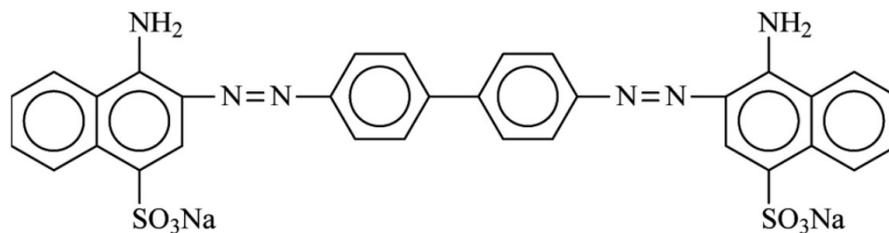


BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zat Warna Congo Red

Untuk mewarnai produk dari berbagai macam industri, terutama industri tekstil dan makanan digunakan zat warna. Hal ini mengakibatkan industri tekstil dan makanan banyak menghasilkan limbah berwarna dalam jumlah yang besar, karena pada proses pewarnaan dan pencucian, pewarna tidak melekat pada serat atau makanan. Lepasnya air limbah berwarna ini di perairan menyebabkan masalah bagi kesehatan dan lingkungan (Zhu *et al.*, 2011). Zat warna bersifat beracun, mutagenik, karsinogenik dan dapat menyebabkan penyakit kulit seperti iritasi kulit dan dermatitis. Selain itu, zat warna sangat sulit untuk didegradasi karena memiliki struktur molekul aromatik yang kompleks (Taylor *et al.*, 2013).



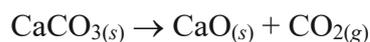
Gambar 1. Struktur zat warna *congo red*

Apabila dilihat dari strukturnya, *congo red* (Gambar 1) terdiri atas pewarna diazo anionik dengan dua gugus azo, yang mana bagi kebanyakan organisme bersifat beracun dan dapat dimetabolisme menjadi benzidine yang karsinogenik bagi manusia. Karena sifatnya yang karsinogenik, *Congo red* banyak dilarang di berbagai negara. *Congo red* sebagai pewarna sintetis sulit untuk terurai karena memiliki struktur aromatik yang kompleks, dimana menyebabkannya memiliki stabilitas fisikokimia, termal dan optik. Pada perairan, zat warna ini tidak diinginkan dan pada konsentrasi yang sangat rendah masih dapat terlihat di dalam air. Selain itu, sebagai pewarna azo sintetis, *congo red* mengandung senyawa amina yang beracun, sehingga sangat berbahaya bagi lingkungan (Taylor *et al.*, 2013). *Congo red* memiliki sifat adsorpsi yang kuat ke dalam zat padat dan memiliki absorbansi maksimum pada panjang gelombang 500 nm dan bersifat asam (Ghribi

et al., 2014). Zat warna *congo red* memiliki rentang pH 3,0 (biru) sampai 6,2 (merah) (Sofiana, 2011).

2.2 Kalsium Oksida (CaO)

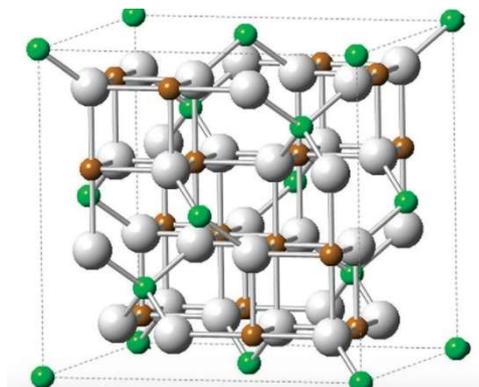
Nanopartikel kalsium oksida (CaO) memiliki struktur dengan luas permukaan yang tinggi dibandingkan dengan berbagai nanopartikel lainnya (Khoo and Esmacili, 2018). Kalsium oksida memiliki keuntungan dengan biaya yang rendah, bahan yang aman bagi manusia dan berfungsi sebagai adsorben yang efektif. Kalsium oksida dapat dibuat melalui kalsinasi kalsium karbonat (CaCO₃). Reaksi ini merupakan reaksi endotermik, dimana entalpi pembentukannya positif yang berarti membutuhkan energi untuk mengubah CaCO₃ menjadi CaO. Pembentukan kalsium oksida dapat terjadi sebagai akibat dari fungsi temperatur pada penurunan material reaksi dekomposisi kalsium karbonat menjadi kalsium oksida sesuai reaksi (Haryono dkk, 2018),



Suhu sekitar 700°C kalsium oksida mulai terbentuk. Setelah melewati suhu 700°C, peningkatan konversi kalsium karbonat menjadi kalsium oksida akan berlangsung secara signifikan, lalu sekitar suhu 850°C akan terjadi kondisi kesetimbangan. Pada akhir reaksi berat materi mengalami penurunan yang disebabkan gas karbon dioksida dilepaskan, yang mana merupakan hail dari produk sampingan. Penurunan berat materi ini menandakan pembentukan kalsium oksida dari hasil dekomposisi termal kalsium karbonat (Haryono dkk, 2018). CaO sebagai adsorben merupakan material yang menjanjikan karena memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi apabila dibandingkan dengan material komersial lainnya seperti MnO₂ komersial. CaO telah digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi zat warna *congo red* pada penelitian yang dilakukan oleh Taylor *et al.*, (2013). Penelitian yang dilakukan oleh Taylor *et al.*, (2013) menggunakan CaO komersial. Didapatkan bahwa, CaO komersial memiliki kapasitas sebesar 238,66 mg/g dalam mengadsorpsi zat warna *congo red*, dan ketika CaO dibandingkan dengan nano partikel oksida logam lainnya seperti MnO₂ yang memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 7 mg/g dan TiO₂ dengan kapasitas adsorpsi sebesar 2,42 mg/g, terlihat CaO memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar.

2.3 Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit (Fe_3O_4) membantu menghilangkan limbah dari larutan cair. Magnetit dapat menghilangkan ion limbah beracun dari air karena sifat magnetiknya, stabilitas kimia yang tinggi, sintesis yang mudah, dan kemampuan daur ulang yang sangat baik. Fe_3O_4 (ferrite) adalah bahan nanopartikel magnetit. Material Fe_3O_4 memiliki sifat fisik warna hitam, biasanya terdapat dalam bentuk partikel besar dan kecil. Senyawa ini memiliki rumus umum $\alpha(\beta)_2\text{O}_4$ dari keluarga spinel dan merupakan ion logam dengan bilangan oksidasi +2 (Fe, Mg, Ni, Zn, dll), di mana ion Fe^{3+} dibagi menjadi dua bentuk spesifik. dalam struktur kristal. . Susunan ini memungkinkan elektron untuk bergerak di antara ion yang berbeda (Saragi dkk, 2018).



Gambar 2. Struktur kristal Fe_3O_4 (Gawande *et al.*, 2013)

Berdasarkan Gambar 2, Fe_3O_4 yang tersusun atas ion Fe^{3+} , Fe^{2+} dan ion oksida serta mempunyai struktur kubik spinel (Gawande *et al.*, 2013). Sifat optik Fe_3O_4 tergantung dari ukuran partikel pada magnetit dan memiliki energi-gap semikonduktor sebesar 0-3 eV (Saragi dkk, 2018). Magnetit bersifat superparamagnetit, sifat ini berada pada bahan magnetik dengan ukuran partikel nano. Superparamagnetik sendiri ialah material yang menyerupai paramagnetik, tetapi juga memiliki sifat material feromagnetik. Bahan superparamagnetik akan menunjukkan sifat magnetik ketika diberi medan magnet luar. Magnetit telah digunakan untuk mengadsorpsi zat warna *congo red* dalam air.

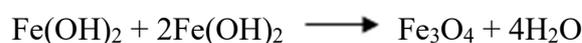
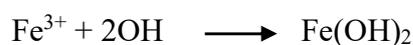
Jiang *et al.*, (2021) menggunakan Fe_3O_4 yang digabungkan dengan grafine oksida dan didapatkan komposit grafine oksida magnetik (MGO) untuk

mengadsorpsi zat warna *congo red*, dimana kondisi optimum adsorpsi terjadi pada pH 7 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 769,2 mg/g dan dapat ditarik oleh magnet eksternal setelah proses adsorpsi selesai. MGO memiliki sifat magnetik yang lemah, disebabkan oleh komponen dari grafine oksida yang dimodifikasi di dalam komposit MGO bersifat non-magnetik. Kemampuan regenerasi MGO untuk adsorpsi *congo red* tidak ideal. Chatterjee *et al.*, (2020) menggunakan Fe₃O₄ yang difungsikan dengan asam 1,2,4,5-Benzentetrakarbosilik (BTCA)/ Fe₃O₄@BTCA untuk mengadsorpsi zat warna *congo red*, dimana memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 630 mg/g.

2.4 Metode Kopresipitasi

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mensintesis komposit, seperti metode hidrotermal, *combustion method*, metode sol gel dan metode kopresipitasi. Struktur kristal serta sifat magnetik material dapat dioptimalkan ketika menggunakan metode kopresipitasi, dengan kontrol parameter seperti pH, suhu, kecepatan pengadukan, waktu sintesis dan konsentrasi presipitan. Metode kopresipitasi menjadi salah satu metode yang menjanjikan dari berbagai metode tersebut, dikarenakan prosedurnya relatif sederhana, menghasilkan ukuran partikel yang relatif kecil, dan dapat dilakukan pada suhu kamar (Muflihatun dkk, 2015).

Metode kopresipitasi dalam mensintesis magnetit dipengaruhi oleh reduksi besi (III) oksihidroksida dan besi (II) hidroksida serta pengendapan. Kondisi keasaman serta perbandingan mol Fe³⁺/Fe²⁺ yang digunakan berpengaruh pada proses pengendapan (Rahmayanti, 2020). Permana dkk (2017) dalam penelitiannya menjelaskan ukuran rata-rata butiran nanopartikel Fe₃O₄ yang disintesis menggunakan metode kopresipitasi pada pH 10 dan suhu kamar berukuran 9,6 ± 1,06 nm. Morfologi yang dihasilkan dengan metode kopresiptasi berbentuk bulat. pH larutan menjadi faktor penting dalam pembentukan partikel Fe₃O₄ dan membuat media basa yang sesuai untuk menghasilkan nanopartikel Fe₃O₄ dengan ukuran dan morfologi tertentu. Tahapan pembentukan nanopartikel Fe₃O₄ berlangsung dengan persamaan kimia sebagai berikut:



2.5 Adsorpsi

Metode yang paling populer dan efektif untuk menangani kontaminasi logam berat merupakan metode adsorpsi. Hal ini karena proses adsorpsi menawarkan fleksibilitas dalam desain dan operasi (Sumiyati dan Samudro, 2010). Adsorpsi adalah proses agregasi zat terlarut dalam larutan oleh suatu adsorben, dimana bahan masuk dan terakumulasi dalam bahan penyerap. Adsorpsi meliputi apa yang disebut adsorben dan adsorbat. Adsorben adalah zat penyerap dan adsorbat adalah zat yang diserap. Bahan yang biasa digunakan sebagai adsorben adalah yang memiliki pori-pori sehingga proses adsorpsi terjadi pada lokasi tertentu di dalam pori atau partikel. Pemisahan dapat terjadi karena beberapa molekul menempel lebih erat ke permukaan daripada yang lain karena perbedaan berat molekul atau polaritas (Sudarmawan et al., 2020).

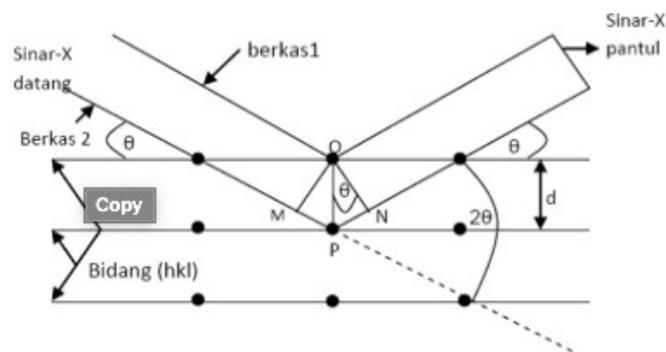
Adsorpsi secara umum dibagi menjadi dua jenis: chemisorption dan physisorption. Penyerapan kimia terjadi melalui kekuatan kimia dan diikuti oleh reaksi kimia. Penyerapan kimia menghasilkan pembentukan ikatan kimia diikuti oleh reaksi kimia. Dengan demikian, penyerapan kimia menghasilkan produk reaksi dalam bentuk senyawa baru. Ikatan kimia yang terjadi dalam chemisorption mengikat molekul gas atau cair ke permukaan padat begitu kuat sehingga pelepasan kembali molekul yang terikat adsorben sangat kecil. Fisisorpsi terjadi karena kekuatan fisik. Molekul yang teradsorpsi secara fisik tidak terikat erat ke permukaan dan biasanya mengalami proses pembalikan yang cepat dan mudah digantikan oleh molekul lain. Adsorpsi fisika mengikat ion yang teradsorpsi dengan ikatan kimia, tetapi ikatan ini mudah putus dan terjadi pertukaran ion. Namun, banyak kasus adsorpsi melibatkan tidak hanya satu jenis adsorpsi, tetapi dua (Masruhin dkk, 2018).

2.6 X-ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD digunakan untuk mengidentifikasi bahan kristal, seperti menggunakan radiasi elektromagnetik sinar-X untuk mengidentifikasi struktur kristal (kualitatif) dan fase (kuantitatif) suatu bahan. Selain itu, XRD juga digunakan untuk memeriksa detail lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal, orientasi kristal, dan cacat. Struktur kristal ditentukan dengan menggunakan

metode difraksi. Difraksi adalah metode eksperimental hamburan elastis yang memungkinkan proses perubahan energi diabaikan dalam proses hamburan. Informasi yang diperoleh dari metode difraksi ini berupa data koordinat atom-atom dalam kristal, yang mendasari sifat-sifat dan sifat-sifat umum material (Hakim dkk, 2019).

Prinsip dasar XRD adalah membelokkan cahaya melalui celah kristal. Difraksi cahaya melalui kisi kristal ini terjadi bila difraksi terjadi dari radius dengan panjang gelombang yang sama dengan jarak antar atom (kurang lebih 1 Angstrom). Radiasi yang digunakan berupa sinar-X, elektron dan neutron. Ketika sinar X-ray berinteraksi dengan material, sebagian dari sinar diserap, ditransmisikan, dan sebagian didifraksikan (Gambar 3). Hamburan difraksi ini telah dibuktikan dengan XRD (Hakim dkk, 2019)

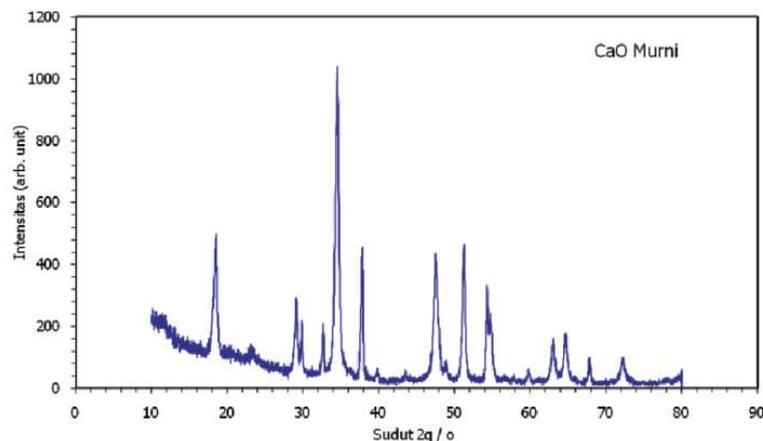


Gambar 3. Prinsip kerja XRD (Hakim dkk, 2019)

Beberapa sinar-X yang dihamburkan saling meniadakan karena berada di luar fase, sementara yang lain konstruktif karena berada dalam fase yang sama. Sinar-X yang saling menguatkan disebut garis difraksi (Hakim et al, 2019). Dari Ghandoor, dkk (2012) penelitian penggunaan XRD untuk menentukan ukuran partikel mengungkapkan bahwa hasil sampel menunjukkan puncak yang sangat luas, menunjukkan ukuran partikel kristal kecil. Serbuk Fe₃O₄ memiliki fase kubik tunggal. Ukuran kristal D_{hkl} didapatkan dengan menggunakan perhitungan Debye-Scherrer, ditunjukkan pada persamaan (1):

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(1)$$

β merupakan lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM) dari garis difraksi XRD dengan panjang gelombang 0,154056 nm dan θ adalah sudut setengah difraksi dari 2θ . Hasil karakterisasi XRD CaO murni ditampilkan pada Gambar 4 menunjukkan puncak difraksi pada $2\theta = 34,094^\circ, 37,779^\circ, 47,516^\circ, 51,204^\circ$ (Murti dkk, 2015).



Gambar 4. Pola Xrd dari CaO Murni (Murti dkk, 2015)

2.7 Brunaur-Emmet-Teller (BET)

Dasar teori BET terkait dengan adsorpsi gas ke permukaan material. Fenomena ini melibatkan gaya van der Waals yang dihasilkan oleh lapisan adsorben, yang terdiri atas atom, ion atau molekul pada permukaan partikel adsorben. Adsorpsi dapat bersifat fisik atau kimia. Fisisorpsi melibatkan gaya van der Waals, sedangkan kemisorpsi adalah hasil reaksi kimia antara padatan dan adsorben. Jumlah gas yang teradsorpsi pada suatu adsorben dapat dikorelasikan dengan luas permukaannya. Ada beberapa parameter yang mempengaruhi proses ini seperti temperatur, tekanan dan sifat material. Teori BET berkaitan erat dengan teori Langmuir (Ambroz et al., 2018).

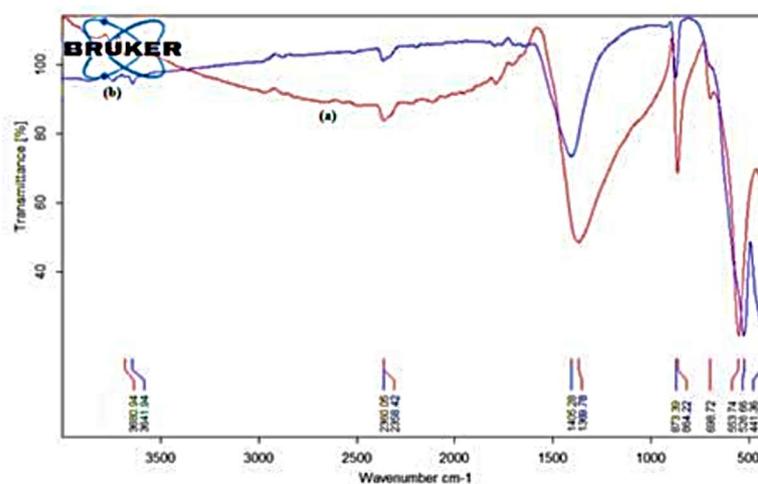
Diperkirakan bahwa keadaan di mana molekul gas membentuk lapisan adsorpsi adalah ideal. Dalam keadaan ini, semua molekul yang teradsorpsi berada dalam kontak dengan permukaan adsorben. Ini dapat terjadi dalam struktur tertutup di mana molekul-molekulnya berdekatan satu sama lain atau menyebar di permukaan (Ambroz *et al.*, 2018). BET digunakan untuk menentukan besarnya area permukaan suatu padatan, pada penelitian ini berupa CaO/Fe₃O₄. Pada hasil BET untuk komposit CaO/Fe₃O₄ dan CaO yang dilakukan oleh Khoo and Esmaili,

(2018) didapatkan bahwa adsorben memiliki luas permukaan $41,47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ dan $71,23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, diameter pori rata-rata sebesar $50,38 \text{ \AA}$ dan $96,14 \text{ \AA}$ serta volume pori total sebesar $0,094 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

2.8 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) adalah teknik untuk mengamati interaksi molekuler menggunakan radiasi elektromagnetik dengan bilangan gelombang antara $0,75$ dan 1000 cm^{-1} atau antara 13.000 dan 10 cm^{-1} (Lubis, 2015). Cara kerja FTIR. Pertama, bahan yang akan diukur diidentifikasi baik dalam bentuk atom atau molekul. Sumber cahaya inframerah dibagi menjadi dua sinar yang melewati sampel dan melalui komparator. Setelah melewati prisma, sinar tersebut mengenai detektor dan diubah menjadi sinyal listrik yang direkam oleh perekam. Jika sinyal yang dihasilkan sangat lemah, diperlukan amplifier (Pambudi dkk, 2017).

FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada katalis nano magnetit $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sebelum dan sesudah kalsinasi yang ditunjukkan pada Gambar 5. Puncak pada 554 cm^{-1} menunjukkan vibrasi regangan Fe-O dari Fe_3O_4 . Pita pada 2360 cm^{-1} menunjukkan adanya CO_2 yang mana berkorespondensi pada pita 678 cm^{-1} akibat dari terlepasnya air ke udara. Pita lebar pada 1369 cm^{-1} menunjukkan adanya CO_3^{2-} pada CaCO_3 . Setelah kalsinasi, intensitas dari puncak-puncak ini menurun. Sebaliknya, muncul puncak baru pada 441 cm^{-1} , yang mana menggambarkan ikatan Fe-O dari komponen yang berbeda, kemungkinan berasal dari terbentuknya kalsium ferrite (Ali *et al.*, 2017).

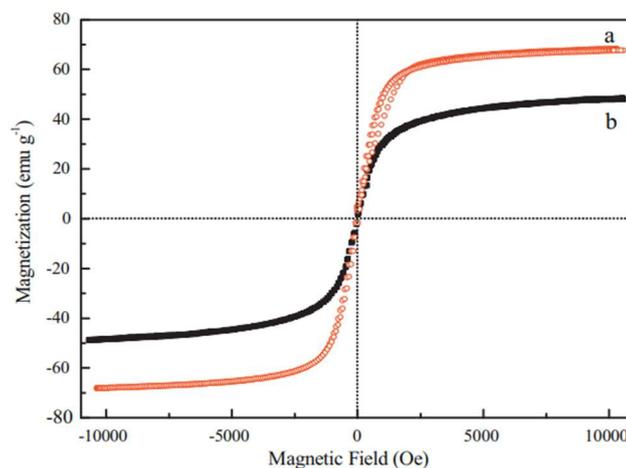


Gambar 5. Pola FTIR dari $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ setelah dan sebelum kalsinasi (Ali *et al.*, 2017)

2.9 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Alat berupa vibrating sample magnetometer (VSM) dapat digunakan untuk menyelidiki dan mempelajari sifat kemagnetan suatu bahan. Karakterisasi dengan VSM memberikan informasi tentang besarnya sifat magnetik dengan perubahan medan magnet luar yang ditunjukkan pada kurva histeresis. Sifat magnetik bahan dapat diselidiki dengan VSM (Tebriani, 2019).

Informasi yang diperoleh dengan menganalisis sifat kemagnetan menggunakan VSM adalah kurva histeresis yang merepresentasikan besarnya sifat kemagnetan akibat perubahan medan magnet luar. Kurva histeresis menunjukkan hubungan antara magnetisasi (M) dan medan magnet luar (H). Ada besaran-besaran penting dalam menentukan sifat magnetik pada kurva histeresis, seperti saturasi magnetik (M_s), gaya koersif (H_c), dan magnetisasi remanen (M_r). Nilai magnetisasi saturasi menunjukkan kemampuan nanopartikel saat terkena medan magnet luar. Kemampuan ini untuk mempertahankan domain magnetik searah ketika terkena medan magnet eksternal. Gaya koersif adalah besarnya medan magnet yang diperlukan untuk mendapatkan magnetisasi nol, dan semakin besar nilainya, semakin kuat sifat magnetnya. Magnetisme menunjukkan kemampuan nanopartikel ketika terkena medan eksternal (Taib dan Suharyadi, 2015).



Gambar 6. Magnetisasi dari (a) Fe_3O_4 dan (b) $\text{m-cell/Fe}_3\text{O}_4/\text{ACC}_s$ pada 25°

(Zhu *et al.*, 2011)

Zhu *et al.*, (2011) telah melakukan karakterisasi VSM terhadap Fe_3O_4 dan $\text{m-cell/Fe}_3\text{O}_4/\text{ACC}_s$ yang ditunjukkan pada Gambar 6. Dimana saturasi nanopartikel Fe_3O_4 yang disintesis dengan metode kopresipitasi memiliki saturasi

magnetisasi sebesar $68,1 \text{ emu/g}^{-1}$. m-cell/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACC}_s$ memiliki saturasi magnetisasi sebesar $48,2 \text{ emu g}^{-1}$. Magnetisasi remanen dan medan koersivitas tidak diperhitungkan pada suhu $25 \text{ }^\circ\text{C}$, yang mengindikasikan bahwa Fe_3O_4 dan m-cell/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ACC}_s$ tidak memiliki medan magnet pada suhu kamar dan bersifat paramagnetik.

2.10 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer ultraviolet atau spektrofotometer ultraviolet tampak adalah metode pengukuran yang didasarkan pada pengukuran energi cahaya bahan kimia pada panjang gelombang maksimum tertentu. Panjang gelombang sinar ultraviolet memiliki rentang panjang $200\text{-}400\text{nm}$ dan cahaya tampak atau tampak memiliki rentang panjang $400\text{-}750\text{nm}$ (Iskandar, 2017). Spektrofotometer UV-Vis adalah salah satu instrumen yang paling banyak digunakan untuk mendeteksi senyawa padat atau cair dalam analisis kimia. Panjang gelombang dalam rentang UV-Vis adalah $200\text{-}700 \text{ nm}$, dan reagen harus ditambahkan ke sampel untuk memungkinkan sampel menyerap foton dan pembacaan (Irawan, 2019). Spektrofotometer UV-Vis mempunyai prinsip kerja berupa cahaya monokromatik yang melewati suatu medium larutan, sebagian cahaya diserap, sebagian dipantulkan dan sebagian dipancarkan.

Dalam pengukuran spektrofotometer UV-Vis, prinsip Lambert-Beer menyatakan bahwa ketika cahaya monokromatik melewati media larutan, absorbansi yang dihasilkan sebanding dengan konsentrasi larutan. Secara kuantitatif, perhitungan dilakukan dengan menggunakan kurva kalibrasi hubungan antara deret konsentrasi larutan dan deret absorbansi larutan yang diperoleh pada panjang gelombang tertentu. Penentuan kualitatif didasarkan pada hasil puncak spektral unsur tertentu pada panjang gelombang tertentu (Yanlinastuti dan Fatimah, 2016). Keberhasilan proses adsorpsi dapat ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis dengan mengukur absorbansi larutan zat warna sebelum dan sesudah adsorpsi. Konsentrasi larutan zat warna sebelum adsorpsi dan sesudah adsorpsi diperoleh dari kurva kalibrasi rumus regresi untuk absorbansi yang diperoleh. Konsentrasi sebelum dan sesudah adsorpsi dapat digunakan untuk menghitung efisiensi adsorpsi dan kapasitas adsorpsi, yang menggambarkan keberhasilan proses adsorpsi.

2.11 Studi Isoterm Adsorpsi

Model isotermal biasanya dipilih untuk menggambarkan proses adsorpsi dan mekanismenya. Isoterm adsorpsi adalah plot adsorpsi (q_e) versus konsentrasi ion logam kesetimbangan (C_e), dan data eksperimen ditempatkan dalam konteks yang diterapkan menggunakan parameter yang digunakan. Perilaku kesetimbangan adsorben dipelajari dengan menggunakan model isoterm Langmuir dan Freundlich (Tamjidi dan Esmaili, 2019). Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan pada beberapa asumsi. Artinya, adsorpsi maksimum terjadi ketika satu lapisan sempurna terbentuk, energi adsorpsi konstan, tidak tergantung pada sifat permukaan, dan adsorpsi terjadi tanpa interaksi antara molekul yang teradsorpsi. Karena mereka melekat pada situs tertentu di mana mereka teradsorpsi, mereka tidak dapat bergerak pada permukaan padat dan tidak dapat dibatalkan.

Isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa hanya terjadi adsorpsi tunggal. Adsorpsi bersifat lokal. Artinya, molekul zat diserap hanya pada titik-titik tertentu dan panas adsorpsi tidak bergantung pada luas permukaan yang dicakup oleh adsorben. Isoterm adsorpsi Langmuir digunakan untuk menggambarkan kemisorpsi (Masruhin et al, 2018). Isoterm Langmuir diberikan pada persamaan 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \dots\dots\dots(2)$$

dimana C_e adalah konsentrasi larutan adsorbat kesetimbangan (mg/L), q_e adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan (mg/g), q_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g) dan K_L adalah konstanta Langmuir. Maka, prosesnya dapat diketahui sebagai tidak diinginkan, tidak dapat diubah dan linier serta diinginkan bila masing-masing $R_L > 1$, $R_L = 0$ dan $0 < R_L < 1$. Nilai R_L dapat ditentukan dengan persamaan 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots\dots\dots(3)$$

Model isoterm adsorpsi Freundlich berdasarkan pada adsorpsi beberapa lapis pada permukaan heterogen dengan distribusi energi yang tidak sama, melalui tempat pengikatan aktif dari adsorben. Bentuk linier dari model isoterm Isoterm Freundlich diberikan pada persamaan 1 berikut :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(4)$$

dimana K_F adalah konstanta Freundlich $(\text{mg/g})(\text{L/g})^{1/n}$ dan n menyatakan pengalihan proses adsorpsi dari linearitas. Dengan demikian, proses adsorpsi akan dilakukan melalui mekanisme linear, kimia atau fisika jika masing-masing $n = 1$, $n < 1$ dan $n > 1$ (Tamjidi and Esmaeili, 2019).

2.12 Studi Kinetika Adsorpsi

Studi kinetika adsorpsi penting untuk dilakukan, karena akan memberikan informasi berharga tentang jalur reaksi dan mekanisme kontrol proses adsorpsi. Didalam penelitian studi kinetika dilakukan untuk menyelidiki kinetika adsorpsi, model kinetic orde satu semu dan orde dua semu. Kinetika pseudo orde satu untuk proses adsorpsi diberikan dengan persamaan 5:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \dots\dots\dots(5)$$

dimana Q_t adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g), Q_e adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan (mg/g), t adalah waktu dalam menit, dan K_1 adalah konstanta laju orde pertama. Bentuk linier dari model kinetika orde dua semu dinyatakan dengan persamaan 6:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots\dots\dots(6)$$

dimana Q_t adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada waktu t (mg/g), Q_e adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan (mg/g), t adalah waktu dalam menit, dan K_2 adalah konstanta laju orde kedua (Tamjidi and Esmaeili, 2019). Dasar analisis kinetika terletak pada kinetika orde 0, 1 dan 2. Suatu reaksi dikatakan orde nol jika perubahan konsentrasi reaktan tidak mempengaruhi laju reaksi. Reaksi orde pertama terjadi ketika laju reaksi hanya bergantung pada salah satu reaktan atau sebanding dengan salah satu keluaran reaktan. Reaksi orde kedua terjadi ketika laju reaksi berbanding lurus dengan produk dari konsentrasi dua reaktan, atau dengan kuadrat konsentrasi salah satu reaktan (Sanjaya dan Agustine, 2015).

2.13 Studi Termodinamika

Studi termodinamika diketahui sebagai studi yang mempelajari ketika proses adsorpsi sedang berlangsung terjadi perpindahan panas atau kalor, dimana studi termodinamika ini dilakukan dengan konsentrasi tetap tetapi menggunakan variasi suhu yang berbeda (Rahayu dkk, 2019). Parameter termodinamika yang

diperlukan untuk memberikan informasi tentang perubahan arah dan energi dalam yang terjadi pada proses adsorpsi oleh adsorben adalah perubahan entalpi (ΔH°), perubahan entropi (ΔS°), dan perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°). (Neolaka dkk., 2019).

Termodinamika adalah nilai kuadrat dari koefisien korelasi (R^2) atau persamaan (7):

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots(7)$$

Energi adsorpsi yang dihasilkan dihitung menggunakan persamaan (8):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(8)$$

Keterangan:

R = Konstanta gas umum (8,314 J/K.mol)

T = Suhu (K)

ΔH = Entalpi (kJ/mol)

ΔS = Entropi (kJ/mol)

ΔG = Energi bebas Gibbs (kJ/mol)

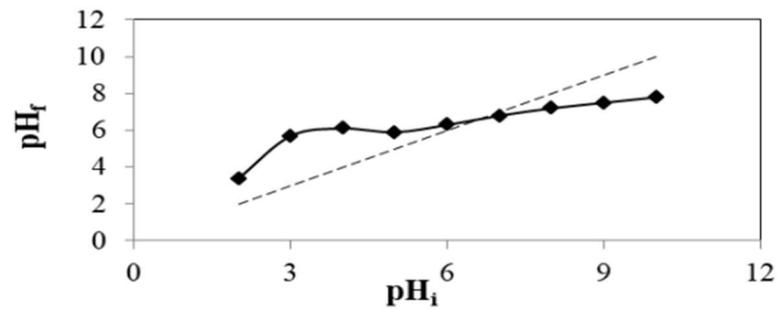
(Tamjidi and Esmacili, 2019).

2.14 pH Point Zero Charge (pHpzc)

pH *point zero charge* (pHpzc) adalah pH pada perpotongan garis lurus dari kurva pH awal hingga pH akhir (jika pH awal sama dengan pH akhir) dan pH larutan yang digunakan. Adsorben didiamkan selama 48 jam. Pada pH ini, adsorben tidak lagi berkontribusi terhadap perubahan pH. Garis lurus merupakan kurva pH awal yang sama dengan pH akhir, dan garis bergelombang merupakan kurva perubahan pH larutan sebelum dan sesudah perendaman dalam adsorben (Wardiyati dkk, 2011).

CaO/Fe₃O₄ yang berhasil disintesis oleh Khoo dan Esmaceli (2018) memiliki pH_{pzc} sebesar 6,8 (Gambar 7). pH_{pzc} digunakan dalam penelitian ini untuk menentukan pH larutan pewarna yang digunakan selama adsorpsi. Ketika pH melebihi titik pH nol muatan, permukaan adsorben menjadi bermuatan negatif. Jika adsorben bermuatan negatif, larutan pewarna harus bersifat kationik atau basa

agar interaksi antara permukaan adsorben dan pewarna dapat terjadi. Namun, bila pH di bawah pH_{pzc} , larutan pewarna anionik lebih disukai oleh adsorben ini, meskipun permukaan adsorben memiliki muatan positif. pH larutan merupakan parameter penting karena dapat mengubah muatan permukaan adsorben dan derajat ionisasi adsorbat selama proses adsorpsi.



Gambar 7. pH_{pzc} CaO/Fe₃O₄ (Khoo and Esmali, 2018)