah, T. A. 2012. Adsorpsi Timbal (II) oleh Selulosa Limbah Jerami Padi Teraktivasi Asam Nitrat: Pengaruh pH dan Waktu Kontak. JKK I (1): 1–7. (ISSN 2303-1077)
- Satria, Miko. 2011. Uji Adsorpsi Isothermal Hydrogen Pada Karbon Aktif dari Bahan Lokal Indonesia dalam Bentuk Granular dan Nano Partikel. Tesis tidak dipublikasikan. Depok: Program Magister Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Sawyer, Clair N., et.al. 2003. Chemistry for Environmental Engineering and Science 5th Edition. New York: McGraw Hill.
- Sen, S., & Demirer G.N. 2003. Anaerobic Treatment of Synthetic Textile Wastewater Containing a Reactiv Azo Dye. Journal of Environmental Engineering (ASCE). Hlm. 129 & 595-601.
- Setiaka, Juniawan., Ita Ulfin., & Nurul Widiastuti. 2011. Adsorpsi Ion Logam Cu(Ii) dalam Larutan pada Abu Dasar Batubara Menggunakan Metode Kolom. Skripsi tidak dipublikasikan. Surabaya: Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Singh, A. & Bishnoi, N. R. 2012. Enzymatic Hydrolysis Optimization of Microwave Alkali Pretreated Wheat Straw. Bioresource Technology. (108): 95-101.
- Sixta, H., 2006. Handbook of Pulp. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Hlm 21-22, 609-611, 634, 850, 880, 1126, & 1228.
- Sundstorm, Donald W., & Herbert E. Klei. 1979. USA: Waste Water Treatment. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 07632.
- Suryati. 2008. Pembuatan Selulosa Asetat dari Limbah Serbuk Gergaji Kayu dan Identifikasinya. Tesis tidak dipublikasikan. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Trivana, Linda., Sri Sugiarti & Eti Rohaeti. 2015. Sintesis dan Karakterisasi Natrium Silikat (Na2SiO3) dari Sekam Padi. Manado: Balai Penelitian Tanaman Palma, Bogor: Institut Pertanian Bogor. Jurnal Sains dan Teknologi Lingkungan. VII (2): 66-75. ISSN: 2085-1227.
- Welasih, Tjatoer. 2006. Penentuan Koefisien Perpindahan Massa Liquid Solid Dalam Kolom Packed Bed Dengan Metode Adsorpsi. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri UPN "Veteran" Jatim. Jurnal Teknik Kimia I (1):15-20.

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. DATA HASIL PENELITIAN

A. Kurva Kalibrasi Methylene Blue

Konsentrasi Methylene Blue	Absorbansi
0.2	0.421
0.4	0.859
0.6	1.281
0.8	1.677
1	1.961



B. Data Hasil Adsorpsi

No	Perlakuan Biosorben	Konsentrasi Awal <i>M. Blue</i>	Konsentrasi Akhir M.
43	Delig. 8% NaOH	20 ppm	<i>Blue</i> 0.0695 ppm
1		• •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
2	Delig. 8% NaOH	30 ppm	0.0620 ppm
3	Delig. 12% NaOH	20 ppm	0.0460 ppm
4	Delig. 12% NaOH	30 ppm	0.0670 ppm
5	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH	20 ppm	0.0875 ppm
6	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH	30 ppm	0.0790 ppm
7	Delig. 12% NaOH + bleaching + Delig. 12% NaOH	20 ppm	0.0705 ppm
8	Delig. 12% NaOH + bleaching + Delig. 12% NaOH	30 ppm	0.1095 ppm

No	Sampel	C2 (ppm)	ab	S	%	T	% PENYISIHAN
1	Delig. 8% NaOH tanpa bleaching, meth. Blue 20 ppm	0.0730 0.06	660 0.149	0.136	70.94	73.16	99.6525
2	Delig. 8% NaOH tanpa bleaching, meth. Blue 30 ppm	0.0660 0.05	580 0.134	0.119	73.4	75.95	99.7933
3	Delig. 12% NaOH tanpa bleaching, meth. Blue 20 ppm	0.0470 0.04	0.097	0.092	79.99	80.85	99.7700
4	Delig. 12% NaOH tanpa bleaching, meth. Blue 30 ppm	0.0700 0.06	540 0.144	0.131	71.76	73.94	99.7767
5	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH, meth. Blue 20 ppm	0.0880 0.08	0.180	0.179	66.08	66.23	99.5625
6	Delig. 8% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH, meth. blue 30 ppm	0.0790 0.07	790 0.162	0.163	68.89	68.78	99.7367
7	Delig. 12% NaOH + bleaching + Delig. 12% NaOH, meth. Blue 20 ppm	0.0710 0.07	700 0.146	0.144	71.42	71.8	99.6475
8	Delig. 12% NaOH + bleaching + Delig. 8% NaOH, meth. Blue 30 ppm	0.1090 0.11	00 0.224	0.225	59.74	59.56	99.6350

SRAWIJAYA SRAWIJAYA

LAMPIRAN 2. CONTOH PERHITUNGAN DATA

A. Perhitungan jumlah NaOH yang dibutuhkan untuk delignifikasi

Untuk membuat larutan NaOH 8% dengan volume 1000 mL dibutuhkan:

Massa NaOH =
$$8 \% \text{ g/mL x } 1000 \text{ mL}$$

= 80 g

Untuk membuat larutan NaOH 12 % dengan volume 1000 mL dibutuhkan:

Massa NaOH =
$$12 \% \text{ g/mL x } 1000 \text{ mL}$$

= 120 g

B. Perhitungan jumlah kaporit yang dibutuhkan untuk bleaching

Untuk membuat larutan kaporit 1000 ppm dengan volume 1000 mL dibutuhkan:

C. Perhitungan pembuatan larutan Methylene Blue dari larutan induk 300 ppm

1. Membuat larutan Methylene Blue 20 ppm volume 100 mL

20 ppm x 100 mL = 300 ppm x a

$$a = 6.67 \text{ mL}$$

2. Membuat larutan Methylene Blue 30 ppm volume 100 mL

30 ppm x 100 mL = 300 ppm x b
$$b = 10 \text{ mL}$$

D. Perhitungan persen penyisihan dari data hasil adsorpsi

% penyisihan = (konsentrasi awal – konsentrasi akhir)_{methylene blue} x 100 Konsentrasi awal_{methylene blue}

E. Perhitungan persen yield biosorben

LAMPIRAN 3. HASIL PENGOLAHAN DATA

A. Data perhitungan % penyisihan

No	Sampel	% Penyisihan
1	Delig. 8 %NaOH, 20 ppm M. Blue	99.6525
2	Delig. 8 %NaOH, 30 ppm M. Blue	99,7933
3	Delig. 12 %NaOH, 20 ppm M. Blue	99,7700
4	Delig. 12 %NaOH, 30 ppm M.Blue	99,7767
5	Delig. 8 %NaOH + Bleaching + Delig. 8% NaOH, 20 ppm <i>M. Blue</i>	99,5625
6	Delig. 8 % NaOH + Bleaching + Delig. 8% NaOH, 30 ppm <i>M. Blue</i>	99.7367
7	Delig. 12 %NaOH + Bleaching + Delig. 12% NaOH, 20 ppm M. <i>Blue</i>	99,6475
8	Delig. 12 %NaOH + Bleaching + Delig. 12% NaOH, 30 ppm <i>M. Blue</i>	99.6350

LAMPIRAN 4. DOKUMENTASI PENELITIAN

1. Pemanasan menggunakan panci presto



2. Hasil delignifikasi



3. Setelah mengalami pembilasan dengan akuades





4. Proses penyaringan menggunakan vakum jet ejector



5. Pengeringan dengan oven





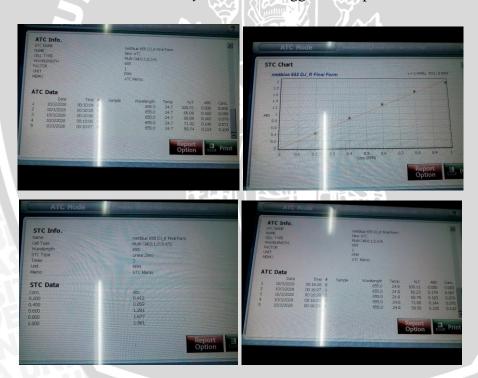
6. Proses bleaching







Analisa konsentrasi akhir methylene blue menggunakan spektrofotometer Uv-vis









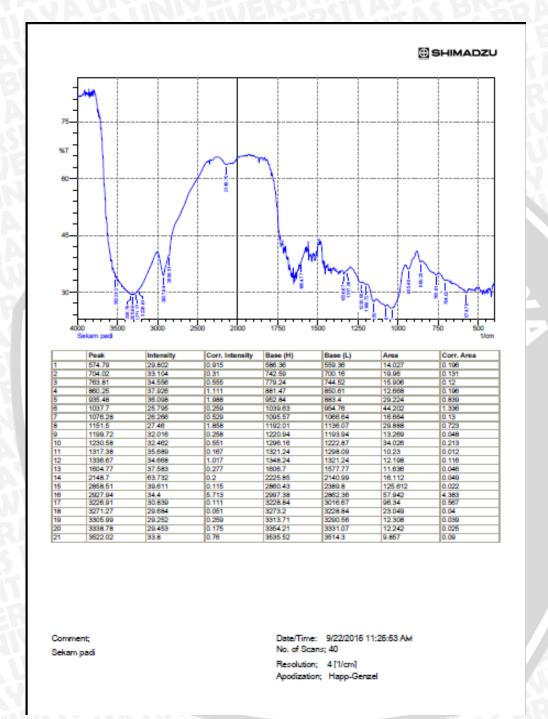


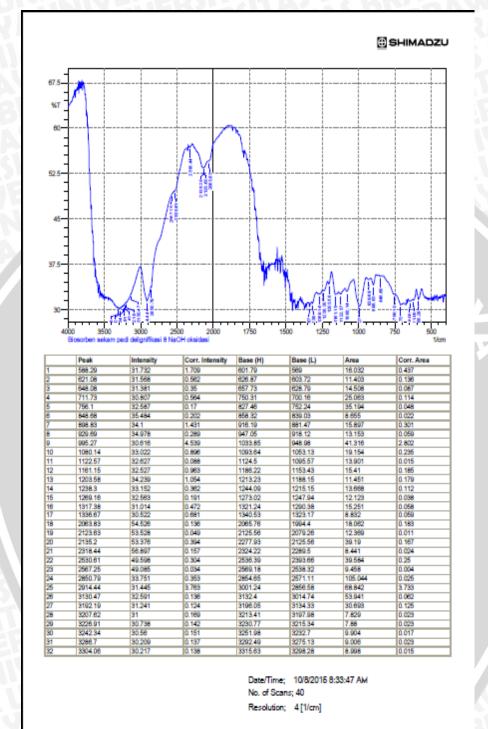


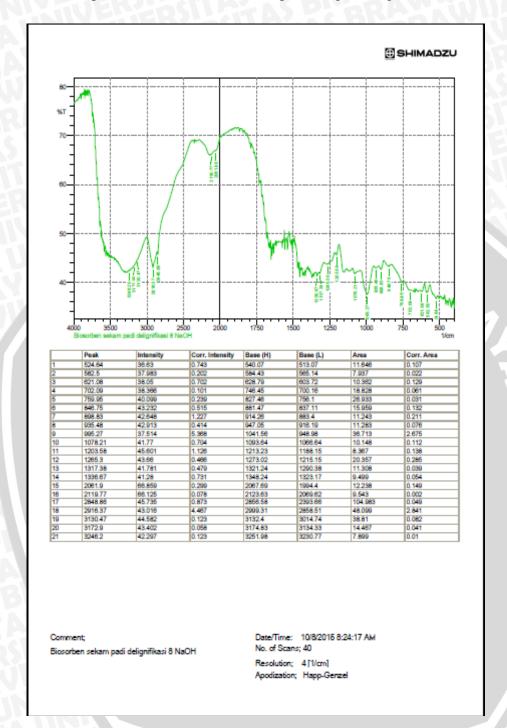
BRAWIJAYA

LAMPIRAN 5. HASIL SPEKTRUM IR SEKAM PADI DAN BIOSORBEN

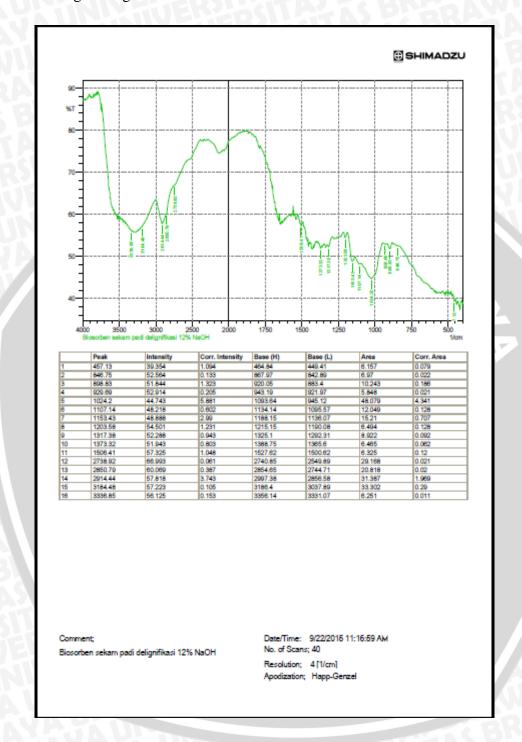
1. Hasil spectrum IR sekam padi sebelum delignifikasi







4. Hasil spectrum IR biosorben sekam padi dengan delignifikasi 12% NaOH + bleaching + delignifikasi 12% NaOH



RIWAYAT HIDUP



Faridatul Hasanah, dilahirkan di Blitar pada tanggal 11 Februari 1993, anak kedua dari dua bersaudara dari keluarga Bapak Ahmad Daroini dan Ibu Mudianah. Pendidikan dasar ditempuh penulis di SDN Kalipang 01 kec. Sutojayan kab. Blitar pada tahun 1999 sampai tahun 2005. Penulis melanjutkan pendidikan menengah pada tahun 2005 di MTsN Tambakberas Jombang dan lulus pada tahun 2008.

Pada tahun 2008 pula penulis melanjutkan pendidikan di MAN Tlogo Blitar dan menyelesaikannya pada tahun 2011. Pada tahun yang sama penulis diterima di Program Sarjana Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya Malang melalui jalur SNMPTN (Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri).

Pada tahun 2015 penulis melaksanakan Praktek Kerja Lapang selama satu bulan di industri bioetanol PT Energi Agro Nusantara, Mojokerto Jawa Timur. Sebagai salah satu syarat memperoleh gelar sarjanan teknik, penulis melakukan kegiatan penelitian dengan judul "Pembuatan Biosorben Sekam Padi untuk Adsorpsi Methylene Blue pada Limbah Cair", di bawah bimbingan Bapak Ir. Bambang Ismuyanto, MS dan Ibu Prof. Dr. Ir. Chandrawati Cahyani, MS.

RIWAYAT HIDUP



Maratus Sholihah, dilahirkan di Blitar pada tanggal 27 Agustus 1993, anak kedua dari empat bersaudara dari keluarga Bapak Muhammad Hasanudin dan Ibu Nasihatin. Pendidikan dasar ditempuh penulis di MI Darul Huda Bebekan Doko pada tahun 1999 sampai tahun 2005. Penulis melanjutkan pendidikan menengah pada tahun 2005 di MTs Sunan Ampel Brintik Doko dan lulus pada tahun 2008.

Pada tahun 2008 pula penulis melanjutkan pendidikan di MA Ma'arif NU Kota Blitar dan menyelesaikannya pada tahun 2011. Pada tahun yang sama penulis diterima di Program Sarjana Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya Malang melalui jalur SNMPTN (Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri).

Pada tahun 2015 penulis melaksanakan Praktek Kerja Lapang selama satu bulan di industri bioetanol PT Energi Agro Nusantara, Mojokerto Jawa Timur. Sebagai salah satu syarat memperoleh gelar sarjanan teknik, penulis melakukan kegiatan penelitian dengan judul "Pembuatan Biosorben Sekam Padi untuk Adsorpsi Methylene Blue pada Limbah Cair", di bawah bimbingan Bapak Ir. Bambang Ismuyanto, MS dan Ibu Prof. Dr. Ir. Chandrawati Cahyani, MS.