ISOTERM ADSORPSI METILEN BIRU OLEH *BIOCHAR* DARI KULIT SINGKONG (*Manihot Esculenta Crantz*) YANG DIMODIFIKASI MENGGUNAKAN MAGNETIT (Fe_3O_4)

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai
gelar Sarjana Sains (S.Si.) Program Studi Kimia
pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
Yogyakarta

Diajukan oleh:

MIFTAHUL ZANNAH

No Mhs : 16612092

PROGRAM STUDI KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA

YOGYAKARTA

2020

ISOTERM ADSORPSI METILEN BIRU OLEH *BIOCHAR* DARI KULIT SINGKONG (*Manihot Esculenta Crantz*) YANG DIMODIFIKASI MENGGUNAKAN MAGNETIT (Fe_3O_4)

SKRIPSI

yang diajukan oleh:

MIFTAHUL ZANNAH
No. Mhs : 16612092

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Penguji Skripsi
Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Tanggal : 4 September 2020

Dewan Penguji	Tanda Tangan
1. Argo Khoirul Anas, M.Sc.	……
2. Ika Yanti, M.Sc	……
3. Febi Indah Fajarwati, M.Sc.	……
4. Mai Anugrahwati, M.Sc.	……

Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.

HALAMAN PERSEMBAHAN

Bismillahirrahmanirrahim….

Alhamdulillahirobbil'alamin, terima kasih kepada Allah SWT semoga saya menjadi orang yang sukses dunia dan akhirat. Amin ya Rabbal 'alamin…

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Miftahul Zannah

NIM : 16612092

Prodi/Fakultas : Kimia/ MIPA

Judul Skripsi : Isoterm Adsorpsi Metilen Biru Oleh *Biochar* dari Kulit Singkong (*Manihot Esculenta Crantz*) yang Dimodifikasi Menggunakan Magnetit (Fe_3O_4)

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi ini bersifat asli dan tidak berisi material yang telah diterbitkan sebelumnya kecuali referensi yang disebutkan di dalam skripsi ini. Apabila terdapat kontribusi dari penulis lain, maka penulis tersebut secara eksplisit telah disebutkan di dalam skripsi ini. Apabila kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia dituntut dan diproses sesuai dengan ketentuan yang berlaku. Demikan pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan penuh tanggung jawab.

Yogyakarta, 22 September 2020

Penulis,



Miftahul Zannah

NIM. 16612092

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr.Wb.

Alhamdulillah puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat, karunia, serta petunjuk-Nya sehingga tugas akhir berupa penyusunan skripsi ini telah terselesaikan dengan baik. Dalam penyusunan tugas akhir ini penulis telah banyak mendapat arahan, bantuan, serta dukungan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Komarudin dan Ibu Karsinah yang selalu memberi dukungan doa dan kasih sayang baik moral maupun materil kepada putrinya.
2. Argo Khoirul Anas S.Si., M.Sc. dan Ika Yanti S.Si., M.Sc., selaku pembimbing skripsi yang telah memberikan masukan, saran, dan penulis bersyukur menjadi salah satu mahasiswa yang dibimbing oleh beliau.
3. Teman-teman Kimia 2016 yang telah memberikan dukungan dalam pengerjaan skripsi ini.
4. Mas Tohari & mba Isna selaku laboran Laboratorium Terpadu UII yang telah memandu dan memberikan fasilitas-fasilitas pendukung selama proses penelitian.
5. Teman-teman tim penelitian (Nisa, Tuti, Aul) yang memberikan motivasi dan semangat kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini sesuai targetnya.
6. Serta semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah membantu penulis dari proses penelitian hingga terselesaikannya Skripsi ini, saya mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya.

Akhir kata penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi kita semua. Semoga penelitian ini dapat dipergunakan sebagaimana mestinya dan bermanfaat di masa mendatang. Kritik dan saran yang membangun dapat diberikan melalui email : miftahulzannah28@gmail.com

Wassalamu'alaikum Wr. Wb.

Yogyakarta, Agustus 2020

Penulis

ISOTERM ADSORPSI METILEN BIRU OLEH *BIOCHAR* DARI KULIT SINGKONG (*Manihot Esculenta Crantz*) YANG DIMODIFIKASI MENGGUNAKAN MAGNETIT (Fe_3O_4)

INTISARI

MIFTAHUL ZANNAH
NIM 16612092

Sintesis, karakterisasi, dan uji adsorpsi *biochar* termodifikasi magnetit (Fe_3O_4) telah berhasil dilakukan. Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium. Pembuatan *biochar*/Fe_3O_4 dilakukan dengan cara mencampurkan *biochar* dari kulit singkong menggunakan prekursor $FeSO_4.7H_2O$ dan $FeCl_3.6H_2O$ rasio mol (1:2) kemudian ditambahkan larutan 5 M NaOH pada suhu 70 °C selama 2 jam. Karakterisasi *biochar* magnetit (Fe_3O_4) dilakukan menggunakan instrumen FTIR, XRD, dan SEM-EDX. Uji adsorpsi dilakukan menggunakan sistem *batch* dengan menentukan pH optimum, konsentrasi optimum, dan kesetimbangan adsorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa *biochar*/Fe_3O_4 berhasil terbentuk dan memiliki sifat kemagnetan. *Biochar* magnetit mampu menjerap larutan metilen biru (MB) dengan maksimal terjadi pada pH 4 dengan nilai Qe sebesar 31,177 mg/g dan daya adsorpsinya sebesar 99,768 %; konsentrasi optimum larutan MB terjadi pada 75 ppm dengan harga Qe sebesar 91,31 mg/g dan daya adsorpsi sebesar 97,397 %. Berdasarkan data kesetimbangan adsorpsi bahwa proses adsorpsi *biochar*/Fe_3O_4 mengikuti model Langmuir yaitu kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben.

Kata kunci : Biochar, Magnetit, Adsorpsi, Metilen Biru (MB)

ADSORPTION ISOTHERM OF METHYLENE BLUE BY BIOCHAR FROM CASSAVA PEELS (*Manihot Esculenta Crantz*) MODIFIED USING MAGNETITE (Fe_3O_4)

ABSTRACT

MIFTAHUL ZANNAH
NIM 16612092

Synthesis, characterization, and adsorption study of biochar magnetite (Fe_3O_4) have been conducted. The study was conducted on a laboratory scale. Preparation of biochar/Fe_3O_4 was performed by mixing biochar from cassava peels with $FeSO_4.7H_2O$ and $FeCl_3.6H_2O$ a mole ratio is (1:2), then added the solution of NaOH 5 M at 70 °C for 2 hours. Biochar/Fe_3O_4 was characterized using FTIR, XRD, and SEM-EDX instrument. The adsorption study was conducted using a batch system with the studied adsorption including optimum pH, optimum concentration and adsorption equilibrium. The result showed that biochar/Fe_3O_4 has succeeded and has magnetism properties. biochar/Fe_3O_4 is able to adsorb methylene blue (MB) solution with a maximum occurring at pH 4 with a Qe value is 31,177 mg/g and adsorbility is 99,768%; the optimum concentration of MB solution occurs at 75 ppm with a Qe value is 91,31 mg/g and adsorbility is 97,397 %. Based on the adsorption equilibrium data that the biochar magnetite adsorption process follows the Langmuir model, that is maximum adsorption capacity occurs due to the presence of a single layer (monolayer) of adsorbate on the surface of the adsorbent.

Keyword : Biochar, Magnetite, Adsorption, Methylene blue (MB)

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL i
HALAMAN PENGESAHAN ii
HALAMAN PERSEMBAHAN iii
PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN iv
KATA PENGANTAR v
INTISARI vii
ABSTRACT viii
DAFTAR ISI ix
DAFTAR GAMBAR xi
DAFTAR TABEL xii
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Perumusan Masalah 4
1.3 Tujuan Penelitian 4
1.4 Manfaat Penelitian 5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 6
2.1 Hipotesis 10
BAB III DASAR TEORI 11
3.1 Singkong 11
3.2 *Biochar* 13
3.3 Adsorpsi 15
3.4 Adsorpsi Isoterm 18
3.5 Aktivasi 21
3.6 Impregnasi Basah 22
3.7 Oksida Besi (Fe_3O_4) 24
3.8 Metilen Biru (MB) 27
3.9 *Scanning Electron Microscopy* (SEM) 30
3.10 Difraksi Sinar-X (XRD) 32
3.11 *Fourier Transform Infrared* (FTIR) 34

3.12 Spektrofotometer UV-Vis 36
BAB IV METODE PENELITIAN 39
4.1 Alat 39
4.2 Bahan 39
4.3 Cara Kerja 39
4.3.1 Pembuatan *Biochar*/Fe_3O_4 39
4.3.2 Karakterisasi Adsorben 40
4.3.3 Pembuatan Larutan Induk MB 40
4.3.4 Uji Adsorpsi 40
4.3.4.1 Penentuan pH Optimum 40
4.3.4.2 Penentuan Konsentrasi Optimum 41
BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN 42
5.1 Proses Modifikasi Biochar Magnetit (Fe_3O_4) 42
5.2 Karakterisasi *Biochar* 44
5.2.1 Analisis Gugus Fungsi Adsorben dengan FTIR 44
5.2.2 Analisis Fasa Adsorben dengan XRD 46
5.2.3 Analisis Struktur Morfologi Adsorben dengan SEM-EDX 49
5.3 Uji Adsorpsi MB dengan Spektrofotometer UV-Vis 51
5.3.1 Penentuan pH Optimum 51
5.3.2 Penentuan Konsentrasi Optimum 54
5.4 Penentuan Isoterm Adsorpsi 57
BAB VI PENUTUP 62
6.1 Kesimpulan 62
6.2 Saran 62
DAFTAR PUSTAKA 63
LAMPIRAN 70

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Singkong 11
Gambar 2. Kulit Singkong 12
Gambar 3. Contoh Proses Adsorpsi 16
Gambar 4. Ilustrasi Adsorpsi Persamaan Langmuir 19
Gambar 5. Interaksi pada Metode Impregnasi Basah 23
Gambar 6. Interaksi pada Metode Impregnasi Kering 23
Gambar 7. Struktur Magnetit 25
Gambar 8. Struktur Kimia Metilen Biru (MB) 28
Gambar 9. Pembentukan Sinar-X sebagai Akibat Transisi Elektron 31
Gambar 10. Proses Pembentukkan Sinar-X dalam Tabung Elektron 31
Gambar 11. Pemantulan Cahaya Pada Bidang Kristal (Hukum Bragg) 33
Gambar 12. Proses Difraksi Sebagai Akibat Interferensi Konstruktif 34
Gambar 13. Diagram Skematik Komponen Inti dari Mikroskop SEM 35
Gambar 14. Konfigurasi Dasar dari Spektrometer FTIR 37
Gambar 15. *Biochar* Sebelum dan Setelah Modifikasi (Fe_3O_4) 45
Gambar 16. Spektrum Gugus Fungsi *Biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4 46
Gambar 17. Difraktogram *Biochar* dan *Biochar*/ Fe_3O_4 49
Gambar 18. Digram Skema Magnetit Berbentuk Kristal Kubik 51
Gambar 19. Morfologi *Biochar* dan *Biochar*/ Fe_3O_4 52
Gambar 20. Mekanisme Adsorpsi Metilen Biru terhadap *Biochar* 55
Gambar 21. Grafik Persentase Adsorpsi Adsorben pada Variasi pH 56
Gambar 22. Mekanisme Adsorpsi *Biochar*/Fe_3O_4 dengan Metilen Biru ... 57
Gambar 23. Grafik Persentase Adsorpsi pada Variasi Konsentrasi 56
Gambar 24. Kurva Isoterm Langmuir pada *Biochar* 62
Gambar 25. Kurva Isoterm Langmuir pada *Biochar*/Fe_3O_4 62
Gambar 26. Kurva Isoterm Adsorpsi Freundlich oleh *Biochar* 63
Gambar 27. Kurva Isoterm Adsorpsi Freundlich oleh *Biochar*/Fe_3O_4 63

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Nama dan Struktur Kimia Gugus Kromofor..... 30
Tabel 2. Warna Panjang Gelombag pada Daerah Cahaya Tampak..... 40
Tabel 3. Bilangan gelombang dan Gugus Fungsi Adsorben..... 47
Tabel 4. Perbandingan Data JCPDS dengan Data Uji XRD..... 50
Tabel 5. Hasil Analisis EDX *Biochar* dan Biochar/Fe_3O_4..... 53
Tabel 6. Hasil Variasi pH pada *Biochar*..... 54
Tabel 7. Hasil Variasi pH pada *Biochar*/Fe_3O_4..... 56
Tabel 8. Hasil Variasi Konsentrasi pada *Biochar*..... 58
Tabel 9. Hasil Variasi Konsentrasi pada *Biochar*/Fe_3O_4..... 59
Tabel 10. Uji-t: Dua Sampel dengan Asumsi Varian Sama..... 61
Tabel 11. Hasil Isoterm Adsorpsi *Biochar* & *Biochar*/Fe_3O_4..... 64

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Pewarna banyak sekali digunakan dalam industri yang berkaitan dengan kehidupan manusia seperti industri tekstil, kertas, kulit, maupun plastik (Annadurai *et al*., 2002). Saat ini lebih dari 10.000 pewarna bisa didapatkan secara komersial, dimana air limbah pewarna tersebut diproduksi dari seluruh dunia dan diperkirakan sekitar lebih dari 750.000 ton setiap tahunnya (Choi & Yu, 2019). Kebanyakan air limbah zat warna tersebut memiliki pH tinggi yaitu 10 sampai dengan 11 yang sangat berbahaya bagi kehidupan manusia, hewan, maupun tanaman (Mouni *et al*., 2018). Hal ini tentunya dapat mengakibatkan masalah lingkungan akan semakin memburuk bahkan tidak dapat berfungsi sebagaimana mestinya jika tidak segera ditangani.

Industri tekstil menghasilkan limbah zat warna terbesar di perairan yang menyebabkan penurunan kualitas lingkungan khususnya air tanah (Gürses *et al*., 2014). Pada umumnya limbah zat warna yang dihasilkan dari proses industri merupakan senyawa organik *non-biodegradeble*. Kebanyakan zat warna memiliki struktur yang kompleks dan sangat stabil seperti struktur aromatik. Hal ini menyebabkan zat warna tersebut sulit terurai oleh bahan kimia, perlakuan fisika, maupun biologi. Selain itu, zat warna di lingkungan perairan dapat mengganggu penetrasi sinar matahari kedalam permukaan air sehingga mengganggu aktivitas biologis ke dalam sistem fotokimia organisme air (Choi & Yu, 2019). Dengan demikian, pengolahan limbah zat warna masih merupakan masalah besar bagi para peneliti.

Zat warna yang paling umum digunakan dalam industri adalah metilen biru (MB). Metilen biru merupakan salah satu pewarna kationik yang mudah didapat dan harganya sangat ekonomis serta biasanya digunakan untuk pewarnaan kapas, wol, sutra, kulit, dan pelapis kertas. Dalam hal ini, pewarna kationik memiliki sifat yang lebih toksik daripada pewarna lainnya. Sehingga, paparan jangka panjang MB dapat menyebabkan masalah kesehatan yang cukup serius seperti

peningkatan detak jantung, muntah, syok, sianosis, penyakit kuning, kelumpuhan tungkai, luka bakar pada mata, dan masalah pada jaringan nekrosis (Choi & Yu, 2019). Berdasarkan tingkat kebahayaan dari dampak penggunaan pewarna metilen biru, maka konsetrasi maksimum yang diperbolehkan adalah 5-10 mg/L berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup yaitu Kep.51/MENLH/10/1995 tentang baku mutu limbah cair (Hadayani *et al.*, 2015). Oleh karena itu, perlu untuk mengelola air limbah kontaminasi MB sebelum dibuang ke lingkungan.

Dalam menanggulangi masalah limbah air zat warna dapat menggunakan beberapa metode seperti degradasi elektrokimia, pertukaran ion, adsorpsi, presipitasi, filtrasi membran, fotokatalisis, koagulasi dan flokulasi (Silva *et al.*, 2019). Namun metode-metode tersebut masih menghasilkan produk samping yang memerlukan pemantauan dan identifikasi, selain itu kebanyakan metode tersebut harganya cukup mahal untuk perawatan terutama dalam skala besar. Sehingga adsorpsi masih dianggap sebagai metode yang paling baik. Hal ini karena metode adsopsi merupakan metode yang efektif, ekonomis, dan ramah lingkungan sebab tidak menghasilkan pembentukan zat berbahaya (Gürses *et al.*, 2014). Selain itu adsorpsi memiliki keunggulan lain seperti desainnya sederhana, penanganan operasi yang mudah, bebas lumpur, dan efisiensinya paling baik dibandingkan metode konvensional lainnya (Farnane *et al.*, 2018).

Salah satu tanaman yang banyak ditemukan di Indonesia adalah singkong (*Manihot esculenta Crantz*) yang merupakan makanan pokok ketiga setelah padi dan jagung. Tanaman singkong memiliki banyak sekali manfaat, seperti daunnya bisa dimanfaatkan sebagai sayuran dan umbinya biasa dijadikan sebagai makanan tambahan. Sedangkan kulit singkong belum dimanfaatkan secara maksimal oleh masyarakat (Laos, 2016). Kulit singkong merupakan salah satu material biomassa dari limbah hasil pertanian yang belum banyak dimanfaatkan dan mempunyai potensi cukup baik sebagai adsorben. Berat kulit singkong dalam setiap umbinya mencapai 16% dari bobot umbi singkong tersebut (Maulinda *et al.*, 2015; Suprabawati *et al.*, 2018). Limbah kulit singkong dapat

dimanfaatkan sebagai adsorben karena mengandung selulosa non reduksi sehingga efektif dalam mengikat zat warna maupun ion logam. Selulosa adalah bahan utama tumbuhan yang berada di dalam dinding sel seperti kayu, dahan, dan daun yang tidak dapat dicerna oleh manusia (Maulinda *et al.*, 2015). Oleh sebab itu, perlu dilakukan upaya untuk mengaktivasi selulosa non reduksi pada biomassa kulit singkong sehingga diperoleh biomassa yang lebih aktif menjerap limbah air zat warna metilen biru (MB).

Penggunaan adsorben berbasis biomassa dalam mengadsorpsi limbah zat warna industri tekstil merupakan salah satu upaya untuk mengurangi limbah sekaligus menekan harga jual adsorben (Dissanayake *et al.*, 2016). Salah satu manfaat penggunaan limbah kulit singkong dalam mengatasi kontaminan limbah zat warna adalah menjadikannya sebagai *biochar*. Dalam penggunaanya sebagai adsorben, *biochar* memiliki efisiensi tinggi, ramah lingkungan, dan harganya murah. *Biochar* biasanya digunakan sebagai kondisioner tanah, *bio-fuel*, dan penyerapan karbon. Baru-baru ini, *biochar* yang berasal dari limbah pertanian mendapat banyak perhatian karena memiliki kemampuan yang cukup baik dalam menghilangkan polutan pada pengolahan air limbah. Selain itu, aplikasi penggunaan *biochar* dalam penyerapan polutan pada air limbah memiliki persiapan yang murah, luas permukaan tinggi, volume pori besar, gugus fungsi berlimpah, dan stabilitas lingkungan yang baik (Deng *et al.*, 2017).

Untuk meningkatkan efisiensi dalam pengolahan air limbah zat warna MB, maka dibuat *biochar* magnetik berbasis magnetit (Fe_3O_4). Modifikasi *biochar* magnetit dapat meningkatkan efisiensi penyerapan bahkan meningkatkan struktur menjadi lebih baik. Selain itu, *biochar* yang dikombinasikan dengan material magnetit (Fe_3O_4) menjadikan adsorben tersebut bersifat magnetik. Sehingga dapat mempermudah dalam proses pemisahannya karena dapat dibantu oleh medan magnet. Material magnetit (Fe_3O_4) merupakan partikel tradisional yang banyak digunakan dalam pengolahan air limbah karena aktivitasnya yang tinggi, hidrofilik, stabil secara kimia, tidak beracun dan bersifat magnetik. Selain itu, merupakan adsorben yang ramah lingkungan, murah, dan mudah tersedia.

Biochar/Fe_3O_4 memiliki struktur berpori dan situs pengikatan yang berlimpah, sehingga adsorben tersebut dapat digunakan kembali dan secara magnetis dapat dipisahkan untuk menghilangkan limbah zat warna (Li *et al.*, 2020). Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan *biochar*/Fe_3O_4 yang disintesis menggunakan kulit singkong sebagai sumber karbon untuk adsorpsi limbah MB berdasarkan pengaruh pH, konsentrasi larutan, dan kesetimbangan isoterm.

Biochar yang telah termodifikasi oksida besi magnetit (Fe_3O_4) kemudian dikarakterisasi menggunakan beberapa instrumen yaitu: *Fourier Transform Infrared* (FTIR) yang digunakan untuk mengetahui gugus fungsi dari material *biochar*. Difraksi sinar-X (XRD) untuk menentukan struktur dan fasa kristalin dalam material, *Scanning Electron Microscope* (SEM) untuk mengetahui bentuk morfologi, ukuran pori, dan komposisi kimia yang ada dalam material *biochar*. Sedangkan, Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk menguji daya adsorpsi *biochar* terhadap limbah tekstil metilen biru (MB).

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang dan uraian diatas, maka dapat dirumuskan suatu permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimana hasil karakterisasi *biochar*/Fe_3O_4 dari kulit singkong?
2. Bagaimana efektitifitas daya adsorpsi *biochar*/Fe_3O_4 dengan pengaruh pH dan konsentrasi?
3. Bagaimana isoterm adsorpsi dan kemampuan *biochar*/Fe_3O_4 sebagai adsorben dalam menjerap MB?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah diatas, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut :

1. Mengetahui hasil karakterisasi *biochar*/Fe_3O_4 dari kulit singkong.
2. Mengetahui efektivitas daya adsorpsi *biochar*/Fe_3O_4 dari kulit singkong berdasarkan pengaruh pH dan konsentrasi.

3. Mengetahui hasil isoterm adsorpsi serta kemampuan *biochar*/Fe_3O_4 dalam menjerap MB.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat peneilitian ini adalah sebagai berikut :

1. Memberikan informasi karakteristik *biochar*/Fe_3O_4 dari kulit singkong.
2. Memberikan ilmu pengetahuan baru mengenai alternatif adsorben yang terbuat dari kulit singkong termodifikasi magnetit (Fe_3O_4).
3. Memberikan informasi metode adsorpsi yang efektif, efisien, dan ekonomis dalam mengolah limbah MB.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Singkong adalah tanaman yang mengandung karbohidrat cukup tinggi. Tanaman ini dapat diproduksi lebih dari 20 juta ton setiap tahunnya di Indonesia. Limbah utama yang dihasilkan dari industri pengolahan singkong adalah kulitnya (Permatasari *et al.,* 2014). Kulit singkong mengandung selulosa non reduksi yang mampu mengikat ion logam. Gugus fungsi yang terdapat dalam selulosa tersebut merupakan gugus karboksil dan hidroksi (Suhaeri *et al.,* 2014). Selulosa yang diaktifkan secara kimia atau fisika memiliki luas permukaan yang meningkat dan dapat digunakan sebagai adsorben. Peningkatan ini disebabkan oleh gangguan senyawa organik yang berlangsung cepat, sehingga merusak susunan karbon bercincin enam (Sulaiman *et al.,* 2019).

Menurut Hasrianti (2012), kulit singkong dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengurangi konsentrasi logam berat dalam air limbah. Di dalam kulit singkong terdapat kandungan protein, selulosa non reduksi, HCN, dan serat kasar yang tinggi. Komponen tersebut mengandung gugus –OH, -NH_2, -SH, dan -CN yang dapat mengikat logam. Kulit singkong mengandung atom C (karbon) yang cukup tinggi yakni sebesar 59,31%. Menurut Sulaiman *et al.* (2019), tingkat C, H, O, N, dan S dalam kulit singkong sekitar masing-masing sebesar 59.31%, 9.78%, 28.7%, 2.06%, dan 0.11%. Selain itu, kulit singkong juga mengandung HCN sebesar 459,56 ppm.

Schwantes *et al.,* (2016), mengatakan bahwa banyak peneliti yang mulai menggunakan biomassa untuk dijadikan sebagai adsorben dalam penghilangan ion logam dan pestisida. Penggunaan modifikasi kimia sederhana dan biaya rendah pada adsorben dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. Salah satu limbah pertanian yang menarik perhatian adalah kulit singkong. Ini karena kulit singkong merupakan ancaman pembuangan terbesar bagi negara yang memproduksi tanaman singkong. Pada studi sebelumnya kulit singkong memberikan efektivitas karbon aktif untuk pengolahan air limbah. Diketahui

bahwa adsorben kulit singkong mampu menjerap fenol sebanyak 85 % dari total air terkontaminasi (Alinnor & Nwachukwu, 2012). Dalam studi lain, kulit singkong teraktivasi karbon mampu mengadsorp 80 % Pb^{2+} dan 77 % Cu^{2+} yang berasal dari air limbah kolam tempat pembuangan berbagai macam limbah (Oghenejoboh *et al.*, 2016).

Rubio *et al.* (2018), melakukan penelitian mengenai pembuatan adsorben dari residu kulit singkong untuk penghilangan limbah zat warna metilen biru. Dalam penelitiannya menggunakan modifikasi dengan penambahan NaOH dan HCl. Dikarakterisasi menggunakan metode SEM dan *zeta potential analysis* untuk mengetahui struktur morfologi dan kemampuan isoelektrik suatu material. Dapat simpulkan bahwa residu kulit singkong berpotensi sebagai adsorben untuk menghilangkan limbah metilen biru. Proses adsorpsi dapat ditingkatkan dengan modifikasi alkali yakni dengan persentase 97,99 % setelah 24 jam.

Cristianah *et al.* (2010), berhasil melakukan penghapusan Metilen Biru dari larutan berair menggunakan karbon aktif. Proses adsorpsi dilakukan dengan menentukan kapasitas adsorpsi maksimum. Data kesetimbangan dimodelkan secara matematis menggunakan model adsorpsi Langmuir dan Freundlich untuk menggambarkan kesetimbangan Isoterm pada konsetrasi yang berbeda. Berdasarkan hasil penelitiannya diketahui bahwa pseudo orde 1 merupakan hasil terbaik dalam adsorpsi MB. Dalam penelitiannya menemukan bahwa pH berperan penting dalam proses adsropsi, sedangkan kapasitas adsropsi dipengaruhi oleh bentuk fisik, permukaan karbon, dan pH larutan. Penghapusan limbah MB dicapai pada kesetimbangan 99,0 %.

Khodaie *et al.* (2013), melakukan penelitian mengenai pembuatan adsorben dari kulit jagung untuk penghilangan limbah zat warna metilen biru. Dalam penelitiannya menggunakan modifikasi dengan penambahan $ZnCl_2$. Data adsorpsi kesetimbangan dianalisis menggunakan isoterm secara Langmuir dan Freundlich, dimana hasil yang paling cocok adalah isoterm Freundlich dengan kapasitas adsorpsi 462.96, 546.45, dan 662.25 mg/g. Proses adsorpsi MB

dilakukan pada pH 4. Hasil menunjukkan proses aktivasi menggunakan $ZnCl_2$ efisien untuk menghilangkan air limbah pewarna.

Biochar merupakan bahan padat kaya akan karbon yang dibentuk oleh proses pirolisis bahan bio-organik pada suhu rendah (<700 °C) dalam kondisi anoksik. Bahan baku *biochar* adalah limbah biomassa yang menguntungkan sumber daya limbah (Deng *et al.,* 2017). Sebagian besar artikel melaporkan bahwa *biochar* yang berasal dari limbah pertanian memiliki banyak perhatian untuk menghilangkan logam berat, polutan organik dari air limbah, bahkan air yang tercemar limbah nuklir. Secara khusus *biochar*/Fe_3O_4, mengandung struktur berpori dan situs pengikatan aktif yang berlimpah. Hal ini yang menjadikan *biochar*/Fe_3O_4 menjadi popular untuk diterapkan sebagai adsorben yang dapat digunakan kembali dan secara magnetis dapat dipisahkan untuk menghilangkan logam berat (Li *et al.*, 2019).

Logam transisi seperti Fe, Co, Ni, atau logam oksida lainnya, baru-baru ini diperkenalkan ke dalam matriks *biochar* untuk membentuk *biochar*/Fe_3O_4. Dalam pembuatan spesies magnetik dipengaruhi oleh sifat fisikokimia *biochar*. Gabungan dari kedua sifat *biochar* dan bahan magnetik tersebut cocok untuk menghilangkan berbagai macam kontaminan dalam air dan selanjutnhya dapat dihilangkan dari medium dengan prosedur magnetik sederhana (Oliveira *et al.*, 2002; Yi *et al.,* 2019).

Son *et al.* (2018) melaporkan keberhasilan penggunaan *biochar*/Fe_3O_4 dari limbah laut alga untuk menghilangkan Cd (II), Cu (II), dan Zn (II). Shang *et al.* (2016) berhasil membuat *biochar*/Fe_3O_4 dari herbal residu yang efektif dalam penghapusan Cr. Namun demikian, studi penjerapan *biochar*/Fe_3O_4 untuk penjerapan limbah zat warna metilen biru sangat terbatas.

(Fisli *et al.*, 2018) melakukan analisis struktur dan porositas komposit Fe_3O_4-KA dari limbah kertas. Komposit magnet dapat dibuat dengan mencapurkan garam besi Fe^{3+} dan Fe^{2+} rasio mol (2:1) dengan suspensi karbon aktif dalam larutan air. Kemudian ditambahakn larutan NaOH tetes demi tetes

pada suhu 70 °C. Hasil karakterisasi menunjukkan nanopartikel Fe_3O_4 berhasil masuk kedalam struktur karbon melalui interkasi gugus hidroksil. Selain itu, komposit yang dihasilkan menghasilkan sifat superparamagnetik.

Agnestisia (2017) melakukan sintesis, karakterisasi, dan uji adsorpsi magnetit dengan larutan MB. Proses magnetisasi dilakukan dengan metode kopresipitasi menggunakan garam besi. Karakterisasi magnetit dilakukan menggunakan instumentasi FTIR dan XRD. Sedangkan uji adsorpsi dilakukan menggunakan sistem *batch* meliputi pH optimum, waktu kontak optimum, dan isoterm adsorpsi. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa magnetit mampu menjerap MB secara maksimal pada pH 8 dan waktu kontak 90 menit. Proses adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dengan energi adsorpsi sebesar 25,59 kJ/mol dan kapasitas adsorpsinya sebesar 43,86 mg/g. (Yi *et al.*, 2019) mengatakan bahwa *biochar*/Fe_3O_4 yang mengandung garam besi tidak dapat menyerap senyawa Fe dan O, tetapi juga elemen karakteristik dalam biomassa itu sendiri. Sebagai contoh, *biochar*/Fe_3O_4 yang diturunkan dari tanaman dapat menyerap logam alkali, logam alkali tanah, Si, P, N, H dan S.

Langenati *et al.* (2012), melakukan uji pengaruh jenis adsorben dan konsentrasi dalam penjerapan uranium. Peneliti menggunakan 3 jenis adsorben yaitu komposit magnet (KM), magnet (M), dan karbon aktif (KA). Hasil penelitian menunjukkan bahwa model persamaan kesetimbangan mengikuti model isotherm adsorpsi Langmuir sebesar: qm (mg/g) KM = 90,909; qm (mg/g) M = 50; qm (mg/g) KA = 41,66. Adsorben yang paling efektif dalam menyerap Uranium adalah komposit magnet (Fe_3O_4). Kapasitas serap optimum komposit magnet berada pada konsentrasi 100 ppm dengan qe sebesar 92,923 mg/g; konsentrasi 125 ppm untuk magnet (Fe_3O_4), qe sebesar 47,591 mg/g; dan konsentrasi 125 ppm untuk karbon aktif, qe sebesar 34,939 mg/g.

biochar/Fe_3O_4 juga telah digunakan sebagai elektroda kapasitor untuk meningkatkan kapasitansi dan konduktivitas. Dengan demikian, dapat dilihat bahwa penyusunan *biochar*/Fe_3O_4 dari biomassa adalah strategi win-win, yang tidak hanya menyelesaikan kekurangan *biochar* dalam aplikasi industri tetapi

juga semakin memperluas kegunaan *biochar*. Kinerja *biochar*/Fe_3O_4 berkaitan erat dengan bahan baku yang digunakan dan bagaimana proses pembuatannya dalam hal metode dan parameter sintesis seperti suhu, waktu, dll (Yi *et al.*, 2019).

2.1 Hipotesis

Berdasarkan penjelasan diatas, maka *biochar*/Fe_3O_4 yang berasal dari kulit singkong menggunakan metode impregnasi basah dapat mengadsorpsi limbah metilen biru dan efektifitas adsorpsi dapat dipengaruhi oleh massa adsorben, waktu kontak, pH, dan konsentrasi. Data kesetimbangan dimodelkan secara matematis menggunakan model adsorpsi Langmuir dan Freundlich untuk menggambarkan kesetimbangan Isoterm pada kondisi optimum.

BAB III
DASAR TEORI

3.1 Singkong

Singkong (*Manihot esculenta Crantz*) adalah salah satu tanaman bahan pangan yang cukup terkenal di belahan dunia, khususnya di negara beriklim tropis (Suprabawati *et al.,* 2018). Tanaman singkong dapat tumbuh dengan baik pada daerah yang memiliki ketinggian hingga 2.500 meter dari permukaan laut. Singkong (*Manihot esculenta Crantz*) merupakan tanaman yang mudah dibudidayakan secara global dan mampu memproduksi umbi dalam jumlah besar. Lebih dari 100 negara mampu memproduksi singkong. Brazil merupakan produsen terbesar kedua yang menyumbangkan 10% dari produksi singkong di dunia (Rubio *et al.,* 2018).



Gambar 1. Singkong (sumber : Encyclopedia Britannica)

Kandungan kimia dan zat gizi didalam singkong cukup lengkap seperti karbohidrat, lemak, protein, serat makanan, vitamin (B1, C), mineral (Fe, F, Ca), air, dan zat non gizi (tanin) (Ariyani *et al.,* 2017). Singkong merupakan umbi atau akar pohon yang panjang dengan karakteristik rata-rata bergaris tengah 2-3 cm dan panjang 59-80 cm, tergantung dari jenis tanaman singkong yang ditanam. Sifat fisik dan kimia tanaman singkong sangat penting dalam pengembangan tanaman yang memiliki nilai ekonomi tinggi (Susilawati & Putri, 2008). Mengingat tingginya jumlah produksi singkong, maka semakin tinggi pula kulit singkong yang dihasilkan. Berat kulit singkong mencapai 10-20% dari berat

umbi, lapisan cortex yang berwarna putih mencapai 8-19,5%. Berdasarkan data tersebut maka limbah kulit singkong yang dihasilkan sebanyak 2,3 – 4,6 juta ton (Sari & Astili, 2018).



Gambar 2. Kulit singkong

Kulit singkong biasanya dihasilkan dari limbah agroindustri pengolahan ketela seperti industri tepung tapioka, industri fermentasi, dan industri makanan pokok. Hingga saat ini kulit singkong belum dimanfaatkan secara optimal, padahal kulit singkong masih memiliki kandungan zat gizi. Ariyani *et al.* (2017) menyatakan bahwa dalam 100 gram kulit singkong memiliki kandungan kimia dan zat gizi seperti protein 8,11 gram, serat kasar 15,2 gram, pektin 0,22 gram, lemak 1,29 gram, dan kalsium 0,63 gram. Kulit singkong mempunyai kandungan karbohidrat cukup tinggi yang dapat digunakan sebagai sumber energi. Persentase kulit singkong sekitar 8-25% dari berat umbinya dengan kandungan karbohidrat sekitar 50% dari bagian umbinya. Kulit singkong memiliki ketebalan 2-3 mm sehingga mudah dipisahkan dari umbinya. Kulit singkong mempunyai dua lapisan yaitu lapisan paling luar (epidermis) berwarna coklat dan tipis, serta lapisan dalam (dermis) yang sedikit tebal (Akhadiarto, 2016).

Kulit singkong memiliki kandungan asam sianida atau HCN yang cukup tinggi. HCN adalah suatu zat yang bersifat racun baik dalam bentuk bebas maupun kimia seperti glikosida, sianogen phaseulonathin, linamarin, dan metillimamarin/ lataustrain. Kulit singkong lebih banyak mengandung racun asam biru atau asam sianida dibandingkan dengan umbinya yakni 3 - 5 kali lebih

besar, tergantung rasanya yang manis atau pahit. Dosis letal asam sianida (HCN) pada manusia adalah 60 - 90 mg. Senyawa sianida dapat terurai menjadi asam sianida (HCN) yang mampu menghambat penyerapan oksigen pada sistem pernapasan sehingga terjadi kejang pada tenggorokan kemudian diikuti sesak napas, bahkan kehilangan kesadaran. Dosis mematikan sianida pada manusia adalah 0,5 - 3,5 mg/kg berat badan. Meskipun tidak secara langsung dapat mengakibatkan keracunan, namun senyawa ini juga bersifat goitrogenik, dapat menghalau penyerapan iodium sehingga menyebabkan kekurangan zat yodium (Sari & Astili, 2018).

Kandungan HCN didalam kulit singkong dapat dikurangi dengan beberapa perlakuan seperti perendaman, perebusan, pengeringan dan fermentasi. Namun perebusan dan perendaman berulang hanya dapat menghilangkan kadar HCN sekitar 50 % saja (Putri & Hersoelistyorini, 2012).

Dalam sistematika (taksonomi) tumbuhan, kedudukan tanaman singkong atau ubi kayu diklasifikasikan sebagai berikut :

Kingdom : Plantae (tumbuh-tumbuhan)
Divisi : Spermatophyta (tumbuhan berbiji)
Subdivisi : Angiospermae (berbiji tertutup)
Kelas : Dicotyledonae (biji berkeping dua)
Ordo : Euphorbiales
Famili : Euphorbiaceae
Genus : Manihot
Spesies : *Manihot esculenta* Crantz sin. *M. Utilissima* Pohl (Tjitrosoepomo, 2005).

3.2 *Biochar*

Biochar (Bio-charcoal) adalah adsorben seperti karbon aktif (Zhang *et al.*, 2018). *Biochar* merupakan karbon hitam pirogenik yang dibentuk dari proses degradasi termal (mis., pirolisis) menggunakan bahan bio-organik pada suhu

rendah (< 700 °C) dalam kondisi anoksik atau terbatas oksigen. Bahan baku utama *biochar* adalah biomassa, dimana bahan tersebut tidak hanya menguntungkan dalam pemanfaatan sumber daya limbah tetapi juga efektif untuk mengurangi kerusakan lingkungan. *Biochar* dapat dibuat menggunakan metode pirolisis, hidrotermal, gasifikasi, dan lain sebagainya. Faktor yang dapat mempengaruhi kerja *biochar* adalah perbedaan bahan bio-organik, suhu pirolisis, dan metode modifikasi (Deng et al., 2017; Patra et al., 2017).

Biochar yang memiliki luas permukaan tinggi dan volume pori memiliki afinitas yang lebih besar terhadap logam karena ion logam dapat secara fisik diserap ke permukaan arang dan dipertahankan di dalam pori-pori. Banyak permukaan *biochar* yang bermuatan negatif sehingga mampu menyerap limbah yang bermuatan positif melalui atraksi elektrostatik, ligan Spesifisitas dan berbagai gugus fungsi pada *biochar* juga dapat berinteraksi dengan berbagai limbah dengan membentuk kompleksitas atau pengendapan fase mineral padat. Dibandingkan dengan karbon aktif, *biochar* merupakan adsorben potensial berbiaya rendah dan efektif. Produksi karbon aktif membutuhkan suhu lebih tinggi dan proses aktivasi tambahan. Pada akhirnya, produksi *biochar* lebih murah dengan kebutuhan energi yang lebih rendah (Patra ***et al.***, 2017).

Biochar merupakan suatu substansi yang berasal dari arang kayu berpori (*porous*), yang sering disebut *charcoal* atau *agrichar*. Hal ini karena *biochar* berasal dari makhluk hidup dan sering juga disebut sebagai arang hayati. Dalam proses produksi *biochar* dapat dihasilkan dari limbah pertanian atau kehutanan, potongan kayu, tempurung kelapa, tandan kelapa sawit, tongkol jagung, sekam padi, dan bahan organik lainnya. Secara teoritis, dalam *biochar* tersimpan hingga 50 % karbon bahan baku dalam bentuk arang kayu berpori. Bahan dasar yang digunakan dalam pembuatan *biochar* mempengaruhi sifat *biochar* itu sendiri (Anischan, 2009).

Biochar telah menarik banyak perhatian karena kapasitas adsorpsi yang sangat baik untuk logam berat dan polutan organik dalam larutan air. Namun, selanjutnya pemisahan *biochar* bubuk dari media berair biasanya membutuhkan

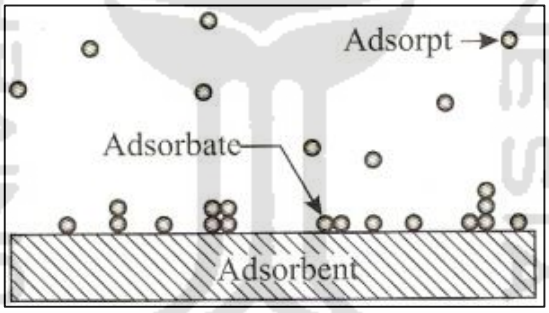
langkah-langkah sentrifugasi dan filtrasi, yang membatasi aplikasi *biochar* dalam skala besar pengolahan air limbah. Selain itu, desorpsi polutan yang teradsorpsi pada *biochar* mengarah pada polusi sekunder. Oleh karena itu, sangat penting untuk mengatasi kekurangan *biochar* agar meningkatkan kegunaannya dalam remediasi polusi air (Yi *et al.,* 2019).

Gugus fungsional pada permukaan *biochar*/Fe_3O_4 memainkan peran penting dalam adsorpsi polutan, dan pemahaman tentang sifat untuk meningkatkan fungsionalisasi permukaan *biochar*/Fe_3O_4 dalam mengoptimalkan kinerja adsorpsi. Teknik paling paling umum yang biasa dipakai adalah FTIR, digunakan untuk menganalisis secara kualitatif kelompok fungsional pada permukaan *biochar*/Fe_3O_4. Berdasarkan penelitian sebelumnya bahwa *biochar*/Fe_3O_4 biasanya memberikan vibrasi *stretching* O-H adalah dekat 3400 cm^{-1}, dan gugus fungsi CH, CH_3 dan CH_2 berada di 2959, 2925 dan 2854 cm^{-1}. Demikian pula, puncak getaran ikatan C = O diamati pada 1735 cm^{-1} (Zhang *et al.*, 2018). Sedangkan serapan vibrasi ikatan Fe-O terdeteksi pada 580 cm^{-1}, yang menandakan adanya zat besi oksida dan dengan demikian secara tidak langsung mengkonfirmasi keberhasilan sintesis *biochar*/Fe_3O_4 (Yi *et al.*, 2019).

Luas permukaan spesifik adalah indeks penting untuk mengukur kualitas adsorben. Luas permukaan spesifik *biochar*/Fe_3O_4 berkaitan erat dengan porositasnya, dan sering berbeda sesuai dengan sifat spesies magnetik yang ada. Menurut literatur, luas permukaan spesifik *biochar*/Fe_3O_4 adalah 1,80 ~ 2579 m^2/g, dimana nilai ini juga dipengaruhi oleh metode sintesis dan bahan baku (Yi *et al.*, 2019). *biochar*/Fe_3O_4 dapat diaplikasi secara luas sebagai adsorben dalam pengolahan air limbah seperti untuk penghapusan kontaminan cadmium, arsenik, timah, metilen biru, dan fosfat. Selain itu, *biochar*/Fe_3O_4 juga dapat digunakan sebagai electroda untuk superkapasitor. Sehingga dapat meningkatkan nilai kapasitas dan konduktivitas listrik (Thines *et al.*, 2017).

3.3 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses pemisahan, dimana molekul cenderung berkonsentrasi pada permukaan adsorben sebagai hasil dari gaya Van der Waals yang ada diantara molekul-molekul. Dalam proses adsorpsi, suatu molekul atau ion (adsorbat) mengadsorpsi suatu gas atau larutan *bulk sticks* pada permukaan benda padat sehingga disebut sebagai adsorben. Dapat diartikan bahwa adsorbat merupakan zat yang berkonsentrasi pada permukaan material, sedangkan adsorben merupakan bahan yang permukaannya diadsorp. Dimana hanya permukaan adsorben yang terlibat dan adsorbat tidak berdifusi kedalam struktur adsorben (disebut sebagai proses penyerapan). Adsorbabilitas dapat meningkat ketika berat molekul senyawa tinggi, jumlah gugus fungsi seperti ikatan rangkap atau senyawa halogen tinggi, dan kepolaran molekul tinggi (Artioli, 2008; Gawande *et al.*, 2017).



Gambar 3. Contoh proses adsorpsi (Pudjaatmaka, 2005)

Adsorpsi dikategorikan sebagai metode yang efisien dalam menghadapi masalah kontaminasi limbah cair domestik maupun industri, karena kemampuannya dalam menghilangkan bau dan menurunkan kadar zat warna dari suatu larutan tanpa mengubahnya menjadi senyawa yang lebih berbahaya. Penggunaan adsorben dalam proses adsorpsi memiliki beberapa keuntungan diantaranya adalah memiliki pori yang luas, hidrofobik, stabil dalam temperatur tinggi, tidak memiliki aktivitas katalitik dan mudah diregenerasi (Wahab *et al.*, 2005). Berikut ini adsorben dapat dikategorikan kedalam tiga kelas (Gawande *et al.*, 2017):

1. Senyawa yang mengandung oksigen biasanya hidrofilik dan polar, seperti silika gel dan zeolit.
2. Senyawa berbasis karbon biasanya nonpolar (hidrofobik), seperti karbon aktif dan grafit.
3. Senyawa berbasis polimer merupakan senyawa yang memiliki gugus fungsi polar/ nonpolar dalam matriks polimer berpori.

Proses adsorpsi terjadi ketika molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben akibat sifat kimia dan fisika. Proses adsorpsi dapat dipengaruhi oleh sifat zat padat yang mengadsorpsi, sifat atom/molekul yang diserap, konsentrasi, suhu, dll. Pada proses adsorpsi terbagi menjadi tiga tahap yaitu :

1. Transfer molekul-molekul zat terlarut yang teradsorpsi menuju lapisan film yang mengelilingi adsorben.
2. Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui lapisan film (*film diffusion process*).
3. Adsopsi zat terlarut yang teradsorpsi pada dinding pori.

Berdasarkan dari kekuatan dalam berinteraksi, adsorpsi dapat dikelompokkan menjadi dua jenis yaitu adsorpsi fisika dan kimia (Bansal, 2005):

1. Adsorpsi fisika

   Terjadi karena pengaruh gaya Van der Waals yaitu gaya tarik menarik antar molekul yang lemah. Hal ini yang menyebabkan adsorbat dapat bergerak bebas di permukaan adsorben. Gaya antar molekul sendiri merupakan gaya tarik antar molekul fluida dengan permukaan padat, sedangakan gaya intermolekular adalah gaya tarik antar molekul-molekul fluida itu sendiri.
2. Adsorpsi kimia

   Terjadi karena adanya reaksi kimia akibat pertukaran atau pemakaian bersama elektron antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben. Ikatan yang terbentuk antara adsorbat dengan

adsorben adalah ikatan kimia dan ikatan itu lebih kuat daripada adsorpsi fisika (Van der Waals).

Berikut ini merupakan beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi dalam sistem *batch* (Asip *et al.*, 2008) :

1. Proses pengadukan

   Ketika proses pengadukan cenderung lambat maka adsorban sukar menebus lapisan layar antara permukaan adsorben dengan film difusi yang merupakan faktor pembatas yang memperkecil kecepatan penyerapan. Apabila pengadukan sesuai maka meningkatkan film difusi sampai titik pori difusi yang merupakan faktor pembatas dalam sistem *batch* dilakukan pengadukan yang tinggi.
2. Karakteristik Adsorban

   Sifat permukaan mempengaruhi dalam proses adsorpsi yaitu energy permukaan dan gaya tarik permukaan. Oleh sebab itu sifat fisik dari adsorben yang digunakan berperan penting dalam proses adsorpsi seperti ukuran partikel dan luas permukaan.
3. Kelarutan Adsorban

   Molekul-molekul yang ada dalam larutan harus dapat berpisah dari cairannya. Selain itu, dapat berikatan dengan permukaan adsorben saat proses adsorpsi berlangsung. Sifat unsur yang terlarut mempunyai gaya tarik-menarik terhadap cairannya yang lebih kuat bila dibandingkan dengan unsur yang sukar larut. Dengan demikian unsur yang terlarut akan lebih sulit terserap pada adsorben bila dibandingkan dengan unsur yang tidak larut.

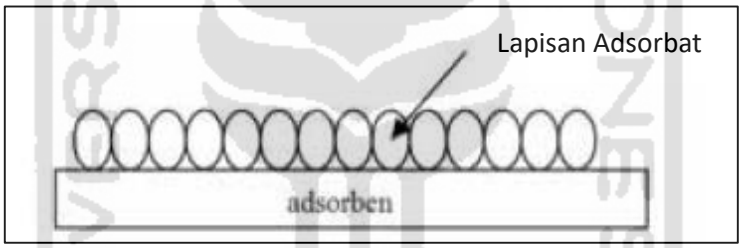
3.4 Adsorpsi Isoterm

Adsorpsi biasanya berkaitan dengan adsorpsi isoterm. Proses adsorpsi isoterm dapat diartikan sebagai fungsi konsentrasi antara zat terlarut yang terjerap oleh padatan terhadap konsentrasi larutan. Sehingga tipe isoterm dapat digunakan untuk mempelajari suatu mekanisme adsorpsi. Adapun adsorpsi

untuk fase cair-padat biasanya mengikuti tipe isoterm Langmuir dan Freundlich.

1. Adsorpsi Isoterm Langmuir

Pada tahun 1918, Irving Langmuir menerbitkan suatu teori model sederhana tentang adsorpsi isoterm untuk gas teradsorpsi ke padatan. Hal ini merupakan isoterm semi-empiris yang diturunkan dari mekanisme kinetik yang diusulkan. Model tersebut dapat mengartikan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben. Berdasarkan teorinya, Langmuir menghasilkan persamaan yang jelas antara jumlah situs aktif dari permukaan yang mengalami adsropsi dan tekanan. Persamaan ini disebut Langmuir *equation* (Gawande *et al.*, 2017).



Gambar 4. Ilustrasi Adsorpsi Persamaan Langmuir (Handayani & Sulistyono, 2009).

Isoterm Langmuir merupakan suatu proses adsorpsi secara kimia atau kimisorpsi. Kimisorpsi adalah adsorpsi yang melibatkan ikatan kimia secara kuat antara sisi aktif permukaan adsorben dengan molekul adsorbat yang dipengaruhi oleh densitas elektron (Handayani & Sulistyono, 2009). Persamaan Langmuir didasarkan atas asumsi sebagai berikut:

- Adsorben dilapisi satu lapisan molekul gas adsorbat (unimolekular atau *monolayer*)
- Molekul teradsorpsi tidak bebas bergerak pada permukaan
- Tidak ada interaksi lateral di antara molekul-molekul adsorbat
- Entalpi adsorpsi sama untuk semua molekul

Persamaan isoterm Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Persamaan untuk model Langmuir ini terlihat pada persamaan 1.

$$Qe = \frac{Qm.KL.Ce}{1+ KL.Ce} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

Sedangkan bentuk liniernya terlihat dalam persamaan 2.

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{KLQm} + \frac{1}{Qm}\ Ce \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

Keterangan :

Qe = massa adsorbat yang teradsorpsi dalam pergram adsorben

Ce = konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L)

K_L, Q_m = konstanta empiris

(Atkins, 1996).

2. Adsorpsi Isoterm Freundlich

Adsorpsi Freundlich isoterm adalah isoterm adsorpsi yang merupakan kurva menghubungkan konsentrasi zat terlarut di permukaan dari adsorben, dengan konsentrasi zat terlarut dalam cairan yang bersentuhan. Pada 1909, Freundlich memberikan ekspresi empiris yang mewakili variasi isotermal adsorpsi dari jumlah gas yang teradsorpsi dengan satuan massa adsorben padat dengan tekanan. Persamaan ini dikenal sebagai Freundlich Isoterm Adsorpsi atau persamaan Adsorpsi Freundlich (Gawande *et al.*, 2017).

Pendekatan yang digunakan untuk isoterm Freundlich yakni menganggap bahwa X_m merupakan berat zat terlarut dalam per gram adsorben dan *c* merupakan konsentrasi zat terlarut dalam larutan. Sehingga dari konsep tersebut dapat diturunkan persamaan (3) dan (4).

$$\frac{X_m}{m} = k.\ C^{1/n} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$$\log \left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log C \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Keterangan :

X_m = berat zat yang diadsorpsi (mg)

m = berat adsorben (mg)

C = konsentrasi zat (mg/L).

Nilai *k* dan *n* merupakan konstanta adsorpsi yang nilainya bergantung pada adsorben dan suhu ketika adsorpsi. Apabila dibuat kurva log *x/m* terhadap log *C* maka didapat persamaan linier dengan intersep log *k* dan kemiringan *1/n*, sehingga nilai *k* dan *n* dapat dihitung (Handayani & Sulistyono, 2009).

Tipe isoterm Freundlich didasarkan atas pendapat bahwa adsorben memiliki permukaan yang heterogen serta tiap molekulnya memiliki peluang penjerapan yang berbeda. Persamaan isoterm Freundlich umumnya digunakan untuk penetapan praktis, hal ini karena biasa memberikan korelasi yang memuaskan (Langenati *et al*., 2012).

3.5 Aktivasi

Aktivasi merupakan proses dalam pembuatan karbon aktif atau *biochar* yang bertujuan untuk menambah dan mengembangkan volume pori, serta memperbesar diameter pori. Melalui proses aktivasi, biasanya arang akan memiliki daya adsorpsi yang semakin meningkat.

Aktivasi adsorben dapat dilakukan dengan aktivasi fisika maupun kimia. Aktivasi fisika merupakan proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan bantuan panas, uap dan CO_2 (Sembiring & Sinaga, 2003). Metode aktivasi secara fisika antara lain dengan menggunakan uap air, gas karbon dioksida, oksigen, dan nitrogen. Gas-gas tersebut berfungsi untuk

mengembangkan struktur rongga yang ada pada arang sehingga memperluas permukaannya, menghilangkan konstituen yang mudah menguap dan membuang produksi tar atau hidrokarbon-hidrokarbon pengotor yang ada pada adsorben. Kenaikan temperatur aktivasi pada kisaran 450 - 700 °C dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dari adsorben (Raharjo, 1997).

Aktivasi kimia merupakan proses pemutusan rantai karbon dari senyawa organik dengan pemakaian bahan-bahan kimia (Sembiring & Sinaga, 2003). Aktivasi secara kimia biasanya menggunakan bahan-bahan pengaktif seperti garam kalsium klorida ($CaCl_2$), magnesium klorida ($MgCl_2$), seng klorida ($ZnCl_2$), natrium hidroksida (NaOH), natrium karbonat (Na_2CO3) dan natrium klorida (NaCl). Bahan-bahan pengaktif tersebut berfungsi untuk mendegradasi atau penghidrasi molekul organik selama proses karbonisasi, membatasi pembentukan tar, membantu dekomposisi senyawa organik pada aktivasi berikutnya, dehidrasi air yang terjebak dalam rongga-rongga karbon, membantu menghilangkan endapan hidrokarbon yang dihasilkan saat proses karbonisasi dan melindungi 9 permukaan karbon sehingga kemungkinan terjadinya oksidasi dapat dikurangi (Manocha, 2003).

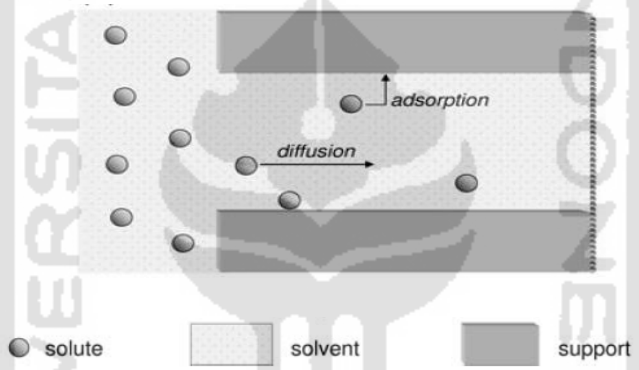
3.6 Impregnasi Basah

Impregnasi merupakan suatu proses pendispersian secara total menggunakan zat tertentu. Metode ini adalah teknik klasik yang sering dilakukan karena cukup sederhana dalam pengerjaannya. Metode impregnasi biasa digunakan untuk preparasi katalis dengan komponen aktif seperti logam, surfaktan, maupun asam dan basa. Tujuan dari metode ini adalah untuk mengisi pori-pori padatan dengan logam oksida pada konsentrasi tertentu. Tahap selanjutnya dilakukan pengeringan dan pemanasan pada temperatur tinggi, yang menyebabkan spesi menjadi aktif dan prekursor mengalami dekomposisi (Regalbuto, 2007). Berikut ini merupakan faktor yang dapat mempengaruhi proses impregnasi :

1. Kemampuan migrasi suatu larutan dan kemampuan adsorpsi dari pori-pori sampel.

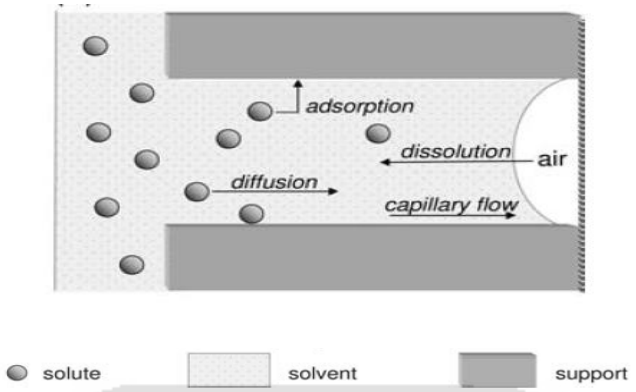
2. Homogenitas dari distribusi larutan pada pori-pori sampel.
3. Ion penghitung (*counter ions*), jenis pelarut, dan prekursor yang akan diimpregnasikan berdasarkan sifat fisik maupun kimianya.
4. Faktor lain seperti konsentrasi, temperatur, penguapan pelarut, dan kalsinasi (Jong, 2009; Regalbuto, 2007).

Berdasarkan faktor tersebut maka metode impregnasi dibagi menjadi dua yakni impregnasi basah (*wet impregnation*) dan impregnasi kering (*dry impregnation*). Namun dalam penelitian ini akan digunakan metode impregnasi basah.



Gambar 5. Interaksi Antara Prekursor dan *Support* (sampel) pada Metode Impregnasi Basah (Jong, 2009).

Metode impregnasi basah menggunakan prinsip difusi untuk memasukkan logam oksida kedalam pori-pori sampel. Dalam pengerjaanya volume larutan prekursor lebih besar daripada volume pori sampel. Secara umum metode ini cukup sederhana, yakni hanya dengan melarutkan garam logam kedalam pelarut kemudian dilanjutkan merendam sampel hingga waktu yang ditentuakan (Jong, 2009).



Gambar 6. Interaksi Antara Prekursor dan *Support* (Sampel) pada Metode Impregnasi Kering (Jong, 2009).

Berbeda dengan impregnasi basah, metode impregnasi kering adalah biasanya digunakan dalam sintesis katalis dan merupakan metode paling sederhana dari metode lainnya. Pada impregnasi kering, sampel yang digunakan berupa padatan kering yang akan berinteraksi dengan larutan prekursor dengan volume yang sama dengan pori-pori sampel.

3.7 Oksida Besi (Fe_3O_4)

Oksida besi merupakan salah satu mineral dalam tanah atau bumi. Mineral pada oksida besi tersebut bersifat amfoter serta memiliki daya serap yang tinggi. Terdapat 16 fase oksida besi murni, salah satunya yaitu oksida, hidroksida, dan oksi-hidroksida. Oksida besi tersusun atas Fe bersamaan dengan atom O dan/atau OH. Sebagian besar senyawa zat besi dalam keadaan trivalen, memilki kelarutan rendah, dan memilki warna-warna yang cerah (Karlsson *et al.*, 2015). Oksida besi merupakan logam oksida transisi yang paling penting dalam bidang aplikasi teknologi. Oksida besi telah digunakan dalam berbagai jenis industri karena merupakan elemen yang berlimpah di bumi, bahan multifungsi, murah, dan ramah lingkungan. Logam oksida dapat diaplikasikan sebagai katalis, sorben, pigmen, flokulan, pelapis, dll. (Hayashi, 2018).

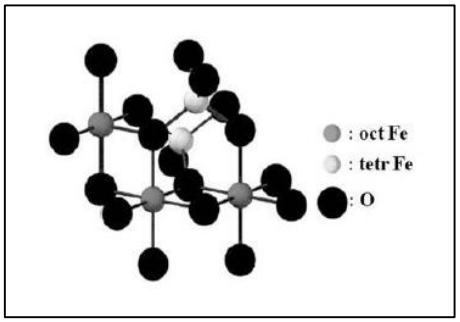
Oksida besi memiliki sifat stabilitas yang tinggi, warnanya menarik dan memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi (hingga > 100 m^2/g), sehingga cocok digunakan sebagai adsorben ion terlarut, molekul dan gas dalam jumlah

besar. Oksida besi diklasifikasikan menjadi empat fase yaitu magnetit (Fe_3O_4), magemit (γ- Fe_2O_3), hematit (α-Fe_2O_3), dan geotit (FeO(OH)) (Chen *et al.*, 2015). Bahan oksida ini menunjukkan potensi yang sangat besar untuk aplikasi dalam pengolahan air limbah karena sifatnya magnetik, selektivitas, reaktivitas dan kemampuan biokompatibilitas. Oksida besi juga telah digunakan di berbagai bidang penelitian termasuk katalisis, remediasi lingkungan, media penyimpanan magnetik, biomedis, ferrofluid, resonansi magnetik aplikasi pencitraan dan elektrokimia. Berikut ini merupakan macam-macam oksida besi :

1. Magnetit (Fe_3O_4)

   Adalah salah satu fase oksida besi yang mempunyai sifat magnet terbesar diantara fase-fase lainnya. Sebagian besar sifat magnetik dari Fe_3O_4 dipengaruhi oleh morfologi, ukuran dan karakteristik fisika dari partikel tunggal, serta interaksi antarmuka. Sehingga bahan yang telah diaktifkan dengan magnetit dapat merespon medan magnet dan mempermudah proses pemisahannya. Untuk partikel yang memiliki ukuran kurang dari 30 nm, magnetit menunjukkan sifat-sifat super paramagnetik. Magnetit memilki ciri fisik berwarna hitam, bersifat ferrimagnetik yang mengandung Fe^2 dan Fe^3, dan mempunyai struktur spinel terbalik (Cornell & Schwertmann, 2003; Mahmuda *et al.*, 2014)

   Magnetit (Fe_3O_4) yang dikembangkan saat ini adalah sefasa dengan besi oksida berukuran nanopartikel yang mempunyai sifat amfoterik dan memiliki daya serap tinggi. Selain itu, magnetit (Fe_3O_4) memiliki sifat energi permukaan yang tinggi, sifat racunnya rendah, biokompatibel (Nengsih, 2019), memiliki medan koersivitas yang tinggi, dalam ukuran nanopartikel dapat bertingkah laku superparamagnetik, dan memiliki daya serap yang tinggi serta mampu mentransfer electron. Sifat magnet tersebut yang membuat magnetit banyak digunakan dalam berbagai aplikasi (Rahimah *et al*,. 2019).



Gambar 7. Struktur Magnetit (Fisli *et al.*, 2018).

Sintesis magnetit kini mengalami perkembangan yang pesat berbagai metode diketahui dapat digunakan diantaranya kopresipitasi *sol-gel*, impregnasi, fabrikasi energy tinggi, *reducing*, hidrotermal, aerosol dan elektrokimia (Day & Underwood, 1986; Do *et al.*, 2011). Pembuatan bahan dengan fasa magnetit (Fe_3O_4) semurni mungkin penting dilakukan untuk mengoptimalkan sifat magnetik oksida besi yang akan dihasilkan. Fasa Fe_3O_4 terbentuk saat proses sintesis dari reaksi antara Fe (II) dan Fe (III) dengan perbandingan stoikiometris rasio molar (1:2). Akibat bahan Fe (II) cenderung mudah teroksidasi dan membentuk Fe(III). Sehingga selain fasa Fe_3O_4, cenderung akan terbentuk fasa γ-Fe_2O_3. Untuk mengendalikan proses oksidasi ini dilakukan misalnya dengan mengalirkan N_2 maupun dengan menjaga suasana vakum selama reaksi berlangsung. Meskipun demikian proses magnetisasi maksimal yang diperoleh dengan metode presipitasi baru mencapai 74 emu/gram, sedangkan dengan metode sonokimia 83 emu/gram (Sulungbudi & Ridwan, 2006).

Teknologi magnetit dapat diaplikasikan dalam lingkungan untuk membantu proses pemisahan. Penggabungan adsorben dengan nanopartikel magnet akan menghasilkan bahan komposit/modifkasi baru yang mempunyai dua sifat yaitu; sifat magnet dan sifat adsorpsi. Sifat magnet dapat digunakan ketika proses pemisahan partikel komposit dalam air kontaminan dengan menggunakan batangan magnet. Sehingga diperoleh keuntungan pemisahan secara lebih mudah, sederhana, cepat dan efisien dalam mengambil kembali adsorben dari air limbah. Berikut ini merupakan

contoh penggunaan teknologi magnet dalam membatu proses pemisahan adsorben dalam air, yaitu; kitosan/Fe_3O_4, Fe_3O_4/*biochar*, Fe_3O_4/karbon aktif, Fe_3O_4/bentonit, Fe_3O_4, /SiO_2, dan Fe_3O_4/zeolit (Fisli *et al.*, 2018).

2. Magemit atau γ-Fe_2O_3

Magemit secara fisik berwarna merah kecoklatan, bersifat ferrimagnetik isostructural dengan magnetit, tetapi dengan situs kation yang kurang. Fase magnetit dan magemit mempunyai sifat magnetic yang baik, sehingga sering digunakan dalam berbagai aplikasi biomedis sebagai *"contrast agent"* untuk pencitraan resonans magnet (MRI) dan dapat digunakan sebagai penjerap logam berat dalam pengolahan air limbah.

3. Hematit atau α- Fe_2O_3

Adalah mineral berwarna merah dan banyak terkandung pada batuan atau tanah. Mineral ini memilki sifat antiferomagnetik pada temperatur dibawah -10°C.

4. Geotit atau FeO(OH)

Adalah mineral berwarna kuning kecoklatan dan juga bersifat antiferomagnetik.

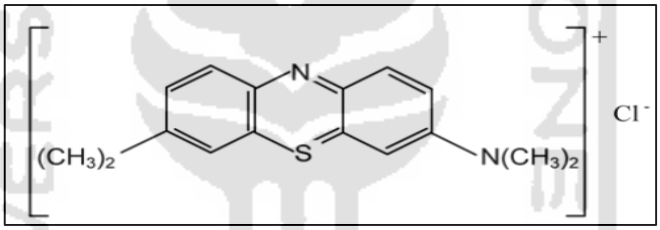
Struktur oksida besi dapat ditentukan berdasarkan prinsip dari *single crytal X-ray diffraction* atau *neuron diffraction* dengan informasi tambahan seperti spektroskopi inframerah, difraksi elektron, dan mikroskop elektron beresolusi tinggi. Oksida besi, hidroksida, dan oksi hidroksida terdiri dari ion Fe dan O^{2-} atau ion OH-. Karena anion jauh lebih besar daripada kation (radius dari O^{2-} adalah 0,14 nm, sedangkan dari Fe^3 dan Fe^2 masing-masing 0,065 nm dan 0,082 nm), maka susunan anion mengatur struktur kristal dan kemudahan interkonversi topologis antara oksida besi yang berbeda (Cornell & Schwertmann, 2003).

3.8 Metilen Biru (MB)

Metilen biru dengan rumus molekul ($C_{16}H_{18}CIN_3S$), memilki nama kimia [3,7-bis(*Dimethylamino*)-phenaza-*thionium chloride Tetramethylthionine*

chloride] adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang bersifat racun. Metilen biru (MB) merupakan salah satu pewarna kationik *thiazine* yang banyak digunakan karena harganya cukup murah, dan mudah didapat (Hamdaoui & Chiha, 2007). Zat warna MB sering digunakan dalam pewarnaan kapas, wol, sutra, kulit, dan pelapis kertas karena menghasilkan warna yang terang, sehingga proses pewarnaan menjadi cepat dan mudah diaplikasikan (Choi & Yu, 2019; Nurhasni & Hendrawati, 2018).

Senyawa MB memiliki bentuk kristal yang berwana hijau gelap dan ketika dilarutkan dengan air atau alkohol maka akan menghasilkan larutan berwarna biru. Metilen biru (MB) memilki bobot molekul 319,86 g/mol, titik lebur 105°C, dan daya larut sebesar 4,36 x 10^4 mg/L (Endang, 2006).



Gambar 8. Struktur Kimia Metilen Biru (Hamdaoui & Chiha, 2007).

Metilen biru dalam konsentrasi larutan dapat dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 664 nm (Hong *et al.*, 2009). Molekul zat warna terdiri dari zat organik jenuh dan gugus kromofor sebagai pembawa zat warna. Kromofor zat aktif biasanya merupakan sistem azo dan antrakuinon dengan berat molekul relatif kecil serta daya serap terhadap serat cenderung tidak besar. Sehingga zat warna yang tidak bereaksi dengan serat mudah dihilangkan (Manurung *et al.*, 2004).

Warna biru yang ada pada MB merupakan senyawa komplementer yang dapat dilihat pada daerah visible dengan spektrum cahaya pada panjang gelombang 500-700 nm. Hal ini yang membuat penentuan panjang gelombang MB terletak pada range panjang gelombang tersebut (Day & Underwoood, 2002). Hadayani *et al.* (2015) menyebutkan bahwa larutan MB pada pH rendah

(pH < 7) memiliki efisiensi dan kapasitas adsorpsi cenderung meningkat. Hal ini karena sifat kationik metilen biru memainkan peranan penting pada mekanisme adsorpsi. Sifat kationik tersebut baru akan tampak pada pH asam, sehingga metilen biru yang memiliki spesiesi bermuatan positif akan berikatan dengan sisi adsorben yang bermuatan negatif. Sifat inilah yang menyebabkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi cenderung meningkat pada saat pH larutan diturunkan.

Metilen biru merupakan salah satu zat warna yang paling sering digunakan dalam bidang industri tekstil. Dalam proses pewarnaan, senyawa MB hanya digunakan sekitar 5% sedangkan sisanya yaitu 95% akan dibuang sebagai limbah. Meskipun limbah MB tidak terlalu bahaya, tetapi dapat mengakibatkan beberapa efek serius apabila terpapar akut seperti dapat meningkatkan detak jantung, mual, muntah, dapat menyebabkan iritasi pada saluran pencernaan apabila tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh kulit. Akibat dampak serius yang ditimbulkan dari metilen biru, maka dalam penggunaanya di lingkungan cukup rendah. Hal ini berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup yaitu Kep51/MENLH/10/1995 tentang baku mutu limbah cair metilen biru dengan ambang batas 5-10 mg/L (Hadayani *et al.*, 2015).

Gugus kromofor merupakan gugus yang mengakibatkan molekul tersebut menjadi berwarna. Pada Tabel 1. disajikan beberapa nama gugus kromofor serta struktur kimianya yang memberi daya ikat terhadap serat yang diwarnainya. Gugus kromofor zat warna reaktif biasanya adalah sistem azo dan antrakuinon yang memiliki berat molekul kecil. Sehingga daya serap terhadap serat tidak besar dan zat warna yang tidak bereaksi dengan serat mudah untuk dihilangkan.

Tabel 1. Nama dan Struktur Kimia Gugus Kromofor

Nama Gugus	Struktur Kimia
Nitroso	NO atau (-N-OH)
Nitro	NO_2 atau (NN-OOH)
Grup Azo	-N=N-
Grup Etilen	-C=C-
Grup Karbonil	-CO-
Grup Karbon-Nitrogen	-C=NH; CH=N-
Grup Karbon Sulfur	-C=S; -C-S-S-C-

(Manurung *et al.*, 2004).

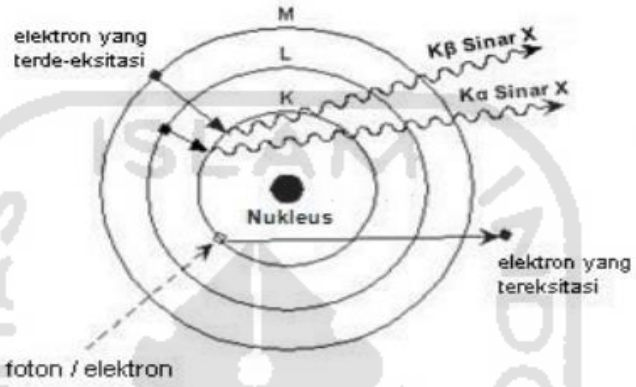
Gugus-gugus penghubung dapat mempengaruhi daya serap dan ketahanan zat warna terhadap asam atau basa. Gugus-gugus reaktif merupakan bagian-bagian dari zat warna yang mudah lepas. Dengan lepasnya gugus reaktif ini maka zat warna menjadi mudah bereaksi dengan serat kain. Pada umumnya agar reaksi dapat berjalan dengan baik maka diperlukan penambahan alkali atau asam sehingga mencapai pH tertentu (Manurung *et al*., 2004).

3.9 Difraksi Sinar-X (XRD)

Sinar-X ditemukan pertama kali oleh fisikawan bernama Wilhem Conrad Rontgen pada tahun 1895. Rontgen melakukan percobaan dengan melewatkan muatan listrik melalui tabung dengan kevakuman tinggi, dimana sifat-sifat sinar-X belum dapat diketahui pada saat itu. Baru pada penelitian selanjutnya diketahui bahwa sinar-X adalah radiasi gelombang elektromagnetik, sama seperti cahaya tampak namun memiliki panjang gelombang yang berbeda dengan panjang gelombang yang berkisar pada 1 Å. Sinar-X terletak di antara sinar sigma dan sinar ultraviolet dalam spektrum gelombang elektromagnetik (Cullity, 2001).

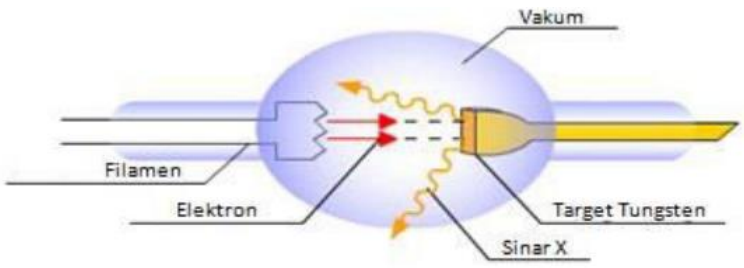
Radiasi sinar-X dapat terjadi karena transisi elektron dari orbital yang memiliki tingkat energi lebih tinggi menuju orbital dengan tingkat energi yang lebih rendah dengan melalui tahapan berikut:

a. Sebuah elektron yang terletak di kulit bagian dalam terpental ke luar atom karena adanya berkas cahaya atau berkas elektron dari luar.
b. Kekosongan elektron ini selanjutnya digantikan oleh elektron dari kulit yang lebih luar disertai pemancaran sinar-X. Peristiwa ini diperlihatkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Pembentukan Sinar-X sebagai Akibat Transisi Elektron (Setiabudi *et al.*, 2012).

Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik pada panjang gelombang berkisar 0,1 nm. Radiasi yang dipancarkan ini memiliki energi yang khas sesuai dengan transisi elektron yang terjadi. Sinar-X dapat diproduksi di dalam sebuah wadah (tabung) kedap udara dengan cara memanaskan filamen sehingga mengeksitasikan elektronnya yang kemudian diakselerasi (dipercepat) dengan listrik bertegangan tinggi sehingga elektron memiliki energi kinetik yang tinggi. Elektron yang bermuatan negatif akan bergerak menuju sebuah plat logam yang diletakan pada bagian anoda yang bermuatan positif.



Gambar 10. Proses Pembentukan Sinar-X dalam Tabung Elektron (Setiabudi *et al.*, 2012).

Gerakan elektron yang berkecepatan tinggi dihentikan oleh suatu bahan yang ditempatkan pada anoda. Tumbukan antara elektron dengan anoda ini menghasilkan sinar-X, pada tumbukan antara elektron dengan sasaran akan ada energi yang hilang. Energi ini akan diserap oleh sasaran dan berubah menjadi panas sehingga bahan sasaran akan mudah meleleh. Untuk menghindarinya bahan sasaran dipilih dalam bentuk padat. Bahan yang biasa digunakan sebagai anoda adalah platina, wolfram, atau tungsten (Hoxter, 1982).

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan salah satu instrumen kimia yang digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa yakni dengan mengamati pola pembiasan cahaya sebagai akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya (Setiabudi *et al.*, 2012).

XRD dapat digunakan untuk karakterisasi struktur dan komposisi bahan. Difraktometer pada sinar-X terdiri dari X-ray generator yang digunakan untuk mengontrol arah sinar X-ray, posisi, orientasi sampel serta detektor. Kemudian terdapat juga detektor dan komputer yang digunakan untuk mengumpulkan dan menganalisis data. Dalam metode ini, sinar-x monokromatik dipancarkan ke arah material dan berkas intensitas difraksi diukur sebagai fungsi sudut kejadian. Di mana ruang kristal interplanar d, sehingga jarak antara atom dalam materi akan dihitung berdasarkan persamaan Bragg seperti yang terlihat pada persamaan (5).

$$2d = \sin\theta = \lambda \text{.....} (5)$$

dimana,

λ = panjang gelombang sinar-X

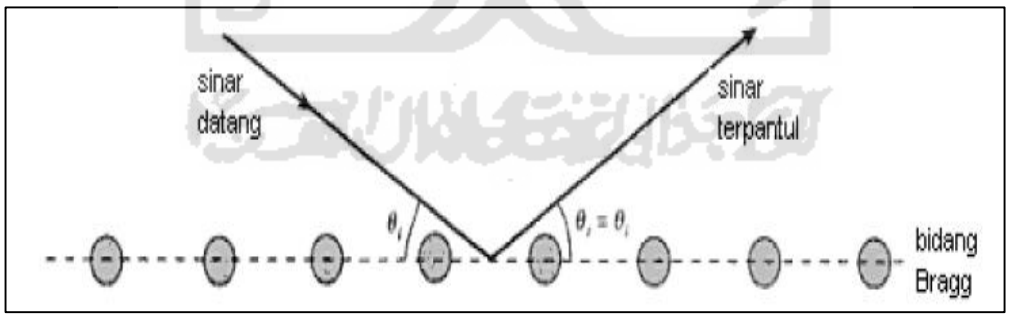
θ = adalah fungsi sudut

Hal ini karena jarak bidang interatomik d dengan sudut difraksi menunjukkan komposisi material dan fitur struktural seperti bentuk dan dimensi sel satuan,

lebar serta pergeseran garis difraksi yang berisi berbagai informasi seperti ukuran kristal, *residual stress*, dll (Omidi *et al.,* 2017).

Prinsip kerja XRD secara sederhana dapat dijelaskan bahwa, setiap senyawa terdiri dari susunan atom-atom yang membentuk bidang tertentu. Sehingga ketika datang partikel cahaya (foton) dengan sudut tertentu maka akan menghasilkan pola pantulan dan pembiasan yang khas. Dalam XRD, pola difraksi adalah besar sudut-sudut yang terbentuk sebagai hasil dari difraksi berkas cahaya oleh kristal pada material bahan. Nilai sudut tersebut dinyatakan dalam 2θ, dimana θ merupakan sudut datang cahaya. Sedangkan nilai 2θ adalah besar sudut datang dengan sudut difraksi yang terdeteksi oleh detector (Setiabudi *et al.,* 2012).

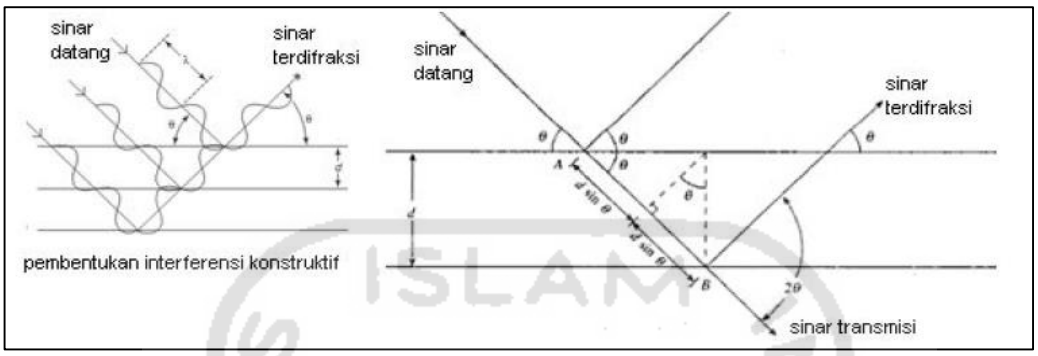
Dalam Hukum Bragg hasil interaksi antara sinar-X yang dipantulkan oleh material dapat dirumuskan secara matematik sebagai proses difraksi yang terjadi. Pantulan elastis atau *elastic scattering* dapat dihasilkan akibat dari pantulan yang tidak mengalami kehilangan energi. Bragg menunjukkan bahwa bidang yang berisi atom-atom di dalam kristal akan memantulkan radiasi dengan cara yang sama persis dengan peristiwa pemantulan cahaya di bidang cermin (Setiabudi *et al.,* 2012).



Gambar 11. Pemantulan Cahaya Pada Bidang Kristal (Hukum Bragg) (Setiabudi *et al.,* 2012).

Menurut Setiabudi *et al.* (2012) apabila sinar datang mengenai bidang yang tersusun secara paralel dan berjarak d satu sama lain maka kemungkinan yang terjadi adalah sinar-sinar datang akan dipantulkan kembali oleh bidang dan saling berinterferensi secara konstruktif sehingga menghasilkan penguatan

terhadap sinar pantul dan menyebabkan terjadinya difraksi. Seperti terlihat pada gambar dibawah ini, panjang gelombang lintasan berkas cahaya **λab = 2dsinθ**, yang selanjutnya dikenal sebagai Hukum Bragg.



Gambar 12. Proses Difraksi Sebagai Akibat Interferensi Konstruktif (Setiabudi *et al.*, 2012).

3.10 *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

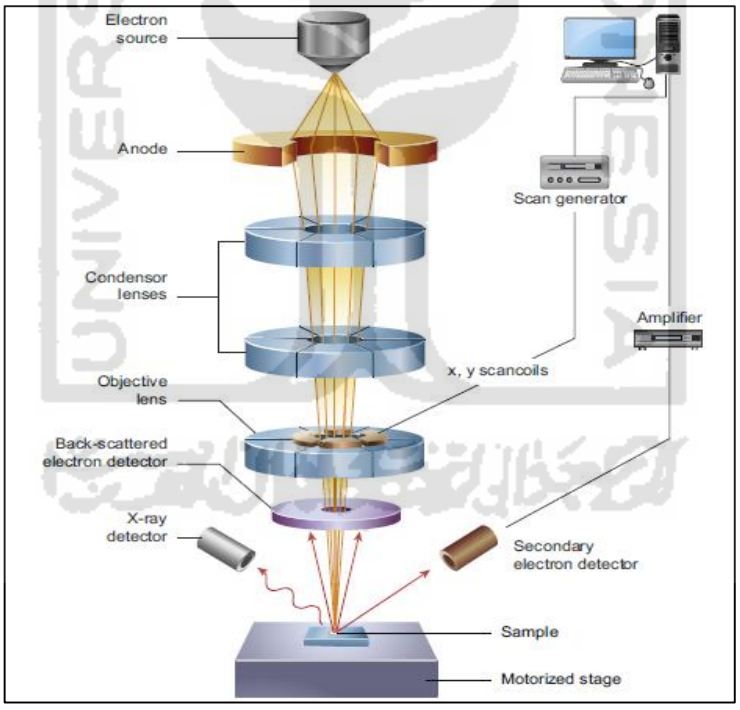
Scanning electron microscopy merupakan sebuah mikroskop elektron yang dapat menampilkan gambar permukaan dan rincian suatu spesimen yang beresolusi tinggi. SEM memiliki perbesaran 10 - 3.000.000 kali, *dept of field* 4 – 0,4 mm dan resolusi sebesar 1 – 10 nm. Kombinasi yang baik tersebut, membuat SEM sering digunakan untuk keperluan penelitian maupun industri (Inkson, 2016).

Prinsip kerja dari SEM yaitu sebelum melalui lensa elektromagnetik terakhir *scanning raster* mendeflesikan berkas elektron untuk men-*scan* permukaan sampel. Kemudian hasil scan tersebut tersinkronisasi dengan tabung sinar katoda sehingga gambar sampel akan tampak pada area yang di-*scan*. Tingkat kontras yang tampak pada tabung sinar katoda timbul karena hasil refleksi yang berbeda-beda dari sampel.

Ketika berkas elektron saling bertumbukan dengan permukaan bahan/ material maka terjadi hamburan elekron, sejumlah elektron direfleksikan sebagai *Backscattered Electron* (BSE). Sebagian kecil elektron akan masuk ke dalam bahan yang menyebabkan terjadinya perpindahan sebagian besar energi pada elektron atom sehingga terpental keluar bahan, yaitu *Secondary Electron* (SE).

Kemudian dideteksi oleh detektor dan muncul dalam bentuk gambar pada monitor CRT (Anggraeni, 2008). Pembentukan elektron sekunder diikuti dengan proses munculnya X-ray karakteristik untuk setiap elemen, sehingga dapat digunakan untuk mengetahui kandungan kimia yang ada dalam sampel (Sujatno *et al.*, 2015). Dalam pengoperasian SEM, elektron hanya berinteraksi dengan sampel yang diteliti karena dilakukan dalam keadaan vakum (10^{-6} bar) (Setiabudi *et al.*, 2012).

Sampel yang dapat dianalisis menggunakan SEM merupakan sampel yang bersifat konduktif. Hal ini karena pengoperasiannya berlangsung dalam kondisi vakum sehingga sampel bebas air dan lemak. Apabila sampel tidak konduktif, maka harus di "*sputering*" yakni pelapisan sampel menggunakan logam Au atau Pt secara tipis (Setiabudi *et al.*, 2012).



Gambar 13. Diagram Skematik Komponen Inti dari Mikroskop SEM (Inkson, 2016).

SEM telah digunakan secara luas untuk analisis kuantitatif pada topografi permukaan material. Aplikasi umum SEM biasa digunakan untuk mengukur fitur mikrostruktur dan distribusi / kepadatannya, mengukur morfologi objek dalam

bentuk 3D, mengukur partikel (ukuran, *number*, dan bentuk), memeriksa porositas (ukuran, distribusi, dan tortuositas), retakan (ukuran, bentuk, panjang, dan interkoneksi), dan mengukur situs kegagalan seperti permukaan fraktur dan permukaan keausan tribologis (Inkson, 2016).

3.11 *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

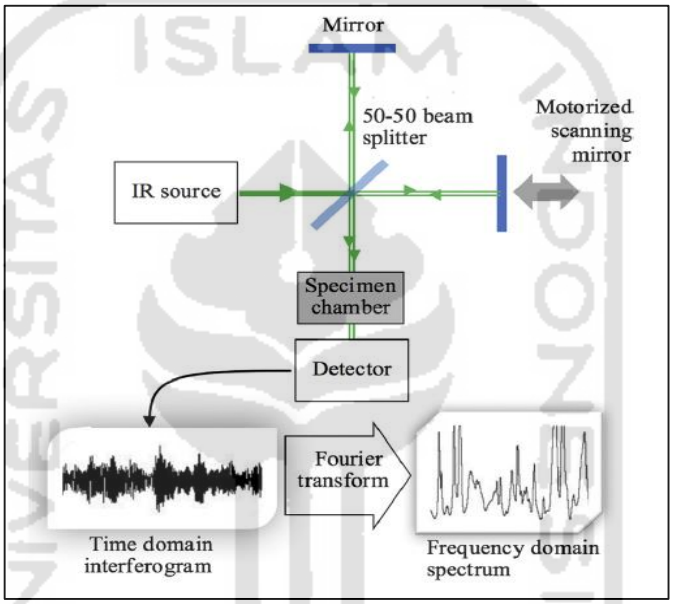
Spektroskopi IR merupakan metode yang paling umum digunakan untuk identifikasi dan analisis struktur senyawa kimia. Ini merupakan kelompok fungsional yang beragam dalam menyerap radiasi IR pada berbagai frekuensi. Oleh karena itu, spektroskopi IR dapat menyimpulkan ada atau tidaknya kelompok fungsional tertentu dalam suatu molekul. Keuntungan menggunakan metode ini yaitu tidak merusak sampel dan dapat digunakan untuk sampel dalam bentuk gas, cair, atau padat. IR dapat dibagi menjadi tiga bagian kawasan spektral yaitu: dekat memanjang 800 - 2.500 nm (NIR), tengah 2.500 - 15.000 nm (MIR), dan jauh 15.000- 100.000 nm (FIR) (Omidi *et al.*, 2017).

Jenis instrumen IR yang sering digunakan adalah *Fourier transform infrared* (FTIR) untuk mengetahui spektrum vibrasi molekul sehingga dapat memprediksi struktur senyawa kimia. Ada tiga teknik pengukuran sampel yang banyak digunakan untuk pengukuran spektrum menggunakan FTIR yaitu *Photo Acoustic Spectroscopy* (PAS), *Attenuated Total Reflectance* (ATR), dan *Difuse Reflectance Infrared Fourier Transform* (DRIFT). Setiap teknik tersebut mempunyai ciri spektrum vibrasi molekul tertentu. Terdapat dua macam metode pembacaan spektrum vibrasi molekul pada FTIR, yaitu metode reflektansi dan metode transmisi. Pada metode transmisi membutuhkan teknik khusus dalam preparasi sampel yakni harus dalam bentuk pellet disket (Sulistyani & Huda, 2017).

Prinsip spektroskopi inframerah yaitu didasarkan pada fenomena teradsorpsinya radiasi inframerah oleh vibrasi molekul. Spektroskopi vibrasi ini adalah metode yang cukup baik dalam menganalisis struktur molekul. Radiasi

elektromagnetik merupakan suatu bentuk dari energi yang diteruskan melalui ruang dengan kecepatan yang luar biasa (Setiabudi *et al.*, 2012).

Spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik. Hal ini karena spretrumnya sangat kompleks yang terdiri dari banyak puncak-puncak. Selain itu pada kelompok fungsional juga dapat menyerap sinar inframerah pada frekuensi yang unik (Sulistyani & Huda, 2017).



Gambar 14. Konfigurasi Dasar dari Spektrometer FTIR (Omidi *et al.*, 2017).

Spektrum FTIR adalah hasil dari interaksi antara senyawa-senyawa kimia dalam matriks bahan yang bersifat kompleks. Di dalam spektrum FTIR terdapat informasi struktur molekular dengan serangkaian pita serapan yang spesifik pada masing-masing molekul sehingga dapat membedakan bahan satu dengan yang lainnya. Keutungan menggunakan teknik ini yaitu cepat karena dapat digunakan secara langsung pada sampel uji tanpa perlu pemisahan terlebih dahulu. Sedangkan kekurangan dalam metode analisis FTIR adalah adanya tumpang tindih spectrum serapan dari molekul-molekul sampel yang terlihat secara visual,

sehingga untuk memudahkannya diperlukan bantuan teknik kemometrika (Rafi *et al.*, 2016).

Rodrigues *et al.* (2018), mengatakan bahwa teknik FTIR merupakan salah satu kemajuan dalam bidang diagnostik yang dapat digunakan untuk analisis jaringan patologis yang cepat dan efisien. Hal ini mendapatkan perhatian besar dari komunitas medis dalam memantau perubahan struktural sampel normal dan patologis (cairan biolgis, sel, dan jaringan).

Untuk mengidentifikasi senyawa yang belum diketahui maka perlu membandingkan spektrum standar yang dibuat pada kondisi sama. Daerah absorpsi pada kisaran frekuensi 1500 - 700 cm^{-1} atau panjang gelombang 6,7-14 μm disebut daerah sidik jari atau *finger print*. Sedangkan, pada bidang kimia meterial atau kimia anorganik penggunaan instrumen FTIR digunakan untuk melihat gugus fungsi dan ikatan karbon dengan logam yang diembankan pada suatu kristalin. Gugus fungsi pada spektrum FTIR dapat dilihat pada *range* 3800-1000 cm^{-1} sedangkan logam dapat dilihat pada *range* <500 cm^{-1} (Setiabudi *et al.*, 2012; Callister, 2007).

3.12 Spektrofotometer UV-Vis

Spektroskopi UV-Vis merupakan salah satu teknik karakterisasi paling awal yang dapat digunakan untuk mengukur absorbansi UV pada cahaya tampak oleh suatu material sebagai fungsi dari panjang gelombang. Panjang gelombang daerah UV dekat adalah 190 – 350 nm dan daerah tampak atau *visible* adalah 350 – 800 nm (Omidi *et al.*, 2017).

Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis yaitu ketika cahaya monokromatik datang dan melewati suatu media (larutan), maka sebagian cahaya akan diserap (l), dan sebagian lainnya akan dipancarkan (lt). Dalam analisis ini maka prinsip tersebut dilakukan dengan cara komparatif yakni menggunakan kurva kalibrasi dari hubungan konsentrasi larutan untuk analisa suatu unsur yang berkadar rendah baik secara kuantitatif ataupun kualitatif. Analisis kualitatif dilakukan berdasarkan puncak-puncak hasil spectrum dari unsur tertentu pada panjang

gelombang tertentu. Sedangkan analisis secara kuantitatif didasari oleh nilai absorbansi yang dihasilkan dari spektrum dengan adanya senyawa pengompleks sesuai unsur yang dianalisis (Yanlinastuti & Fatimah, 2016).

Terjadi proses penyerapan yang menyebabkan elektron tereksitasi dari orbital keadaan dasar ke elektron yang berenergi tinggi dan besarnya tergantung pada Hukum Lambert Beer yaitu apabila suatu cahaya monokromatis melewati suatu media yang transparan, maka intensitas cahaya yang ditransmisikan sama dengan tebal dan kepekaan media larutan yang digunakan (kuvet). Persamaan Lambert Beer bisa dihitung menggunakan rumus pada persamaan (6).

$$A = abc \text{ atau } A = \text{Log } I/Io \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

Keterangan :

A = absorbansi sampel

a = koefisien serapan molar

b = tebal media cuplikan yang dilewati sinar

c = konsentrasi unsur dalam larutan cuplikan

Io = intensitas sinar mula-mula

I = intensitas sinar yang diteruskan

(Omidi *et al.,* 2017).

Berikut ini merupakan sampel yang dapat dianalisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis adalah; bersifat larutan, berwarna (tidak terlalu pekat), memiliki gugus kromofor, auksokrom, memiliki ikatan rangkap terkonjugasi, dan untuk logam dalam bentuk ion, serta senyawa-senyawa ionik lainnya (Riyanto, 2016).

Terdapat gugus kromofor dalam suatu larutan molekul yang dapat mengabsorpsi cahaya, contohnya antara lain: C = C, C = O, N = N, N = O, dan sebagainya. Molekul-molekul yang hanya mengandung satu gugus kromofor dapat mengalami perubahan pada panjang gelombang. Sedangkan molekul yang mengandung dua gugus kromofor atau lebih akan mengabsorpsi cahaya pada

panjang gelombang yang hampir sama dengan molekul yang hanya mempunyai satu gugus kromofor tertentu, tetapi intensitas absorpsinya adalah sebanding dengan jumlah kromofor yang ada. Interaksi antara dua kromofor tidak akan terjadi, kecuali ketika antara dua kromofor itu ada kaitannya. Meskipun demikian, suatu kombinasi tertentu dari gugus fungsi akan menghasilkan suatu sistem kromoforik yang dapat menimbulkan pita-pita absorpsi yang karakteristik (Triyati, 1985).

Tabel 2. Warna-Warna Terhadap Panjang Gelombag pada Daerah Cahaya Tampak

Warna	**Warna pelengkap**	**Panjang gelombang (nm)**
Ungu	Hijau kuning	400 – 435
Biru	Kuning	435 – 480
Biru hijau	Oranye	480 – 490
Hijau biru	Merah	490 – 500
hijau	Merah lembayung	500 – 560
Hijau kuning	Ungu	560 – 580
kuning	Biru	580 – 595
Oranye	Biru hijau	595 – 610
merah	Hijau biru	610 – 750

(Skoog & West, 1971).

BAB IV
METODE PENELITIAN

4.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada percobaan ini adalah seperangkat alat gelas, pipet tetes, sendok sungu, spatula, cawan porselen, timbangan analitik, Oven, pH meter analitik, dan pH *universal*. Alat *stirer, shaker, UV-Visible Spectroscopy Double Beam* UH5300, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) *Perkin Elmer* UH3500, *X-Ray Diffration* (XRD) dan *Scanning Electron Microspcopy* (SEM) *Phenom World*.

4.2 Bahan

Biochar dari kulit singkong, besi sulfat ($FeSO_4.7H_2O$), besi klorida ($FeCl_{3.6}H_2O$), serbuk Metilen Biru (MB), natrium hidroksida (NaOH), larutan pH buffer *Merck di-sodium hydrogen phosphate*/*potassium dihydrogen phosphate* pH 4; pH 7; pH 10, akuades, kertas saring, dan plastik wrap.

4.3 Cara Kerja

4.3.1 Pembuatan *Biochar*/Fe_3O_4

Serbuk *biochar* kulit singkong dari penelitian sebelumnya di impregnasi basah menggunakan logam oksida besi dengan menambahkan larutan $FeSO_4.7H_2O$ dan $FeCl_{3.6}H_2O$. *Biochar* kulit singkong sebanyak 1,95 gram dilarutkan ke dalam 100 mL aquades dan diaduk menggunakan magnet *stirrer* pada suhu 70 °C. Dalam wadah lain disiapkan 100 mL campuran $FeSO_4.7H_2O$ dan $FeCl_{3.6}H_2O$ dengan perbandingan mol 1:2. Setelah itu, campuran dimasukkan ke dalam larutan *biochar* yang sedang diaduk dan dipanaskan. Kemudian ditambahkan 100 mL NaOH 5 M tetes demi tetes selama 2 jam hingga endapan Fe membentuk komposit dengan *biochar*. Selanjutnya, partikel komposit dipisahkan dari larutan air menggunakan batangan magnet. Endapan yang diperoleh kemudian dicuci berkali-kali menggunakan akuades sampai air cucian menjadi pH netral dan tak berwarna.

4.3.2 Karakterisasi Adsorben

Dilakukan karakterisasi diantaranya menggunakan FTIR yang befungsi untuk mengetahui gugus fungsi dan mengidentifikasi senyawa berdasarkan spektrum dan bilangan gelombang pada sampel *biochar*; SEM digunakan untuk mengetahui karakteristik morfologi dari suatu material serta memiliki perbesaran yang dapat melihat komposisi unsur permukaan serta informasi kristalografi; dan XRD yang berfungsi untuk mengkarakterisasi struktur kristal, dan ukuran kristal dari *biochar* yang sudah diperoleh. Untuk membandingkan hasil, digunakan *biochar* yang tidak diberi perlakuan dengan logam oksida Fe_3O_4.

4.3.3 Pembuatan Larutan Induk Metilen Biru (MB)

Ditimbang sebuk metilen biru sebanyak 50 mg lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL, kemudian ditambahkan akuades hingga tanda batas dan digojog hingga homogen, sehingga diperoleh larutan induk metilen biru dengan konsentrasi 200 ppm. Kemudian dibuat larutan standar seri MB 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ppm dalam labu ukur 10 mL. Setelah itu, diukur absorbansi larutan menggunakan Spektroskopi UV-Vis. Hasil absorbansi yang diperoleh digunakan untuk pembuatan kurva kalibrasi.

4.3.4 Uji Adsorpsi

4.3.4.1 Penentuan pH optimum

Dibuat larutan MB 25 ppm dalam labu ukur 25 mL sebanyak sembilan buah dengan masing-masing diberi beberapa tetes larutan pH Buffer 4, 7, dan 10, dimana setiap variasi pH dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Larutan sampel MB dimasukkan ke botol vial yang telah ditambahkan masing-masing *biochar* sebanyak 0,02 gram. Kemudian dilakukan proses adsorpsi menggunakan *shak*er 30 menit dengan kecepatan 250 rpm. Setelah itu, dilakukan penyaringan dan hasil filtrat yang didapat diuji dengan Spektrofotometer UV-Vis, kemudian dilihat penurunan konsentrasi dan absorbansi yang diperoleh. Dilihat pada pH berapa limbah MB teradsorpsi total.

4.3.4.2 Penentuan Konsentrasi Optimum

Dibuat variasi konsentrasi larutan MB sebanyak 4 buah dengan masing-masing konsentrasi 50, 75, 100, dan 125 ppm, setiap variasi diulang sebanyak tiga kali. Larutan sampel MB dimasukkan ke dalam botol vial yang telah ditambahkan pH optimum, dimana *biochar* tanpa modifikasi dengan penambahan pH buffer 10 dan *biochar*/Fe_3O_4 dengan penambahan pH buffer 4. Setelah itu, ditambahkan masing-masing 0,02 gram *biochar* atau *biochar*/Fe_3O_4. Kemudian dilakukan proses adsorpsi menggunakan *shak*er selama 30 menit dengan kecepatan 250 rpm. Selanjutnya, dilakukan penyaringan dan hasil filtrat yang didapat diuji dengan Spektrofotometer UV-Vis, kemudian dilihat penurunan konsentrasi dan absorbansi yang diperoleh. Dilihat pada konsentrasi berapa limbah MB teradsorpsi total.

Hasil adsorpsi setiap variasi dihitung menggunakan rumus kapasitas adsorpsi (Qe) dan daya adsorpsi (% adsorpsi) :

$$Qe = \frac{(\mathrm{Co} - \mathrm{Ce})\mathrm{V}}{\mathrm{m}}$$

$$\%\ adsorpsi = \frac{(\mathrm{Co} - \mathrm{Ce})}{\mathrm{Co}}\ x\ 100$$

Keterangan :

Qe = Kapasitas adsorpsi

Co = Konsentrasi awal (mg/L)

Ce = Konsentrasi akhir (mg/L)

V = Volume (L)

m = Massa (g)

BAB V
HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Proses Pembuatan *Biochar*/Fe_3O_4

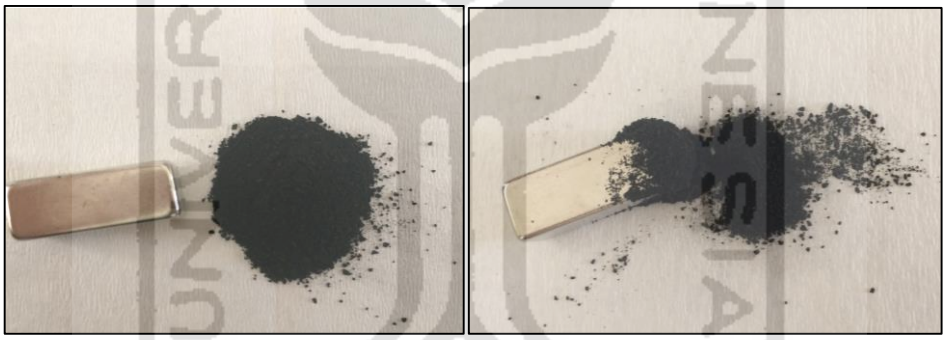
Proses pembuatan *biochar*/Fe_3O_4 diawali dengan impregnasi basah *biochar* dari kulit singkong dan preparasi material Fe_3O_4. *Biochar* di impregnasi secara kimia menggunakan prekursor $FeCl_3.6H_2O$ dan $FeSO_4.7H_2O$ dengan perbandingan rasio mol 2:1 pada temperatur 70 °C. Rasio mol tersebut merupakan stoikiometri yang dibutuhkan dalam pembentukan oksida besi fasa magnetit (Fe_3O_4) dengan mereaksikan larutan yang mengandung ion Fe^{3+} dan Fe^{2+}. Reaksi oksidasi yang terjadi akan membentuk Fe_2O_3 dan $Fe_2(SO_4)_3$ (Agnestisia, 2017). Kedua bahan tersebut memiliki sifat feromagnetik yang sudah banyak digunakan dalam berbagai penelitian sebagai adsorben maupun komposit untuk mendegradasi zat warna dan logam berat. Oleh sebab itu, penelitian ini bertujuan untuk membuat *biochar* termodifikasi Fe_3O_4 dan diuji aktivitasnya sebagai adsorben terhadap metilen biru (MB).

Dipilihnya metode impregnasi basah pada proses modifikasi *biochar* karena berfungsi untuk melapisi permukaan *biochar* sehingga dapat mengikat larutan MB. Magnetit (Fe_3O_4) merupakan salah satu jenis oksida besi yang ramah lingkungan sehingga dipilih sebagai aktivator yang mampu melapisi sisi aktif permukaan *biochar*. Pada tahap impregnasi basah, *biochar* yang dipakai adalah yang sudah diaktivasi dengan H_3PO_4 dimana *biochar* tersebut didapat dari penelitian sebelumnya. *Biochar* dan oksida besi masing-masing ditimbang sesuai perbandingan 1:1. Kemudian $FeCl_3.6H_2O$ dan $FeSO_4.7H_2O$ dilarutkan kedalam aquades untuk mempermudah proses pencampuran. Setelah itu, larutan oksida besi dimasukkan kedalam larutan *biochar* dan dipanaskan pada suhu 70 °C selama 30 menit sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Proses pemanasan tersebut berfungsi untuk mengaktifkan situs aktif pada permukaan *biochar*. Setelah dipanaskan larutan ditambahkan NaOH 5 M sedikit demi sedikit sambil terus diaduk selama 2 jam. Ion-ion dalam Fe^{3+} dan Fe^{2+} akan

mengalami proses kopresipitasi dengan penambahan basa NaOH yang berfungsi untuk pembentukan $2Fe(OH)_3$ dan $Fe(OH)_2$ (Agnestisia, 2017).

Selanjutnya dilakukan penyaringan endapan dan pencucian menggunakan aquades untuk menghilangkan ion-ion sisa berupa kation dan anion terlarut. Proses pencucian dilakukan secara berulang hingga larutan endapan memiliki pH netral. Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 3 jam. Proses pengeringan dalam oven bertujuan untuk menghilangkan sisa kandungan air yang ada dalam *biochar* tersebut. *Biochar*/Fe_3O_4 siap untuk digunakan dalam proses adsorpsi larutan MB.

Berdasarkan pengamatan visual yang terlihat pada Gambar 15 (b), warna serbuk hasil sintesis dapat digunakan untuk mengkonfirmasi jenis oksida besi yang terbentuk.



(a) (b)

Gambar 15. *Biochar* Sebelum Modifikasi (a), *Biochar* Setelah Modifikasi Fe_3O_4(b)

Gambar 15 (b) menunjukkan serbuk oksida besi hasil sintesis berwarna hitam pekat, yang secara teori berkesesuaian dengan warna oksida besi fasa magnetit (Fe_3O_4) (Cornell & Schwertmann, 2003). Selain berwarna hitam, endapan ini juga merupakan partikel magnetit yang terbukti dapat berinteraksi dengan medan magnet eksternal. Endapan (presipitat) berwarna hitam akan terbentuk dengan segera saat larutan hasil reaksi pertama dicampur dengan larutan basa dari NaOH. Sehingga reaksi pembentukan ini akan membentuk oksida besi fasa magnetit (Fe_3O_4).

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$$

$$2Fe^{3+} + 6OH^- \longrightarrow 2Fe(OH)_3$$

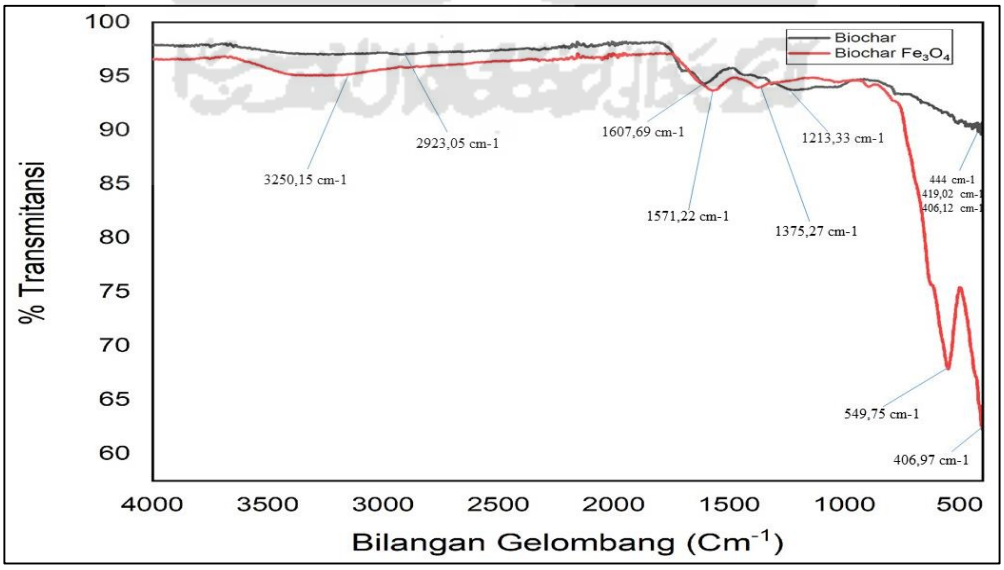
$$Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

5.2 Karakterisasi *Biochar*

Karakterisasi dimaksudkan untuk mengetahui sifat dan struktur dari *biochar*. Proses karakterisasi dilakukan menggunakan beberapa instrumen kimia seperti: FTIR, XRD, dan SEM.

5.2.1 Analisis Gugus Fungsi Adsorben dengan FTIR

Karakterisasi menggunakan instrumen FTIR dilakukan untuk membandingkan gugus fungsi yang ada pada *biochar* dengan *biochar*/Fe_3O_4. Ketika suatu senyawa dianalis menggunakan FTIR, maka terjadi adsorpsi inframerah (IR) oleh suatu molekul. Hal ini yang mengakibatkan energi radiasi menjadi tidak kuat untuk mengeksitasi suatu molekul sehingga hanya bisa menginduksi getaran atau vibrasi ikatan kovalen antar atom maupun dalam gugus fungsi. Gugus fungsi yang ada dalam *biochar* perlu diketahui karena berkaitan dengan kemampuan adsorpsi dalam kondisi pH terterntu. Berdasarkan hasil analisis, diperoleh spektrum mengenai gugus fungsi yang terkandung dalam *biochar* maupun *biochar*/Fe_3O_4 seperti yang disajikan pada Gambar 16.



Gambar 16. Spektrum Gugus Fungsi *Biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4

Dari Gambar 16, diperoleh informasi gugus fungsi yang terkandung dalam masing-masing sampel berupa grafik hubungan persentase (% T) terhadap bilangan gelombang yang tercantum pada Tabel 3. Di mana pita serapan yang berwarna hitam merupakan spektrum dari *biochar*, sedangkan pita serapan berwarna merah adalah spektrum dari *biochar*/Fe_3O_4. Hasil analisis FTIR tersebut menginformasi bahwa terdapat perbedaan jumlah serapan dari kedua data karakterisasi.

Tabel 3. Bilangan gelombang dan Gugus Fungsi dari *biochar* dengan *biochar*/Fe_3O_4

No	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
	Biochar **(cm^{-1})**	***Biochar*/Fe_3O_4 (cm^{-1})**	
1	2923,05	3250,15	-OH
2	1607,69	1571,22	Alkena aromatik
3	1213,33	1375,27	C - O sp^2
4	-	549,75	Fe - O
5	444; 419,02; 406,12	406,97	alkil rantai pendek

Pada Tabel 3, meskipun terdapat perbedaan puncak yang teramati, akan tetapi secara keseluruhan spektrum yang diperoleh untuk *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4 tidak terlalu berbeda. Dari spektrum tersebut diperoleh informasi bahwa gugus fungsi yang terkandung dalam *biochar* kulit singkong adalah sebagai berikut: Pada pita serapan 2923,05 cm^{-1} menginformasikan adanya gugus -OH. Kemudian ditemukan pita serapan 1607,69 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus alkena aromatik dari ikatan C = C. Serapan 1213,33 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya vibrasi *stretching* C - O sp^2. Selanjutnya diperoleh pada pita serapan 444 cm^{-1}; 419,02 cm^{-1}; dan 406,12 cm^{-1} menginformasikan adanya alkil rantai pendek yang merupakan ciri khas dari *biochar* maupun karbon aktif membentuk siklik dan asiklik akibat adanya atom-atom C yang berikatan pendek.

Sedangkan untuk *biochar*/Fe_3O_4, terlihat adanya perbedaan puncak yang muncul yaitu pada daerah sidik jari (*finger print*). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa muncul puncak baru yaitu pada serapan 549,75 cm^{-1}

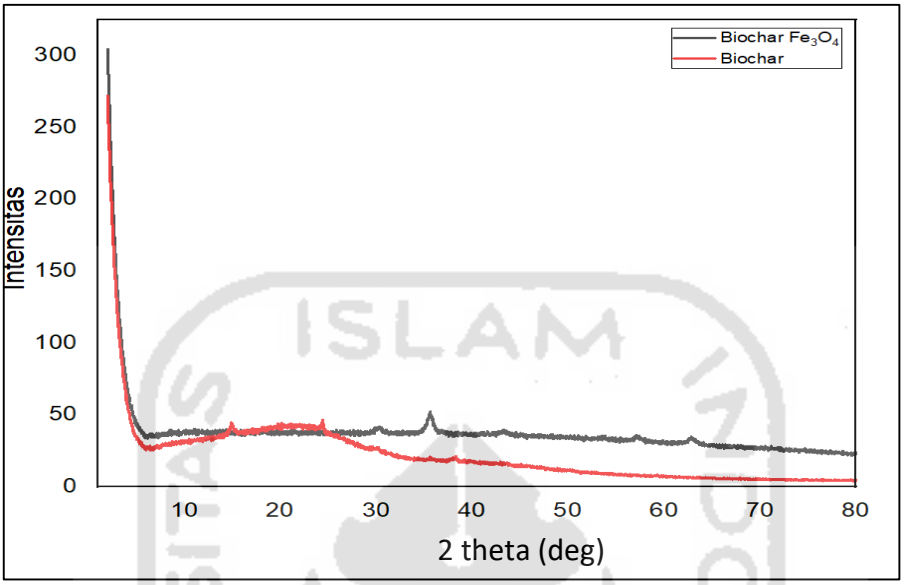
mengindikasikan adanya vibrasi ulur Fe-O. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Fisli (2018), di mana pita ini berasal dari vibrasi *stretching* pita serapan logam - oksigen (ikatan Fe - O dalam kisi kristalin Fe_3O_4) yang terjadi pada rentang bilangan gelombang 500 – 700 cm^{-1}. Kemudian pada serapan 3250,15 cm^{-1} merupakan gugus -OH yang memiliki bentuk serapan vibrasi yang lebih lebar dibandingkan puncak serapan *biochar* tanpa modifikasi. Gugus hidroksil tersebut adalah substituen pada senyawa organik dan merupakan salah satu situs aktif dari *biochar*. Selanjutnya ditemukan gugus alkena aromatik, dimana gugus tersebut memiliki bilangan gelombang yang lebih kecil yaitu 1571,22 cm^{-1}. Setelah itu muncul serapan pada 1375,27 cm^{-1} menginformasikan adanya vibrasi *stretching* C-O sp^2, yang merupakan bagian dari situs aktif pada *biochar*, puncak yang terbentuk mengalami serapan yang cukup tajam sehingga menyebabkan bilangan bilangan gelombangnya lebih besar. Pergeseran pita serapan ini kemungkinan akibat dari Fe_3O_4 berinteraksi dengan gugus hidroksi yang ada pada permukaan *biochar*. Terakhir, ditemukan serapan pada 406,97 cm^{-1} yang merupakan ikatan alkil rantai pendek.

Kemampuan *biochar* untuk mengadsorpsi ditentukan oleh struktur kimianya yaitu atom C, H dan O yang terikat secara kimia membentuk gugus fungsional. Gugus fungsional ini membuat permukaan *biochar* secara kimiawi dapat mempengaruhi sifat adsorpsinya. Selain itu, pengaruh dari oksida besi magnetit (Fe_3O_4) yang berinteraksi dengan *biochar* sebagai gugus aktif dapat meningkatkan daya adsorp *biochar* tersebut. Gugus fungsional tersebut dapat meningkatkan sisi aktif permukaan *biochar* menjadi lebih reaktif, hal tersebut didukung oleh hasil karakterisasi FTIR dari *biochar*/ Fe_3O_4.

5.2.2 Analisis Fasa Adsorben dengan XRD

Karakterisasi menggunakan instumen XRD dalam penelitian ini bertujuan untuk memperkuat hasil identifikasi dan mengetahui fase oksida besi yang terbentuk dengan melihat sudut 2θ yang muncul. Difraktogram yang terbentuk, mengindikasikan bentuk struktur kristalin yang terdapat dalam *biochar* tersebut. Sebagai pembanding, digunakan data XRD *biochar* tanpa modifikasi.

Difraktogram untuk *biochar* tanpa modifikasi dan *biochar*/Fe_3O_4 dapat disajikan seperti pada Gambar 17.



Gambar 17. Difraktogram *Biochar* dan *Biochar*/ Fe_3O_4

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD pada Gambar 15, pita berwarna merah merupakan *biochar*, sedangkan pita berwarna hitam merupakan *biochar*/Fe_3O_4. Apabila ditinjau dari tingkat ketajaman puncak-puncak yang terbentuk, maka terlihat perbedaan hasil antara difraksi untuk *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4. Semakin tinggi dan tajamnya sudut puncak data XRD menandakan sifat kristalin yang terbentuk juga tinggi. Dari gambar difraktogram *biochar* diatas dapat diketahui bahwa *biochar* tanpa modifikasi mempunyai bentuk amorf. Hal tersebut ditunjukkan dari hasil pola pada XRD *biochar* yang diperoleh bentuknya tidak beraturan, dimana ini merupakan ciri dari amorf. Meskipun tidak menghasilkan puncak-puncak spesifik, tetapi tetap memberikan sudut-sudut 2θ yang terbaca yaitu 14,942°; 15,34°; 24,388°; 30,105°; 38,282°; 39,727° dengan puncak utamanya adalah 15,34° dan 24,388° memberikan arah kisi hkl [1,1,1] dan [2,0,2]. Dari masing-masing 2θ diketahui mempunyai jarak antar kisi 5,7714 dan 3,6467 Å. Satuan Kristal dari masing-masing 2θ yaitu 9,9964 dan 10,3146 Å. Puncak-puncak difraksi *biochar* lebar, menunjukkan fasa amorf dari *biochar* dominan.

Berbeda halnya dengan *biochar*, setelah dilakukan sintesis dengan oksida besi magnetit (Fe_3O_4), diperoleh peningkatan kejelasan terbentuknya puncak-puncak. Hasil uji ini kemudian dibandingkan dengan database XRD oleh *Joint Comitte on Powder Difraction* (JCPDS). Data JCPDS digunakan untuk mengetahui apakah *biochar* hasil sintetis mengandung puncak-puncak khas untuk oksida besi fase magnetit (Fe_3O_4) dengan membandingkan data JCPDS *cards* antara γ-Fe_2O_3 (JCPDS *cards* No #19-0629) dan Fe_3O_4 (JCPDS *cards* No. #04-0755) menujukkan hasil seperti pada Tabel 4.

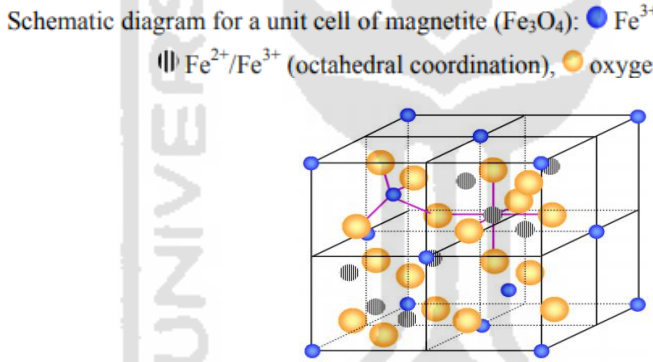
Tabel 4. Perbandingan Data JCPDS dengan Data Uji XRD

JCPDS No. 19-0629 (Fe_3O_4)	**JCPDS No. 04-0755 (γ-Fe_2O_3)**	**Data Uji XRD**	**[hkl] JCPDS No. 19-0629**	**[hkl] JCPDS No. 04-0755**	**[hkl] Uji XRD**
sudut 2 Theta (deg)					
18.269	18,392	18.385	1,1,1	1,1,1	1,1,1
30.095	21,238	30.302	2,2,0	2,0,0	2,2,0
35.422	23,836	35.44	3,1,1	2,1,0	3,1,1
37.052	26,110	-	2,2,2	2,1,1	
43.052	30,272	43.597	4,0,0	2,2,0	4,0,0
53.391	32,172	-	4,2,2	3,0,0	
56.942	33,928	57.987	5,1,1	3,1,0	5,1,1
62.515	35,597	62.617	4,4,0	3,1,1	4,4,0
65.743	37,280	-	5,3,1	2,2,2	
70.924	38,783	71.16	6,2,0	3,2,0	6,2,0
73.948	43,472	-	5,3,3	4,0,0	
74.96	53,886	-	6,2,2	4,2,2	
78.929	57,166	-	4,4,4	5,1,1	
86.616	59,166	-	6,4,2	5,2,0	

Berdasarkan Tabel 4, *biochar* hasil sintesis mengandung oksida besi magnetit (Fe_3O_4) dan juga oksida besi magemit (γ-Fe_2O_3), meskipun begitu hasil sintesis oksida besi ini dipastikan sebagian besar membentuk oksida besi fasa magnetit (Fe_3O_4) struktur kubik (Fisli *et al.*, 2018). Hal ini karena ada beberapa sudut 2 theta yang hampir mendekati nilai JCPDS No. 19-0629 yakni sudut 2θ 18,385°; 30,302°; 35,44°; 43,597°; 57,987°; 62,617°; dan 71,16° dengan indeks

miller [hkl] nya: [1,1,1], [2,2,0], [3,1,1], [4,0,0], [5,1,1], [4,4,0], dan [6,2,0]. Dari Gambar 15, ketajaman puncak besi oksida magnetit (Fe_3O_4) semakin terlihat jelas setelah disintesis dengan metode impregnasi basah. Meskipun tidak semua muncul dalam hasil difraksi tersebut, perwakilan nilai hkl ini menunjukkan bahwa fasa kristal dalam *biochar* berbentuk kubik.

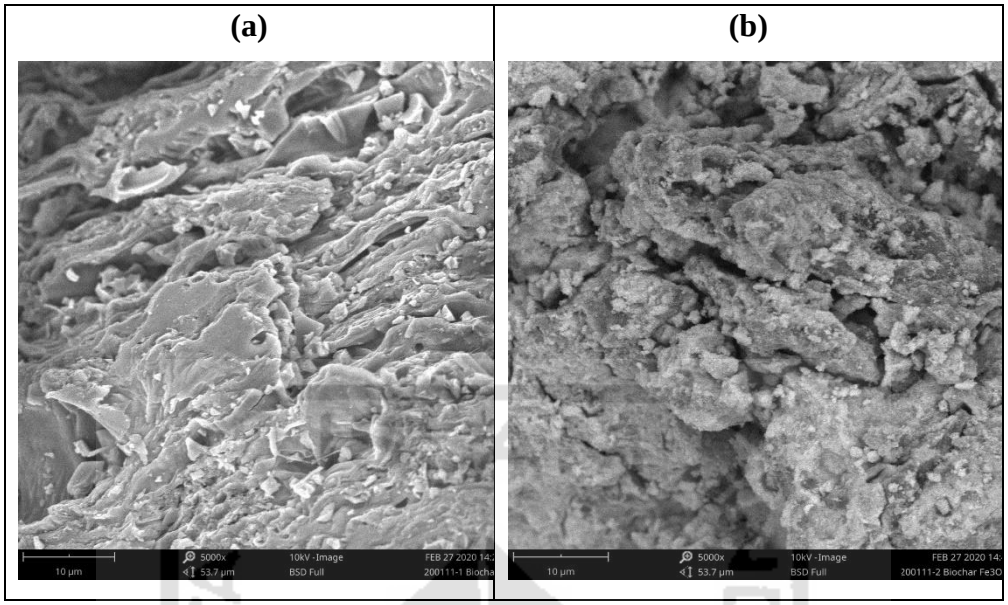
Berdasarkan hasil karakterisasi dari puncak utama yang diperoleh, *biochar*/Fe_3O_4 menunjukkan ukuran kristal sebesar 15,0856; 19,0135; 29,2514; dan 22,3274 nm, jarak antar kisi masing-masing 2θ berkesesuaian dengan d yaitu 2,9472; 2,5308; 2,0743; 1,5892; dan 1,4631 Å (Agnestisia, 2017). Selain itu, *biochar*/Fe_3O_4 juga memberikan satuan Kristal antara 8,336 - 8,405 Å. Sudut 2θ tersebut mencitrakan kristal magnetit, sehingga menunjukkan bahwa komposit *biochar*/Fe_3O_4 telah berhasil dilakukan.



Gambar 18. Diagram Skema Magnetit Berbentuk Kristal Kubik (Yu & Kwak, 2010).

5.2.3 Analisis Stuktur Morfologi Adsorben dengan SEM-EDX

Biochar/Fe_3O_4 yang dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk melihat struktur morfologi permukaan dan mengetahui komposisi kimia yang ada di dalam *biochar* yang dihasilkan. Struktur morfologi *biochar*/Fe_3O_4 kemudian dibandingkan dengan struktur morfologi *biochar* tanpa modifikasi. Gambar morfologi permukaan pada kedua sampel dapat dilihat pada Gambar 19, yang merupakan perbandingan antara *biochar* dengan *biochar*/Fe_3O_4 berdasarkan hasil karakterisasi SEM dengan perbesaran 5000 kali.



Gambar 19. (a) Morfologi *Biochar*, (b) Morfologi *Biochar*/Fe_3O_4

Berdasarkan Gambar 19 (b), dapat diketahui bentuk *biochar* magnetik terdiri dari partikel-partikel kecil oksida besi. *biochar*/Fe_3O_4 memiliki permukaan yang tampak lebih padat dibandingkan dengan permukaan adsorben *biochar* tanpa modifikasi. Hal ini terjadi akibat pori-pori permukaan *biochar* yang terdapat dalam komposit magnet dikelilingi dan ditutupi oleh partikel-partikel kecil oksida besi, sehingga mampu meningkatkan persentase adsorpsi metilen biru. Selain itu, pori dalam *biochar*/Fe_3O_4 juga terlihat lebih gelap dibandingkan pori pada *biochar* tanpa modifikasi. Hal ini menandakan bahwa volume pori untuk *biochar*/Fe_3O_4 lebih dalam sehingga dapat diperkirakan kapasitas adsorpsinya lebih besar dibandingkan *biochar* tanpa modifikasi.

Berdasarkan morfologi, bahwa *biochar* hasil sintesis magnetit memiliki bentuk permukaan heterogen yang secara kualitatif menunjukkan bahwa luas permukaan *biochar/*Fe_3O_4 lebih luas dibandingkan dengan *biochar* tanpa modifikasi. Sehingga dari Gambar 19 tersebut dapat dinyatakan bahwa pembuatan *biochar/*Fe_3O_4 telah berhasil dilakukan.

Tabel 5. Hasil Analisis EDX *Biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4

No	Sampel	Nomor Atom	Simbol Atom	Nama Atom	Kons. Atom (%)	Berat Kons. (g)
1	Biochar	6	C	Karbon	70,22	63,90
		8	O	Oksigen	29,78	36,10
2	Biochar/Fe_3O_4	26	Fe	Besi	72,23	91,15
		6	C	Karbon	16,32	4,43
		8	O	Oksigen	11,19	4,05
		30	Zn	Seng	0,26	0,38

Berdasarkan Tabel 5, hasil EDX dari *biochar*/Fe_3O_4 lebih bervariasi unsur yang terkandung didalamnya dibandingkan *biochar* tanpa modifikasi. *Biochar* tanpa modifikasi terlihat hanya mempunyai unsur karbon dan oksigen saja dengan masing-masing konsentrasi yaitu 63,90 % dan 36,10 %. Sedangkan dari untuk *biochar*/Fe_3O_4 menunjukkan bahwa unsur dominan dari komposit magnetik adalah Fe (Besi) sebesar 91.15 % dan unsur C (karbon) sebesar 4,43 %. Sisa kandungan unsur yang ada dalam *biochar*/Fe_3O_4 yaitu O (4,05 %) dan Zn (0,38 %). Sisa unsur yang ada dalam *biochar* tersebut merupakan pengotor yang dihasilkan dari sisa-sisa bahan yang masih ada dalam proses pembuatan *biochar* termodifikasi Fe_3O_4.

5.3 Uji Adsorpsi Metilen Biru dengan Spektrofotometer UV-Vis

5.3.1 Penentuan pH Optimum

pH merupakan salah satu parameter penting dalam mengontrol proses adsorpsi larutan MB. Nilai pH tersebut mampu mempengaruhi perubahan distribusi muatan permukaan adsorben dan zat warna sebagai akibat terjadinya reaksi protonasi dan deprotonasi pada gugus-gugus fungsional. Oleh karena itu, penentuan pH optimum dalam penelitian ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh derajat keasaman terhadap adsorpsi metilen biru menggunakan *biochar* tanpa modifikasi dan *biochar*/Fe_3O_4. Variasi pH larutan MB yang digunakan yaitu pH 4, 7, dan 10. Dimana variasi pH tersebut sudah mewakili kondisi asam, netral, dan basa. Penggunaan variasi ini dilakukan untuk

mengetahui kondisi optimum dalam proses penjerapan MB sehingga hasilnya lebih efektif dan maksimal.

Untuk mengetahui kondisi pH dalam penjerapan MB, yaitu dengan menambahkan 0,02 gram *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4 masing-masing ke dalam larutan MB 25 ppm sebanyak 25 mL yang diatur kondisi pHnya sesuai dengan variasi yang digunakan kemudian di *shaker* selama selama 30 menit. Selama proses pengadukan dengan *shaker*, mengakibatkan terbentuknya interaksi antara partikel *biochar* dengan MB sehingga memungkinkan konsentrasi MB dapat menurun. Filtrat yang diperoleh kemudian diuji menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 663 nm. Hasil kajian pengaruh pH terhadap adsorpsi metilen biru oleh adsorben dapat dilihat pada Gambar 18.

Tabel 6. Hasil Variasi pH pada *Biochar*

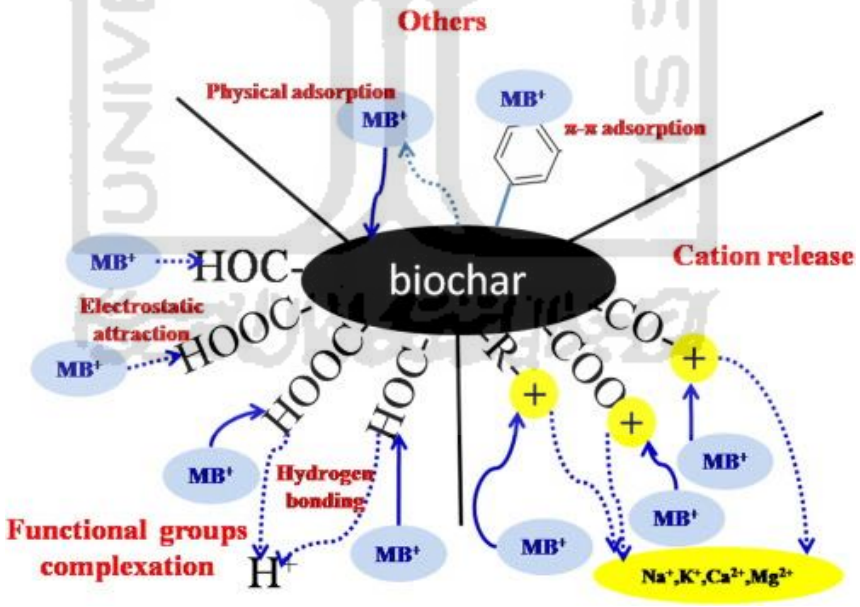
pH	Co (ppm)	Ce (ppm)	Qe (mg/g)	% Adsorpsi
4	25	4,009	26,238	83.963
7	25	1,85	28.937	92.599
10	25	0,947	30.065	96.208

Hasil yang diperoleh dari perhitungan *biochar* yaitu seperti pada Tabel 6, dimana larutan MB mengalami peningkatan adsorpsi seiring bertambahnya pH. Selain itu, seiring bertambahnya pH juga menurunkan konsentrasi akhir MB (Ce) yakni dari 25 ppm menjadi 4,009 ppm; 1,85 ppm; dan 0,947 ppm. Sedangkan hasil kapasitas adsorpsi (Qe) berurut-urut adalah 26,238; 28,937; dan 83,963 mg/g, sehingga dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum pH efektif *biochar* dalam adsorpsi MB adalah pada kondisi larutan bersifat basa yaitu pH 10. Hal ini juga didukung oleh persentase adsorpsi yang juga mengalami peningkatan pada saat pH bertambah. Hasil % adsorpsi berturut-urut adalah 83,963 %; 92,599 %; dan 96,208 %.

Pada kondisi basa atau pH 10, *biochar* tanpa modifikasi mengalami peningkatan jumlah proton ($^-$OH) sehingga mengaktifkan sisi aktif *biochar* yang cenderung memiliki situs negatif kemudian berikatan dengan spesiesi yang

bermuatan positif dari MB. Hal ini yang menyebabkan interaksi elektrostatik antara *biochar* dengan MB. Pada pH rendah, ion H^+ menempati sejumlah kemungkinan situs pengikatan pada *biochar* dan karenanya menghambat adsorpsi MB, yang merupakan pewarna kationik dan bermuatan positif pada muatan listrik di permukaan. Oleh karena itu saat pH rendah, MB akan mengalami interaksi *pulsive* dan menghambat adsorpsi. Ketika pH meningkat, konsentrasi ion H+ menurun dalan larutan mengakibatkan kompetitif adsorpsi dan interaksi repulsif antara MB dan ion H^+ juga menurun sehingga meningkatkan jumlah adsorpsi (Fan *et al.*, 2016).

Interaksi antara *biochar* dan MB ada berbagai mekanisme, termasuk interaksi elektrostatis, ikatan hidrogen, pertukaran ion, ikatan π-π. Kedua cincin benzen yang terkandung dalam metilen biru dengan mudah membentuk interaksi susun π-π dengan cincin aromatik dalam *biochar* (Liu *et al.*, 2018). Diagram mekanisme yang terjadi antara *biochar* dan MB dapat ditampilkan pada Gambar 20.

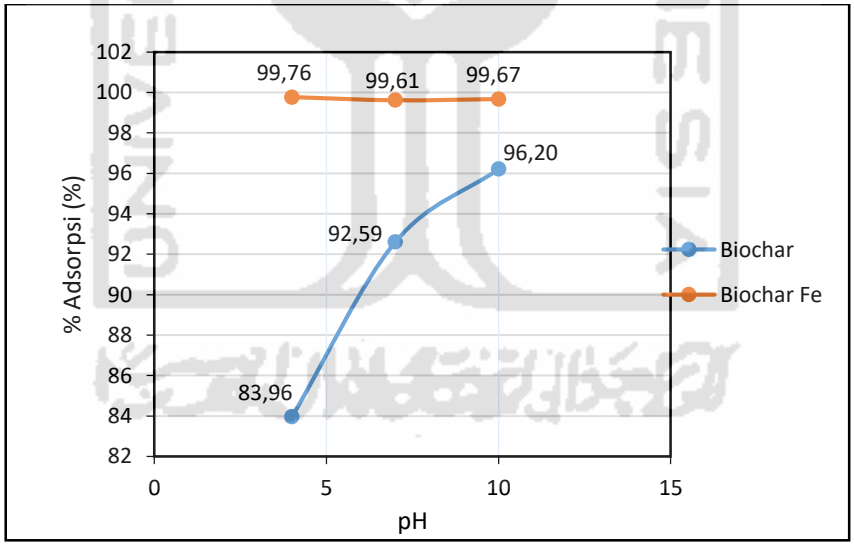


Gambar 20. Mekanisme Adsorpsi Metilen Biru terhadap *Biochar* (Fan *et al.*, 2016).

Table 7. Hasil Variasi pH pada *Biochar*/Fe_3O_4

pH	Co (ppm)	Ce (ppm)	Qe (mg/g)	% Adsorpsi
4	25	0,057	31,177	99,768
7	25	0,096	31,129	99,614
10	25	0,081	31,148	99,674

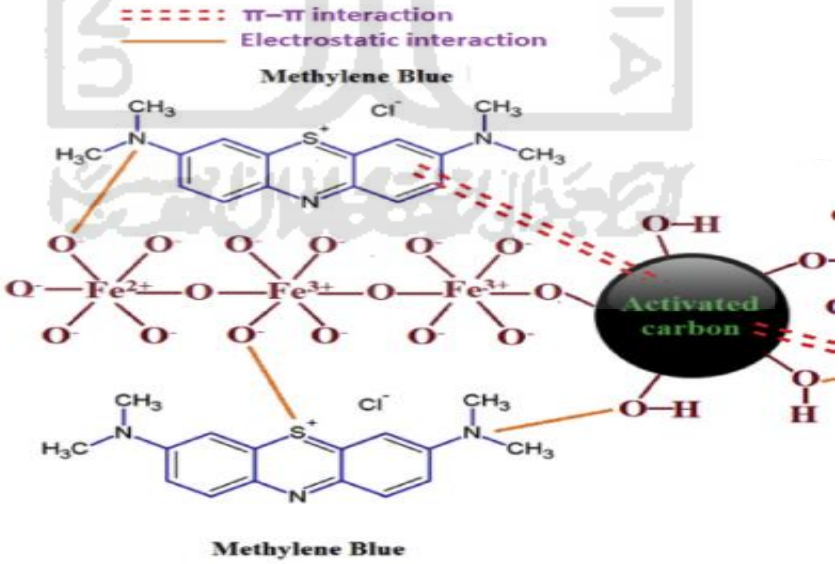
Berbeda halnya dengan *biochar*/Fe_3O_4, kapasitas adsorpsi (Qe) dari variasi pH mengalami penurunan ketika pH larutan normal kemudian naik kembali pada saat kondisi pH 10 seperti pada Tabel 7 dengan hasil Qe berturut-urut adalah 31,177; 31,129; dan 31,148 mg/g. Hasil konsentrasi akhir MB (Ce) berturut-urut menjadi 0,057 ppm; 0,096 ppm; dan 0,081 ppm dengan konsentrasi awalnya yakni 25 ppm. Semetara hasil persentase adsorpsi berturut-urut adalah 99,768; 99,614; dan 99,674 %. Hasil variasi pH dari *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4 dapat dijelaskan pada grafik persentase adsorpsi pada Gambar 21.



Gambar 21. Grafik Persentase Adsorpsi Adsorben pada Variasi pH

Pada Gambar 21 menunjukkan grafik hubungan antara pH larutan MB dengan persentase MB yang teradsorp pada *biochar* maupun *biochar*/Fe_3O_4. Pada grafik *biochar* tanpa modifikasi terlihat bahwa semakin bertambahnya pH larutan MB, maka % adsorpsinya semakin baik. Hal ini karena pada *biochar* tanpa modifikasi pada kondisi basa jumlah proton (^-OH) meningkat, sehingga

mengaktifkan sisi aktif *biochar* yang cenderung memiliki situs negatif kemudian berikatan dengan spesiesi yang bermuatan positif dari MB. Sedangkan pada *biochar*/Fe_3O_4 adsorpsi MB lebih baik dari *biochar* tanpa modifikasi dibuktikan dengan nilai % adsorpsi yang ketiganya menyentuh angka 99,76 %, 99,61 %, dan 99,67 %. Nilai tersebut tidak berbeda secara signinifikan, sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi MB menggunakan *biochar*/Fe_3O_4 tidak terpengaruh oleh kondisi pH. Keberadaan Fe_3O_4 di dalam *biochar* akan meningkatkan interaksi π-π dan interaksi elektrostatik pada *biochar* dan MB. *Biochar* maupun karbon aktif mengandung situs negatif (O^{2-} dan OH^-) yang berinteraksi dengan ion bermuatan positif. Demikian pula oksida besi Fe_3O_4 juga memiliki banyak situs O^{2-} tersedia diantara atom Fe^{2+} dan Fe^{3+} yang berinteraksi dengan sisi positif dari pewarna kationik MB. Oksida besi yang berada dalam *biochar* membuat adsorben tersebut semakin bermuatan negatif dalam penjerapan MB dan meningkatkan interaksi antara adsorben dengan permukaan adsorbat sehingga terjadi peningkatan persentase dan kapasitas adsorpsi dalam penghilangan pewarna kationik (Joshi *et al.*, 2019). Gambar 22 Menunjukkan kemungkinan mekanisme adsorpsi untuk penghapusan MB terhadap *biochar*/Fe_3O_4.



Gambar 22. Mekanisme Adsorpsi *Biochar*/Fe_3O_4 dengan Metilen Biru (Joshi et al., 2019).

5.3.2 Penentuan Konsentrasi Optimum

Konsentrasi optimum adalah kondisi konsentrasi maksimal larutan yang mampu diserap oleh suatu adsorben. Dalam proses adsropsi, kemampuan penjerapan suatu polutan selain dipengaruhi oleh pH tapi juga dipengaruhi oleh konsentrasi larutan yang digunakan. Oleh sebab itu dalam pengaplikasian *biochar*/Fe_3O_4 sebagai adsorben dalam penjerapan metilen biru (MB) perlu diketahui konsentrasi larutan MB optimum yang dapat terjerap oleh adsorben sehingga mendapatkan hasil yang maksimal dan efektif. Variasi konsentrasi MB yang digunakan dalam penelitian ini adalah 50; 75; 100; dan 125 ppm.

Konsentrasi optimum dalam penjerapan larutan MB oleh *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4 dapat diketahui dengan mengukur absorbansi filtrat yang dihasilkan dari proses adsorpsi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Untuk mendapatkan filtrat hasil adsorpsi, sebelumnya dilakukuan pembuatan larutan MB dengan variasi konsentrasi yang telah ditentukan, pada kondisi pH 10 untuk *biochar* dan pH 4 untuk *biochar*/Fe_3O_4. Kondisi pH yang dipakai tersebut sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya. Kemudian adsorben ditambahkan ke dalam masing-masing variasi konsentrasi tersebut sebanyak 0,02 mg lalu di *shaker* selama 30 menit. Pada saat proses pengadukan menggunakan *shaker*, terjadi kontak antara adsorben dengan adsorbat sehingga mengakibatkan terbentuk ikatan antara partikel *biochar* dengan MB. Hal ini yang memungkinkan konsentrasi larutan MB dapat menurun. Filtrat yang diperoleh kemudian di uji menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 663 nm.

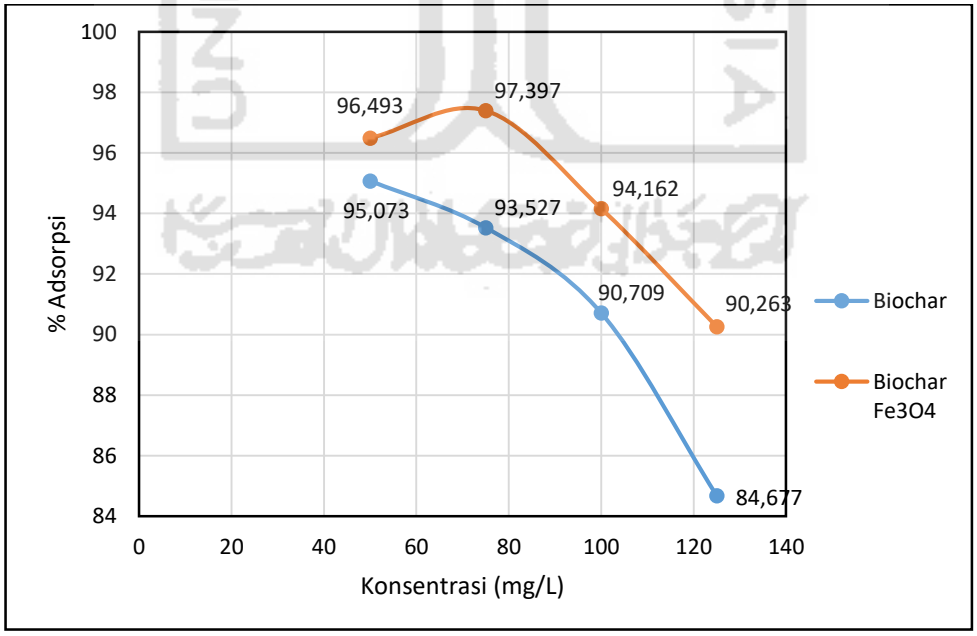
Tabel 8. Hasil Variasi Konsentrasi pada *Biochar*

pH	Co (ppm)	Ce (ppm)	Qe (mg/g)	% Adsorpsi
10	50	2,463	59,420	95,073
10	75	4,854	87,681	93,527
10	100	9,290	113,386	90,709
10	125	19,153	132,307	84,677

Tabel 9. Hasil Variasi Konsentrasi pada *Biochar*/Fe_3O_4

pH	Co (ppm)	Ce (ppm)	Qe (mg/g)	% Adsorpsi
4	50	1,753	60,308	96,493
4	75	1,951	91,31	97,397
4	100	5,837	117,703	94,162
4	125	12,170	141,037	90,263

Berdasarkan hasil uji dan perhitungan, diperoleh data hasil analisis yaitu seperti pada Tabel 8 dan Tabel 9. Dari hasil tersebut terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan MB, maka semakin besar pula kapasitas adsropsi MB yang mampu terjerap oleh adsorben. Selain banyaknya MB yang teradsorpsi, juga diperoleh data % adsorpsi MB yang teradsorpsi oleh *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4. Data tersebut dapat digunakan untuk mendapatkan informasi mengenai keadaan optimum dari variasi konsentrasi larutan MB yang digunakan dengan melihat grafik hubungan antara variasi konsentrasi dengan % adsorpsi MB sesuai dengan Tabel 8 dan Tabel 9, untuk selanjutnya dibuat grafik seperti pada Gambar 23.



Gambar 23. Grafik Persentase Adsorpsi Adsorben Variasi pada Konsentrasi

Dari Gambar 23 didapatkan hasil persentase penjerapan MB oleh *biochar* dan *biochar*/Fe_3O_4. Hasil persentase adsorpsi tersebut menyatakan banyaknya konsentrasi MB yang diadsorpsi oleh adsorben sehingga nilainya ditentukan oleh perubahan konsentrasi MB setelah diadsorpsi oleh *biochar* maupun *biochar*/Fe_3O_4. Berdasarkan Gambar 20 diperoleh hasil bahwa larutan MB pada konsentrasi 75 ppm pada *biochar*/Fe_3O_4 menunjukkan hasil dimana MB paling banyak teradsorp adalah 97,397 %. Sedangkan untuk *biochar* tanpa modifikasi menunjukkan hasil persentase terbaiknya pada konsentarsi larutan MB 50 ppm dengan 95,073 %. Sehingga pada konsetrasi tersebutlah merupakan kondisi optimum dalam proses penjerapan MB.

Apabila konsentrasi MB dinaikkan maka akan terjadinya peningkatan jumalah MB yang terikat dalam *biochar*, mengakibatkan semakin banyak molekul yang bertumbukkan dan berinteraksi dengan adsorben sehingga meningkatkan nilai kapasitan penjerapan (Wijayanti & Kurniawati, 2019). Dengan meningkatnya konsentrasi larutan MB, maka kapasitas penjerapan MB oleh adsorben semakin berkurang. Hal ini karena pada konsetrasi yang lebih tinggi, jumlah MB dalam larutan tidak sebanding dengan jumlah pori-pori yang tersedia sehingga permukaan *biochar* maupun *biochar*/Fe_3O_4 akan mencapai titik jenuh dan kemungkinan akan terjadi desorpsi atau pelepasan kembali adsorbat yang terjerap oleh adsorben.

Selain itu, pada Gambar 23 terlihat bahwa *biochar*/Fe_3O_4 memiliki persentase adsorpsi MB paling baik dengan nilai % adsorpsi mencapai 97 %, sedangkan pada *biochar* tanpa modifikasi nilai persetase maksimalnya hanya 95 %. Hal ini karena komposit magnet mempunyai gabungan sifat dari material penyusunnya, yaitu *biochar* dan magnetit (Fe_3O_4) (Langenati *et al*., 2012). Oleh karena itu, *biochar*/Fe_3O_4 memiliki kemampuan menyerap yang baik dibandingkan dengan *biochar* tanpa tambahan magnet.

Nilai konsentrasi akhir setelah penjerapan (Ce) masing-masing adsorben dapat dihitung nilai signifikansinya menggunakan Uji-t seperti pada Tabel 10

yang disajikan. Uji-t digunakan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh adsorpsi terhadap adsorben. Berdasarkan hasil tersebut maka nilai P yang dihasilkan adalah 0,0265 yakni < 0,05 sehingga dapat simpulkan bahwa uji signifikansi yang dilakukan dengan Uji-t menunjukkan hasil signifikan terhadap adsorpsi MB.

Tabel 10. Uji-t: Dua Sampel dengan Asumsi Varian Sama

	Biochar	***Biochar*/Fe_3O_4**
Mean	8,94053825	0,08088125
Variance	54,35991311	0,002095909
Observations	4	4
Pooled Variance	27,18100451	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	6	
t Stat	2,40325113	
P(T<=t) one-tail	0,026529671	
t Critical one-tail	1,943180281	
P(T<=t) two-tail	0,053059342	
t Critical two-tail	2,446911851	

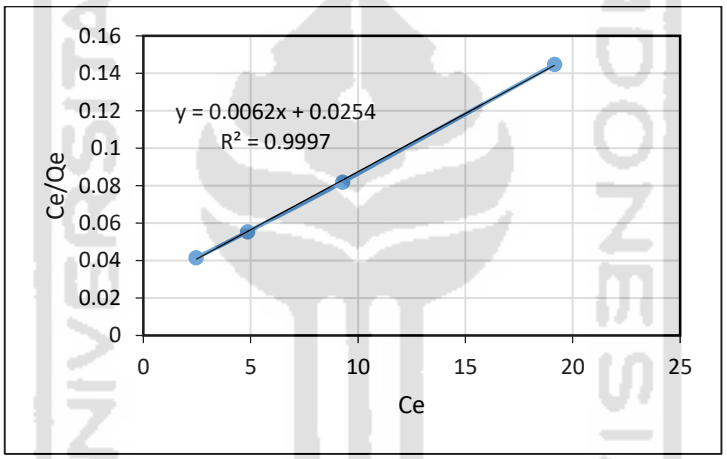
5.4 Penentuan Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi dilakukan untuk mendeskripsikasn proses dan mekanisme adsorpsi yang terbentuk. Terdapat dua model isoterm penting yang dipilih dalam penelitian ini yaitu model isoterm Langmuir dan Freundlich. Model Freundlich merupakan model isoterm empiris dan bisa menggambarkan kemampuan adsorpsi adsorben. Model ini diterapkan untuk adsorpsi tidak ideal pada permukaan heterogen karena ada lebih dari satu lapisan permukaan, sehingga mengakibatkan terjadinya perbedaan energi ikatan pada tiap-tiap sisi. Sedangkan model Langmuir menggambarkan proses bio-sorpsi terjadi secara monolayer dan bersifat homogen pada permukaan adsorben dengan situs spesifik yang mengikat (Mousavi *et al.,* 2018).

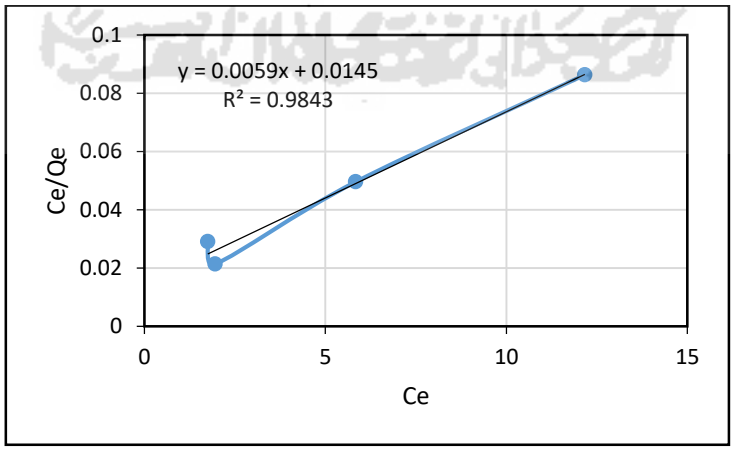
Pengujian model isoterm ini dilakukan untuk menentukan model kesetimbangan adsorpsi yang sesuai dengan hasil penelitian ini. Persamaan

isoterm Langmuir dan Freundlich akan diubah menjadi kurva kesetimbangan linier. Untuk menentukan model kesetimbangan, maka dapat melihat nilai koefisien determinan (R^2) yang mendekati nilai 1 (Agnestisia, 2017). Penentuan pola adsorpsi dilakukan pada kondisi optimum dalam penelitian ini.

Proses perhitungan dilakukan menggunakan *Microsoft excel*, untuk membuat kurva isoterm Langmuir dilakukan dengan memplotkan nilai Ce versus Ce/Qe dimana Ce merupakan konsentrasi akhir yang diperoleh dan Ce/Qe adalah konsentrasi akhir dibagi dengan banyaknya zat yang teradsorp. Berikut ini adalah kurva isoterm Langmuir yang diperoleh :



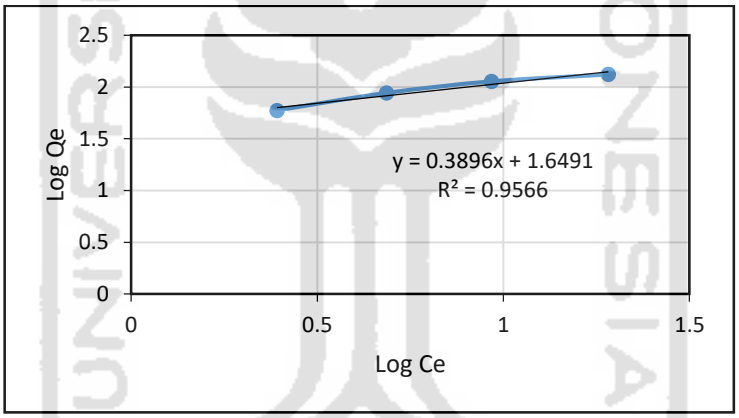
Gambar 24. Kurva Isoterm Langmuir oleh *Biochar*



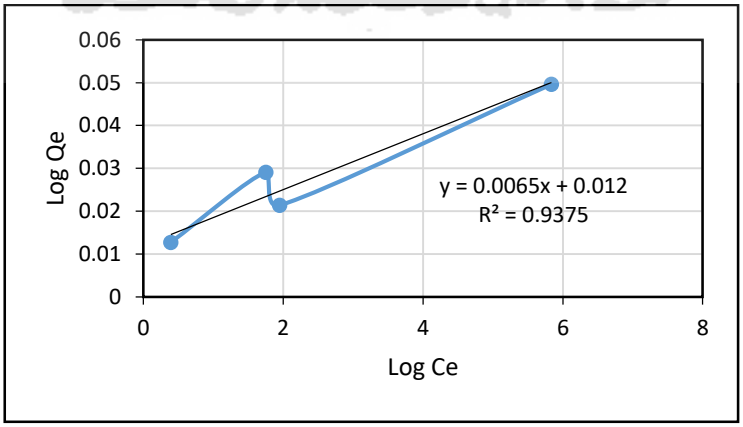
Gambar 25. Kurva Isoterm Langmuir oleh *Biochar*/Fe_3O_4

Persamaan linier yang diperoleh dari kurva isoterm Langmuir untuk *biochar* tanpa modifikasi yaitu y = 0,0062x + 0,0254 dengan R^2 = 0,9997 dan *biochar*/Fe_3O_4 dengan persamaan y = 0,0059x + 0,0145 dengan R^2 = 0,9843. Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa baik *biochar* tanpa modifikasi maupun *biochar*/Fe_3O_4 memiliki linieritas yang sama-sama tinggi yakni > 0,95. Dari persamaan ini, maka dapat dihitung nilai kapasitas adsorpsi (qm) dan energi adsorpsi (K_L) beradasarkan perhitungan yang sesuai rumus.

Sedangkan kurva isoterm Freundlich dapat dibuat dengan memplotkan nilai log Ce versus log Qe, log Ce merupakan hasil log dari konsentrasi akhir setelah proses adsorpsi dan log Qe adalah hasil log dari banyaknya MB yang teradsorpsi. Berikut ini kurva yang diperoleh sesuai dengan hasil yaitu :



Gambar 26. Kurva Isoterm Adsorpsi Freundlich oleh *Biochar*



Gambar 27. Kurva Isoterm Adsorpsi Freundlich oleh *Biochar*/Fe_3O_4

Persamaan linier yang diperoleh dari kurva Freundlich untuk *biochar* yaitu y = 0,3896x + 1,6491 dengan R^2 = 0.9566 sedangkan untuk *Biochar*/Fe_3O_4 memiliki persamaan y = 0,0065 + 0,012 dengan R^2 = 0,9375 menunjukkan bahwa linieritas pada adsorpsi *biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4 cukup tinggi. Sehingga dari persamaan dapat dihitung nilai kapasitas adsorpsinya (K_f) dan intensitas adsorpsinya (n) yang sesuai dengan rumus.

Table 11. Data Hasil Perhitungan Isoterm Adsorpsi oleh *Biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4

sampel	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	qm (mg/g)	R^2	K_f (L/g)	n	R^2
Biochar	0,2440	161,290	0,9997	44,575	2,566	0,9566
Biochar/Fe_3O_4	0,406	169,491	0,9843	1,0280	153,846	0,9375

Berdasarkan Tabel 11 pada model Langmuir, parameter qm menunjukkan harga kapasitas adsorpsi maksimum monolayer adsorben pada *biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4 dalam menjerap MB. Sehingga semakin tinggi nilai qm maka semakin baik kapasitas adsorpsinya (Que *et al.*, 2017). Dari perhitungan yang telah dilakukan, dapat diperoleh informasi bahwa kemampuan adsorpsi relatif pada *biochar* maupun *Biochar*/Fe_3O_4 masing-masing mempunyai nilai qm sebesar 161,290 mg/g dan 169,491 mg/g. Berdasarkan nilai tersebut terbukti bahwa *biochar* yang telah dimodifikasi dengan magnetit (Fe_3O_4), memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik jika dibandingkan *biochar* tanpa modifikasi. Sedangkan nilai K_L menyatakan konstanta afinitas yang menunjukkan kekuatan ikatan molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Nilai K_L pada *biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4 masing-masing mempunyai nilai sebesar 0,2440 L/mg dan 0,407 L/mg.

Pada model Freudlich, nilai K_f dan n menujukkan keseimbangan antara adsorben dan adsorbat. Apabila nilai yang dihasilkan bermuatan positif, mengindikasikan kesetimbangan itu ada dan terjadi. Namun jika nilai tersebut

negatif, maka tidak terjadi kesetimbangan diantara adsorben dengan adsorbat. Nilai K_f yang diperoleh oleh *biochar* adalah 44,575 L/g dan untuk *Biochar*/Fe_3O_4 sebesar 1,0280 L/g. Sedangkan nilai intensitas adsorpsi (n) untuk *biochar* adalah 2,566 dan *Biochar*/Fe_3O_4 sebesar 153,846.

Selain itu, pada Tabel 10 jika dibandingkan dengan model Freundlich maka plot model Langmuir memiliki koefisien korelasi lebih besar baik untuk *biochar* maupun *Biochar*/Fe_3O_4 karena kedua nilai tersebut paling mendekati angka 1. Sehingga adsorpsi MB pada permukaaan *biochar* dan *Biochar*/Fe_3O_4 dalam penelitian ini lebih cocok mengikuti model Langmuir daripada model Freundlich. Maka dapat diasumsikan bahwa situs aktif (*active site*) pada permukaan adsorben bersifat homogen dimana satu molekul MB menempati satu situs aktif dan tidak ada adsorpsi lebih lanjut yang dapat dilakukan pada situs tersebut. Saat keadaan di mana tempat adsorpsi belum mengalami kejenuhan dengan adsorbat maka kenaikkan konsentrasi adsorbat akan dapat menaikkan jumlah zat yang teradsorpsi. Sehingga semakin tinggi nilai koefisien relasi untuk model Langmuir, maka adsorbat yang teradsorpsi adalah dalam bentuk tunggal (monolayer) dan bersifat homogen (Murtihapsari *et al.*, 2012).

BAB VI
PENUTUP

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Hasil karakterisasi *Biochar*/Fe_3O_4 menggunakan beberapa instrumen kimia seperti: FTIR, XRD, dan SEM terbukti bahwa logam oksida magnetit (Fe_3O_4) mampu berinteraksi dengan permukaan *biochar* sehingga dapat ditarik oleh batangan magnet serta meningkatkan daya adsorp terhadap limbah MB.

2. Efektifitas daya adsorpsi dapat dibuktikan dari hasil analisis menggunakan Spektrofotometer UV-Visible yang menunjukkan bahwa *Biochar*/Fe_3O_4 mampu menjerap larutan MB hingga konsentrasinya berkurang. *Biochar*/Fe_3O_4 efektif menjerap MB dalam kondisi asam (pH 4) dengan harga Qe sebesar 31,177 mg/g dan daya adsorpsinya sebesar 99,768 %; dan pada konsentrasi MB 75 ppm dengan harga Qe sebesar 91,31 mg/g dengan daya adsorp sebesar 97,397 %.

3. Berdasarkan data kesetimbangan adsorpsi bahwa proses adsorpsi *Biochar*/Fe_3O_4 mengikuti model Langmuir yaitu kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben dengan nilai koefisien relasi (R^2) sebesar 0,9843.

6.2 Saran

Pembuatan *biochar* termodifikasi magnetit (Fe_3O_4) masih memerlukan penelitian lebih lanjut. Hal ini karena masih sangat jarang peneliti yang menggunakan *biochar* sebagai bahan dasarnya, padahal *biochar* memiliki keunggulan lain seperti karbon aktif.

Daftar Pustaka

Agnestisia, R. (2017). Synthesis & Characterization of Magnetit (Fe_3O_4) and Its Applications As Adsorbent Methylene Blue. *Jurnal Sains Dan Terapan Kimia*, *11*(2), 61-70.

Akhadiarto, S. (2016). Pengaruh Pemanfaatan Limbah Kulit Singkong Dalam Pembuatan Pelet Ransum Unggas. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, *11*(1), 127.

Alinnor I.J. and Nwachukwu M.A. (2012). Adsorption of Phenol on Surface-Modified Cassava Peels from its Aqueous Solution. *International Journal of Environmental Science, Management and Engi- neering*, *1*(2), 68–74.

Anggraeni, N. D. (2008). Analisa SEM (Scanning Electron Microscopy) dalam Pemantauan Proses Oksidasi Magnetite Menjadi Hematite. *Seminar Nasional - VII Rekayasa dan Aplikasi Teknik Mesin di Industri*, 50–56.

Anischan, G. (2009). Biochar Penyelamat Lingkungan. *Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian*. *31*(6), 15-16.

Annadurai, G., Juang, R. S., and Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *92*(3), 263–274.

Ariyani, A., Eka, R.P., and Fathoni, R. (2017). Pemanfaatan Kulit Singkong Sebagai Bahan Baku Arang Aktif dengan Variasi Konsentrasi NaOH dan Suhu. *Konversi*, *6*(1), 7.

Artioli, Y. (2008). The Chemistry of Adsorption. *Ecological Processes*, 60–65.

Asip, Faisol,. (2008). Uji Efektifitas Cangkang Telur Dalam Mengadsorbsi Ion Fe Dengan Proses Batch. *Jurnal Universitas Sriwijaya, Palembang*.

Atkins, P.W. (1996). *Kimia Fisika Jilid 2 Edisi Keempat*. Erlangga. Jakarta.

Bansal, R.C., and Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group. LLC.

Callister, W.D. (2007). *Material Science and Engineering an Introduction.* John Wiley and Sons, Inc. New York.

Chen, Y., Li, X., Zhou, L., Mai, Y., and Huang, H. (2015). Chapter 21. High-Performance Electrospun Nanostructured Composite Fiber Anodes for Lithium–Ion Batteries. *Multi-Functionality of Polymer Composites*, 662-689.

Choi, H. J., and Yu, S. W. (2019). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Agricultural Bioadsorbent Corncob. *Environmental Engineering Research*, *24*(1), 99–106.

Cornell, R. M., and Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. *R.M.* Weinheim.

Cullity, B.D., and Stock, S. R. (2001). Elements of X-Ray Diffraction. Prentice Hall. New Jersey.

Day, R. A. and A. L. Underwood. (2002). *Analisis Kimia Kuantitatif, edisi Keenam.* Erlangga. Jakarta.

Deng, Y., Zhang, T., and Wang, Q. (2017). *Biochar Adsorption Treatment for Typical Pollutants Removal in Livestock Wastewater : A Review*.

Dissanayake, D. M. R. E. A., Wijesinghe, W. M. K. E. H., Iqbal, S. S., Priyantha, N., and Iqbal, M. C. M. (2016). Fuchsine Biosorption Using: *Asplenium Nidus* Biosorbent-a Mechanism Using Kinetic and Isotherm Data. *RSC Advances*, *6*(101), 98682-98692.

Endang, P. (2006). Fotokatalisis dan Fotoelektrolisis Menggunakan Film TiO_2. *Skripsi*, 1–32.

Fan, S., Tang, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, H., Tang, J., Wang, Z., and Li, X. (2016). Biochar Prepared from Co-Pyrolysis of Municipal Sewage Sludge and Tea Waste for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions: Kinetics, Isotherm, Thermodynamic and Mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, *220*, 432-441.

Farnane, M., Machrouhi, A., Elhalil, A., Abdennouri, M., Qourzal, S., Tounsadi, H., and Barka, N. (2018). New Sustainable Biosorbent Based on Recycled Deoiled Carob Seeds: Optimization of Heavy Metals Remediation. *Journal of Chemistry*, *2018*.

Fisli, A., Safitri, R. D., Nurhasani, and Deswita. (2018). Analisis Struktur dan Porositas Komposit Fe_3O_4-Karbon Aktif dari Limbah Kertas Sebagai Adsorben Magnetik. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, *19*(4), 179–187.

Gawande, P. S. M., Belwalkar, N. S., and Mane, A. A. (2017). Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*, *6*(6), 312–316.

Gürses, A., Hassani, A., Kranşan, M., Açşl, Ö., and 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.

Hadayani, L., Riwayati, I., and Ratnani, R. (2015). Adsorpsi Pewarna Metilen Biru Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi. *Jurnal Momentum UNWAHAS*, *11*(1), 19–23.

Hamdaoui, O., and Chiha, M. (2007). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. *Acta Chimica Slovenica*, *54*(2), 407–418.

Handayani, M., and Sulistiyono, E., (2009). Uji Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Penyerapan Limbah Chrom (Vi) oleh Zeolit. *PTNBR – BATAN*, 130 - 136.

Hasrianti. (2012). Adsorpsi Ion Cd^{2+} dan Cr^{6+} pada Limbah Cair Menggunakan Kulit Singkong. *Tesis*. Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin. Makassar.

Hayashi, K. (2018). *Application 38 - Practical Issue of Nanosized Colorant Particles.* Nanoparticle Technology Handbook.

Hong, S., C. Wen., J. He., F. Gan., and Y.S. Ho. (2009). Adsorption Thermodynamics of Methylene Blue Onto Bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, *167*, 630-633

Hoxter, E. A. (1982). "Practical Radiography" 11th Edition. Siemens Aktiengsellschaft Heyden & Son Ltd. Germany.

Inkson, B. J. (2016). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17-43.

Jong, K.P. (2009). *Synthesis of Solid Catalyst.* Wiley-VCH Verlag GMBh & Co. Netherland.

Joshi, S., Garg, V. K., Kataria, N., and Kadirvelu. (2019). Applications of Fe_3O_4@AC Nanoparticles for Dye Removal from Simulated Wastewater. *Chemosphere 236 (124280),* 1-11.

Karlsson, H. L., Toprak, M. S., and Fadeel, B. (2015). *Chapter 4 – Toxicity of Metal and Metal Oxide Nanoparticles.* Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edi).

Langenati, R., Mordiono, R., Mustika, D., Wasito, B., and Ridwan. (2012). Pengaruh Jenis Adsorben dan Konsentrasi Uranium Terhadap Pemungutan Uranium dari Larutan Uranil Nitrat. *Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir*, *8*(2), 67–122.

Laos, L. E. (2016). Pemanfaatan Kulit Singkong Sebagai Bahan Baku Karbon Aktif. *JIPF (Jurnal Ilmu Pendidikan Fisika)*, *1*(1), 32.

Li, H., Xiong, J., Zhang, G., Liang, A., Long, J., and Xiao, T. (2020). Science of the Total Environment Enhanced Thallium (I) Removal from Wastewater Using Hypochlorite Oxidation Coupled with Magnetite-Based Biochar Adsorption. *Science of the Total Environment*, *698*, 134166.

Liu, L., Fan, S., and Li, Y. (2018). Removal Behavior of Methylene Blue from Aqueous Solution by Tea Waste: Kinetics, Isotherm and Mechanism. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 15 (1321),* 1-16.

Mahmuda, D., Sakinah, N., and Suharyadi, E. (2014). Adsorpsi Logam Tembaga (Cu), Mangan (Mn) dan Nikel (Ni) dalam Artificial Limbah Cair dengan Menggunakan Nanopartikel Magnetit (Fe_3O_4). *Indonesian Journal of Applied Physics*, *4*(2), 126–133.

Manurung, R., Hasibuan, R., and Irvan. (2004). Perombakan Zat Warna Azo Secara Anaerob dan Aerob. *Skripsi*, 1–19.

Manocha, S.M,. (2003). Porous Carbons. *Journal Sadhana, 28*, 1-2.

Maulinda, L., Za, N., Sari, D. N., Kimia, J. T., Teknik, F., and Malikussaleh, U. (2015). Jurnal Teknologi Kimia Unimal Pemanfaatan Kulit Singkong sebagai Bahan Baku Karbon Aktif. *Jurnal Teknologi Kimia Unimal*, *4*(2), 11–19.

Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J. C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., and Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Applied Clay Science*, *153*, 38–45.

Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Esmaeili, H., Amani, A. M., and Mojoudi, F. (2018). Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles Modified by Oak Shell for Treatment of Wastewater Containing Ni (II). *Acta Chimica Slovenica*, *65*, 750–756.

Murtihapsari, Mangallo, B., and Handyani, D. D. (2012). Model Isoterm Freundlich dan Langmuir oleh Adsorben Arang Aktif Bambu Andong (*G . verticillata*). *Jurnal Sains Natural Universitas Nusa Bangsa*, *2*(1), 17–23.

Nengsih, S. (2019). Karakteristik Nanopartikel Magnetit Besi Oksida Sri Lampanah Aceh Besar Melalui Metode Kopresipitasi. *Journal of Islamic Science and Technology*, *5*(1), 76–85.

Nurhasni, Hendrawati, and Saniyyah N. (2014). Sekam Padi untuk Menyerap Ion Logam Tembaga dan Timbal dalam Air Limbah. *Jurnal Kimia Valensi*, 4(1), 36-44.

Oghenejoboh, K. M., Otuagoma, S. O., and Ohimor, E. O. (2016). Application of

Cassava Peels Activated Carbon in the Treatment of Oil Refinery Wastewater - A Comparative Analysis. *Journal of Ecological Engineering*, *17*(2), 52–58.

Oliveira, L. C. A., Fabris, D., Garg, V., Sapag, K., Rios, R. V. R. A., and Lago, R. M. (2002). Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, *40*, 2177–2183.

Omidi, M., Fatehinya, A., Farahani, M., Akbari, Z., Shahmoradi, S., Yazdian, F., and Vashaee, D. (2017). Characterization of biomaterials. *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering*, 97-115.

Permatasari, A. R., Khasanah, L. U., and Widowati, E. (2014). Karakterisasi Karbon Aktif Kulit Singkong (Manihot utilissima) dengan Variasi Jenis Aktivator. *Jurnal Teknologi Hasil Pertanian*, *VII*(2), 70–75.

Pudjaatmaka. (2005). *Analisa Kimia Kuantitatif*. Erlangga. Jakarta.

Putri, S. W. A., and Hersoelistyorini, W. (2012). Kajian Kadar Protein, Serat, HCN, dan Sifat Organoleptik Prol Tape Singkong Dengan Substitusi Tape Kulit Singkong. *Jurnal Pangan Dan Gizi*, *3*(6).

Que, W., Jiang, L., Wang, C., Liu, Y., Zeng, Z., Wang, X., and Liu, S. (2017). Influence of Sodium Dodecyl Sulfate Coating on Adsorption of Methylene Blue by Biochar from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, *70*(2018), 166–174.

Rafi, M., Anggundari, W. C., and Irawadi, T. T. (2016). Potensi spektroskopi FTIR-ATR dan Kemometrik untuk Membedakan Rambut Babi, Kambing, dan Sapi. *Indonesian Journal of Chemical Science*, *5*(3), 232–237.

Raharjo, S. (1997). Pembuatan Karbon Aktif dari Serbuk Gergajian Pohon Jati dengan NaCl sebagai Bahan Pengaktif. *Skripsi*. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Brawijaya Malang.

Rahimah, Fadli, A., Yelmida, Nurfajriani, and Zakwan. (2019). Synthesis and Characterization Nanomagnetite by Co-precipitation. *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*, *2*(2), 90–96.

Regalbuto, J. (2007). *CATALYST PREPARATION: Science and Engineering*. CRC Press. Boca Raton.

Riyanto. (2016). *Metode Spektroskopi.* Universitas Islam Indonesia. Yogyakarta.

Rodrigues, L. M., Carvalho, L. F. das C. e. S., Bonnier, F., Anbinder, A. L., Martinho, H. da S., and Almeida, J. D. (2018). Evaluation of Inflammatory Processes by FTIR Spectroscopy. *Journal of Medical Engineering and Technology*, *42*(3), 228–235.

Rubio, A. J., Silva, I. Z., Gasparotto, F., Paccola, E. A. S., Silva, C. N., Emanuelli, I. P., and Yamaguchi, N. U. (2018). Removal of Methylene Blue Using Cassava Bark Residue. *Chemical Engineering Transactions*, *65*, 751–756.

Sari, Fi. D. N., and Astili, R. (2018). Kandungan Asam Sianida Dendeng dari Limbah Kulit Singkong. *Jurnal Dunia Gizi*, *1*(1), 20.

Schwantes, D., Gonçalves, A. C., Coelho, G. F., Campagnolo, M. A., Dragunski, D. C., Tarley, C. R. T., and Leismann, E. A. V. (2016). Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater. *Journal of Chemistry*, *2016*, 1-15.

Setiabudi, A., Hardian, R., and Mudzakir, A. (2012). *Karakterisasi Material; Prinsip dan Aplikasina dalam Penelitian Kimia*. UPI Press. Bandung.

Sembiring, M.T., and Sinaga, T. (2003). *Arang Aktif (Pengenalan dan Proses Pembuatannya)*. USU. Medan.

Shang, J., Pi, J., Zong, M., Wang, Y., Li, W., and Liao, Q., (2016). Chromium Removal Using Magnetic Biochar Derived from Herb-Residue. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 68, 289–294.

Silva, F., Nascimento, L., Brito, M., da Silva, K., Paschoal, W., and Fujiyama, R. (2019). Biosorption of Methylene Blue Dye Using Natural Biosorbents Made from Weeds. *Materials*, *12*(15), 1–16.

Skoog, D. A., and West, D. M. (1971). *Principles of Instrumental Analysis.* Holt, Rinehart dan Winston, Inc. New York.

Son, E.-B., Poo, K.-M., Chang, J.-S., and Chae, K.-J., (2018). Heavymetal Removal from Aqueous Solutions Using Engineered Magnetic Biochars Derived from Waste Marine Macro-algal Biomass. *Sci. Total Environ*, *615*, 161–168.

Sujatno, A., Salam, R., Dimyati, A., and Bandriyana. (2015). Studi Scanning Electron Microscopy(SEM) untuk Karakterisasi Proses Oxidasi Paduan Zirkonium. *Jurnal Forum Nuklir (JFN)*, *9*(2), 44–50.

Sulaiman, F., Septiani, M., Aliyasih, S., and Huda, N. (2019). Effectiveness of a Cassava Peel Adsorbent on the Absorption of Copper (Cu^{2+}) and Zinc (Zn^{2+}) Metal Ions. *International Journal of Advence Science Engineering*, *9*(4), 1296–1301.

Sulistyani, M., and Huda, N. (2017). Optimasi Pengukuran Spektrum Vibrasi Sampel Protein Menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FT-IR). *Indonesian Journal of Chemical Science*, *6*(2), 173–180.

Sulungbudi, G. T., and Ridwan, M. (2006). Variasi Komposisi Fe (II)/ Fe (III) pada

Proses Sintesis Spion dengan Metode Presipitasi. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, *8*(1), 31–34.

Suprabawati, A., Holiyah, N. W., and Jasmansyah, J. (2018). Activated Carbon from Cassava Peel as Adsorbent of Lead Metal (Pb^{2+}) in the Water. *Jurnal Kartika Kimia*, *1*(1), 21–28.

Susilawati, S. N., and Putri, dan S. (2008). Karakteristik Sifat Fisik dan Kimia Ubi Kayu (*Manihot esculenta*) Berdasarkan Lokasi Penanaman dan Umur Panen Berbeda. *Teknologi Industri Dan Hasil Pertanian*, *13*(2), 59–72.

Thines, K. R., Abdullah, E. C., Mubarak, N. M., and Ruthiraan, M. (2017). Synthesis of Magnetic Biochar from Agricultural Waste Biomass to Enhancing Route for Wastewater and Polymer Application : A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *67*, 257–276.

Tjitrosoepomo. (2005). *Morfologi Tumbuhan*. Gadjah Mada University. Yogyakarta.

Triyati, E. (1985). Spektrofotometer Ultra-Violet dan Sinar Tampak Serta Aplikasinya dalam Oseanologi. *Oseana*, *10*(1), 39-47.

Wijayanti, I. E., and Kurniawati, E. A. (2019). Studi Kinetika Adsorpsi Usoterm Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Abu Gosok sebagai Adsorben. *Jurnal Kimia Dan Pendidikan*, *4*(2), 175–184.

Yanlinastuti, and Fatimah, S. (2016). Pengaruh Konsentrasi Pelarut untuk Menentukan Paduan U-Zr dengan Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis. *Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir*, *17*, 22–33.

Yi, Y., Huang, Z., Lu, B., Xian, J., Tsang, P. E., Cheng, W., and Fang, Z. (2019). Magnetic Biochar for Environmental Remediation : a Review. *Bioresource Technology*, 122468.

Yu, B. Y., and Kwak, S.-Y. (2010). Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *The Royal Society of Chemistry*, *151*(744), 1–9.

Zhang, B., Li, Y., Wu, T., Sun, D., Chen, W., and Zhou, X. (2018). Magnetic Iron Oxide / Graphene Oxide Nanocomposites : Formation and Interaction Mechanism for Efficient Removal of Methylene Blue and p-tert-butylphenol from Aqueous Solution. *Materials Chemistry and Physics*, *205*, 240–252.

Zhang, X., Lv, L., Qin, Y., Xu, M., Jia, X., and Chen, Z. (2018). Bioresource Technology Removal of Aqueous Cr (VI) by a Magnetic Biochar Derived from Melia Azedarach Wood. *Bioresource Technology*, *256*(2018), 1–10.

Lampiran 1. Perhitungan

1. Pembuatan Larutan Induk MB 200 ppm dalam 250 mL

$$Konsentrasi\ MB\ (mg/L) = \frac{zat\ terlarut\ (mg)}{\text{V (L)}}\ x\ 100\%$$

$$200\ mg/L = \frac{zat\ terlarut\ (mg)}{0{,}25\ \text{L}}\ x\ 100\ \%$$

zat terlarut = (200 x 0,25) x 100 %
zat terlarut = 50 mg

2. Pembuatan Larutan Standar MB 10 ppm dalam 100 mL

$M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
200 ppm . V_1 = 10 ppm . 100 mL
V_1 = 5 mL

3. Pembuatan Larutan Standar Seri MB

3.1 Larutan Standar Seri 0,2 - 1 ppm

- **0 ppm**
  $M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0 ppm . 10 mL
  V_1 = 0 mL

- **0,2 ppm**
  $M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0,2 ppm . 10 mL
  V_1 = 0,2 mL

- **0,4 ppm**
  $M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0,4 ppm . 10 mL
  V_1 = 0,4 mL

- **0,6 ppm**
  $M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0,6 ppm . 10 mL
  V_1 = 0,6 mL

- **0,8 ppm**
  $M_1.V_1$ = $M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0,8 ppm . 10 mL
  V_1 = 0,8 mL

- **1 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 1 ppm . 10 mL
  V_1 = 1 mL

3.2 Larutan Standar Seri 0,5 - 2,5 ppm

- **0 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0 ppm . 10 mL
  V_1 = 0 mL

- **0,5 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 0,5 ppm . 10 mL
  V_1 = 0,5 mL

- **1 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 1 ppm . 10 mL
  V_1 = 1 mL

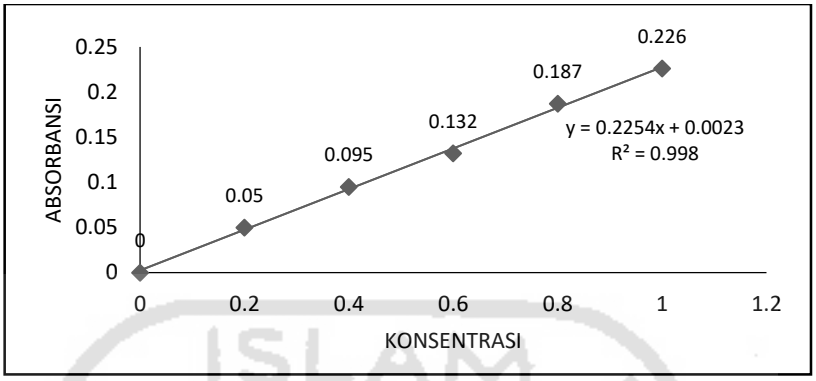
- **1,5 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 1,5 ppm . 10 mL
  V_1 = 1,5 mL

- **2 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 2 ppm . 10 mL
  V_1 = 2 mL

- **2,5 ppm**
  $M_1.V_1 = M_2.V_2$
  10 ppm . V_1 = 2,5 ppm . 10 mL
  V_1 = 2,5 mL

4. Perhitungan Konsentrasi (Ce)

4.1 pH Optimum



Gambar 1. Grafik Kurva Standar MB

1) *Biochar* tanpa modifikasi

No.	pH	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\bar{X}$ Abs	Fp
1	4	0.118	0.066	0.094	0.0926	10
2	7	0.045	0.049	0.038	0.044	10
3	10	0.023	0.019	0.029	0.0236	10

a. pH 4

y = (0,2254x + 0,0023) x Fp
0,0926 = (0,2254x + 0,0023) x 10
x = ((0,0926 – 0,0023) / 0,2254) x 10
x = 4,0091 ppm

b. pH 7

y = (0,2254x + 0,0023) x Fp
0,044 = (0,2254x + 0,0023) x 10
x = ((0,044 – 0,0023) / 0,2254) x 10
x = 1,850 ppm

c. pH 10

y = (0,2254x + 0,0023) x Fp
0,0236 = (0,2254x + 0,0023) x 10
x = ((0,0236 – 0,0023) / 0,2254) x 10
x = 0,948 ppm

2) *Biochar* termodifikasi Fe_3O_4

No.	pH	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\overline{X}$ Abs
1	4	0,018	0,013	0,015	0,0153
2	7	0,024	0,022	0,026	0,024
3	10	0,023	0,020	0,019	0,0206

a. pH 4

y = 0,2254x + 0,0023
0,0153 = 0,2254x + 0,0023
x = 0,0153 – 0,0023 / 0,2254
x = 0,0578 ppm

b. pH 7

y = 0,2254x + 0,0023
0,024 = 0,2254x + 0,0023
x = 0,024 – 0,0023 / 0,2254
x = 0,096 ppm

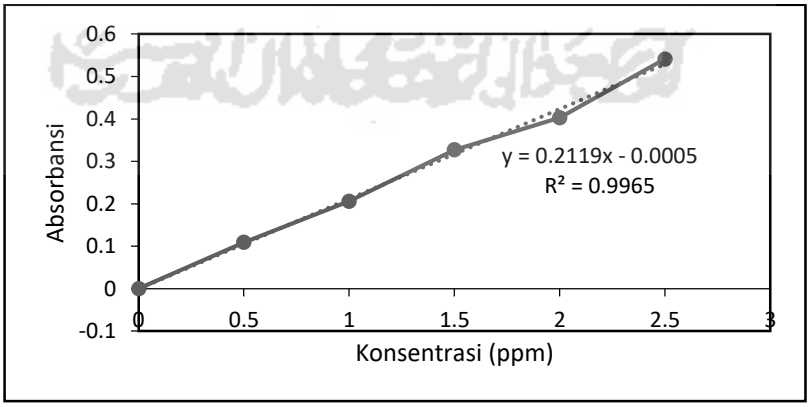
c. pH 10

y = 0,2254x + 0,0023
0,0206 = 0,2254x + 0,0023
x = 0,0206 – 0,0023 / 0,2254
x = 0,0814 ppm

4.2 Konsentrasi Optimum

1) *Biochar* Tanpa Modifikasi

Persamaa Kurva Kalibrasi : y = 0,2119x – 0,0005



Gambar 2. Grafik Kurva Standar

No.	pH	Co (mg/L)	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\bar{X}$ Abs	Fp
1	10	50	0,051	0,05	0,049	0,05	10
2	10	75	0,122	0,103	0,077	0,1006	10
3	10	100	0,162	0,226	0,196	0,1946	10
4	10	125	0,373	0,427	0,411	0,4036	10

a. Konsentrasi 50 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp
0,05 = (0,2119x - 0,0005) x 10
x = ((0,05 + 0,0005) / 0,2119) x 10
x = 2,463 ppm

b. Konsentrasi 75 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp
0,1006 = (0,2119x - 0,0005) x 10
x = ((0,1006 + 0,0005) / 0,2119) x 10
x = 4,854 ppm

c. Konsentrasi 100 ppm

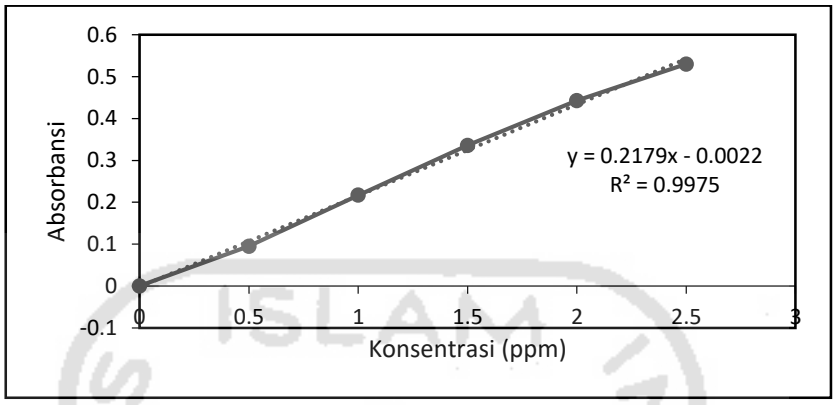
y = (0,2119x - 0,0005) x Fp
0,1946 = (0,2119x - 0,0005) x 10
x = ((0,1946 + 0,0005) / 0,2119) x 10
x = 9,290 ppm

d. Konsentrasi 125 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp
0,4036 = (0,2119x - 0,0005) x 10
x = ((0,4036 + 0,0005) / 0,2119) x 10
x = 19,153 ppm

2) *Biochar*/Fe_3O_4

Persamaan Kurva Kalibrasi : y = 0,2179x – 0,0022



Gambar 3. Grafik Kurva Standar

No.	pH	Co (mg/L)	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\bar{X}$ Abs	Fp
1	4	50	0,028	0,042	0,038	0,036	10
2	4	75	0,06	0,034	0,027	0,0403	10
3	4	100	0,208	0,083	0,084	0,125	10
4	4	125	0,243	0,271	0,275	0,263	10

a. Konsentrasi 50 ppm

y = (0,2179x - 0,0022) x Fp

0,036 = (0,2179x - 0,0022) x 10

x = ((0,036 + 0,0022) / 0,2179) x 10

x = 1,7531 ppm

b. Konsentrasi 75 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp

0,0403 = (0,2119x - 0,0005) x 10

x = ((0,0403 + 0,0005) / 0,2119) x 10

x = 1,951 ppm

c. Konsentrasi 100 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp

0,125 = (0,2119x - 0,0005) x 10

x = ((0,125 + 0,0005) / 0,2119) x 10

x = 5,837 ppm

d. Konsentrasi 125 ppm

y = (0,2119x - 0,0005) x Fp

0,263 = (0,2119x - 0,0005) x 10

x = ((0,263 + 0,0005) / 0,2119) x 10

x = 12,170 ppm

5. Perhitungan Kapasitas Adsorpsi (Qe)

5.1 pH Optimum MB

5.1.1 *Biochar* Tanpa Modifikasi

a. pH 4

Qe = ((Co – Ce) x V / m

= ((25 mg/L – 4,009 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 26,2385 mg/g

b. pH 7

Qe = ((Co – Ce) x V / m

= ((25 mg/L – 1,850 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 28,9374 mg/g

c. pH 10

Qe = ((Co – Ce) x V / m

= ((25 mg/L – 0,948 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 30,0651 mg/g

5.1.2 *Biochar* Termodifikasi Fe_3O_4

a. pH 4

Qe = ((Co – Ce) x V) / m

= ((25 mg/L – 0,0578 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 31,177 mg/g

b. pH 7

Qe = ((Co – Ce) x V) / m

= ((25 mg/L – 0,096 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 31,129 mg/g

c. pH 10

Qe = ((Co – Ce) x V) / m

= ((25 mg/L – 0,0814 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 31,148 mg/g

5.2 Konsentrasi Optimum MB

5.2.1 *Biochar* Tanpa Modifikasi

a. Konsentrasi 50 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((50 mg/L – 2,463 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 59,4207 mg/g

b. Konsentrasi 75 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((75 mg/L – 4,854 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 87,681 mg/g

c. Konsentrasi 100 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((100 mg/L – 9,290 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 113,386 mg/g

d. Konsentrasi 75 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((125 mg/L – 19,153 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 132,3079 mg/g

5.2.2 *Biochar*/Fe_3O_4

a. **Konsentrasi 50 ppm**

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((50 mg/L – 1,753 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 60,3086 mg/g

b. Konsentrasi 75 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((75 mg/L – 1,9519 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 91,310 mg/g

c. Konsentrasi 100 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m
= ((100 mg/L – 5,8375 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g
= 117,7031 mg/g

d. Konsentrasi 75 ppm

Qe = ((Co – Ce) x V) / m

= ((125 mg/L – 12,170 mg/L) x 0,025 L) / 0,02 g

= 141,037 mg/g

6. Perhitungan % Adsorpsi

6.1 pH Optimum MB

6.1.1 *Biochar* Tanpa Modifikasi

a. pH 4

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 4,0091) / 25) x 100 %

= 83,963 %

b. pH 7

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 1,850) / 25) x 100 %

= 92,599 %

c. pH 10

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 0,9479) / 25) x 100 %

= 96,208 %

6.1.2 *Biochar* Termodifikasi Fe_3O_4

a. pH 4

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 0,0578) / 25) x 100 %

= 99,7687 %

b. pH 7

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 0,0962) / 25) x 100 %

= 99,6149 %

c. pH 10

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %

= ((25 – 0.0814) / 25) x 100 %

= 99,674 %

6.2 Konsentrasi Optimum MB

6.2.1 *Biochar* Tanpa Modifikasi

a. Konsentrasi 50 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((50 – 2,3955) / 50) x 100 %
= 95,208 %

b. Konsentrasi 75 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((75 – 4,7208) / 75) x 100 %
= 93,705 %

c. Konsentrasi 100 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((100 – 9,0347) / 100) x 100 %
= 90,9652 %

d. Konsentrasi 125 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((125 – 18,626) / 125) x 100 %
= 85,098 %

6.2.2 *Biochar* Termodifikasi Fe_3O_4

a. Konsentrasi 50 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((50 – 1,753) / 50) x 100 %
= 96,4938 %

b. Konsentrasi 75 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((75 – 1,9519) / 75) x 100 %
= 97,3973 %

c. Konsentrasi 100 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((100 – 5,8375) / 100) x 100 %
= 94,162 %

d. Konsentrasi 125 ppm

% Adsorpsi = ((Co – Ce) / Co) x 100 %
= ((125 – 12,170) / 125) x 100 %
= 90,263 %

7. Data Hasil Pengukuran Adsorpsi Isoterm dan Perhitungan Model

7.1 *Biochar* Tanpa Modifikasi

pH	Co (mg/L)	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\bar{X}$ Abs	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
10	50	0,051	0,05	0,049	0,05	2,463	59,420
10	75	0,122	0,103	0,077	0,1006	4,854	87,681
10	100	0,162	0,226	0,196	0,1946	9,290	113,386
10	125	0,373	0,427	0,411	0,4036	19,153	132,307

Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,041457	0,39154	1,773938
0,055365	0,686144	1,94291
0,081937	0,968041	2,054563
0,144766	1,282252	2,121586

a. Model Langmuir

Plot antara Ce versus Ce/Qe menghasilkan persamaan y = 0,0062x + 0,0254 dengan R^2 = 0,9997. Untuk mengetahui nilai *Qm* digunakan nilai slope, sedangkan nilai *K* digunakan nilai intersep. Kemudian dihitung menggunakan rumus berikut :

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{KLQm} + \frac{1}{Qm} Ce$$

Sehingga didapatkan,

- $\frac{1}{Qm}$ = 0,0062

  Qm = $\frac{1}{0,0062}$

  Qm = 161,290 mg/g

- $\frac{1}{KlQm}$ = 0,0254

  K_L = $\frac{1}{0,0254\ x\ 161,290}$

  K_L = 0,2440 L/mg

b. Model Freundlich

Plot antara log Ce versus log Qe menghasilkan persamaan y = 0,3896x + 1,6491 dengan R^2 = 0,9566. Untuk mengetahui nilai n digunakan nilai slope sedangkan nilai Kf digunakan nilai intersep. Kemudian dihitung menggunakan rumus berikut:

$$\text{Loq } Qe = \log K_f + (1/n) \log Ce$$

sehingga didapatkan,

- 1/n = 0,3896
  n = 1/ 0,3896
  n = 2,566
- log K_f = 1,6491
  K_f = 44,57589

Model	Persamaan	R^2	Qm (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_f (L/g)
Langmuir	y = 0,0062x + 0,0254	0,9997	161,290	0,2440	-	-
Freundlich	y = 0,3896x + 1,6491	0,9566	-	-	2,566	44,57589

7.2 *Biochar*/Fe_3O_4

pH	Co (mg/L)	Abs_1	Abs_2	Abs_3	$\bar{X}$ Abs	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)
4	50	0,028	0,042	0,038	0,036	1,753	60,308
4	75	0,06	0,034	0,027	0,0403	1,951	91,310
4	100	0,208	0,083	0,084	0,125	5,837	117,703
4	125	0,243	0,271	0,275	0,263	12,170	141,037

Ce/Qe	Log Ce	Log Qe
0,0290	0,2438	1,7803
0,0213	0,2904	1,9605
0,0496	0,7662	2,0707
0,0862	1,0853	2,1493

a. Model Langmuir

Plot antara Ce versus Ce/Qe menghasilkan persamaan y = 0,0059x + 0,0145 dengan R^2 = 0,9843, dihitung menggunakan rumus berikut:

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{KLQm} + \frac{1}{Qm}\ Ce$$

Sehingga didapatkan,

- $\frac{1}{Qm}$ = 0,0059

  Qm = $\frac{1}{0,0059}$

  Qm = 169,491 mg/g

- $\frac{1}{KlQm}$ = 0,0145

  K_L = $\frac{1}{0,0145\ x\ 169,491}$

  K_L = 0,406

b. Model Freundlich

Plot antara log Ce versus log Qe menghasilkan persamaan y = 0,0065x + 0,012 dengan R^2 = 0,9375, kemudian dihitung menggunakan rumus berikut :

$$\text{Loq Qe} = \log K_f + (1/n) \log Ce$$

sehingga didapatkan,

- 1/n = 0,0065

  n = 1/ 0,0065

  n = 153,846

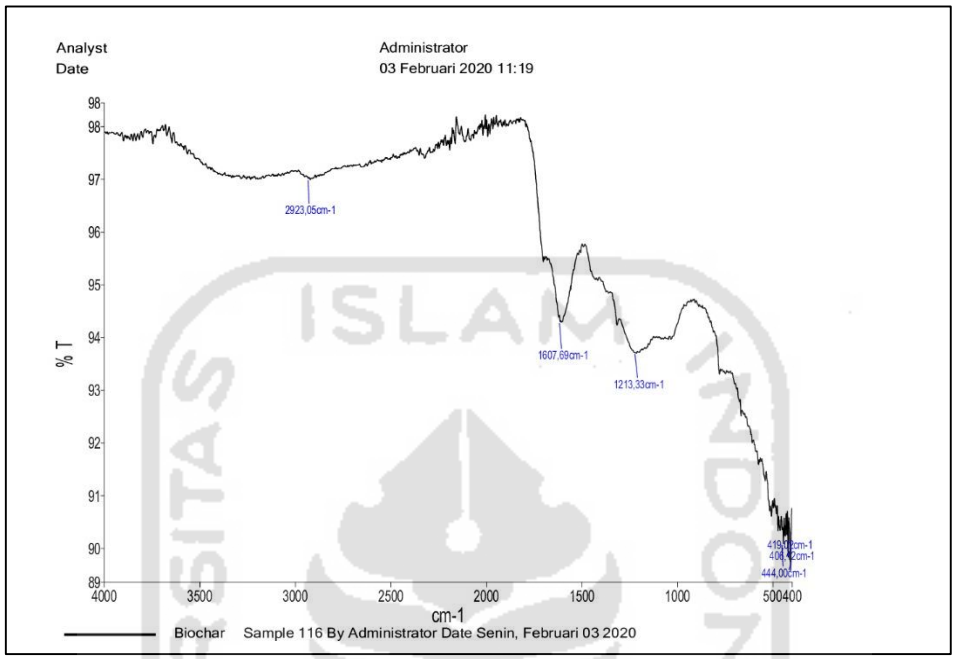
- log K_f = 0,012

  K_f = 1,0280 L/g

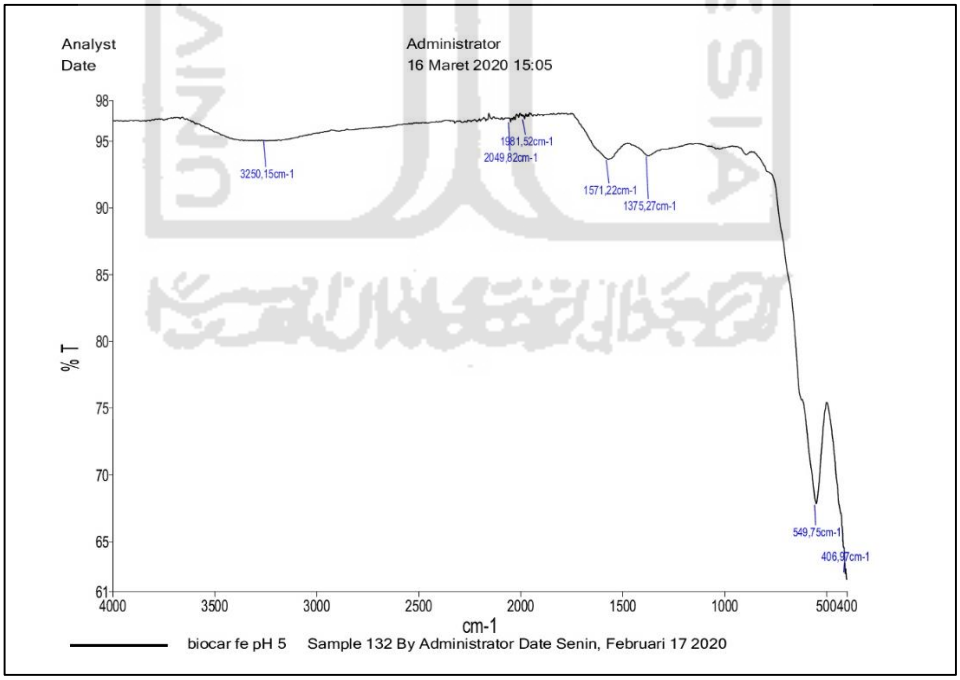
Model	Persamaan	R^2	Qm (mg/g)	K_L (L/mg)	n	K_f (L/g)
Langmuir	y = 0,0059x + 0,0145	0,9843	169,491	0,407	-	-
Freundlich	y = 0,0065x + 0,012	0,9375	-	-	153,846	1,0280

Lampiran 2. Hasil Karakterisasi

Hasil Karakterisasi FTIR

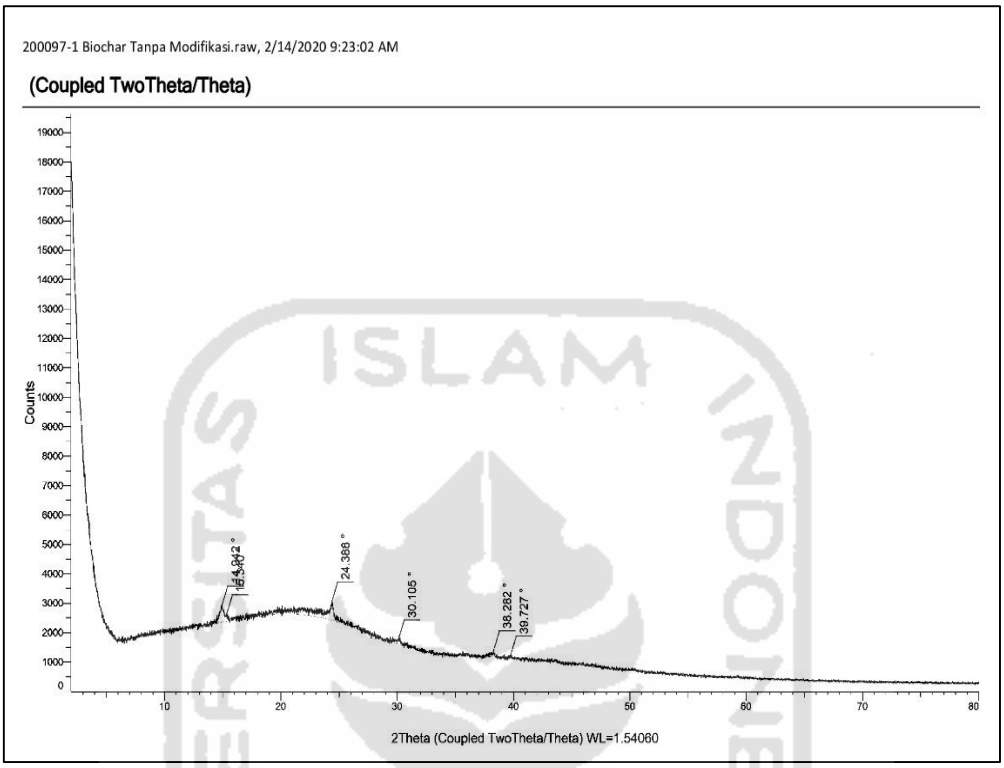


Hasil FTIR *Biochar* Kulit Singkong



Hasil FTIR *Biochar*/Fe_3O_4

2.1 Hasil Karakterisasi XRD



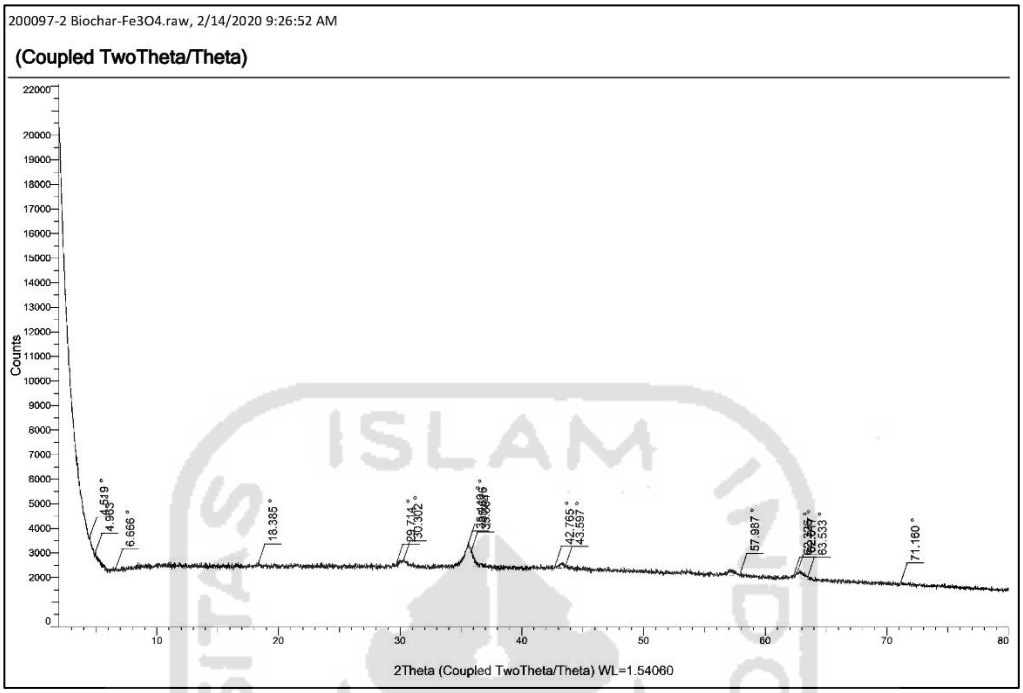
200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw, 2/14/2020 9:23:02 AM

Peak List #1

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan
Yes			1	Peak #1	Peak List #1	14.942 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1
Yes			2	Peak #2	Peak List #1	15.340 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1
Yes			3	Peak #3	Peak List #1	24.388 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1
Yes			4	Peak #4	Peak List #1	30.105 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1
Yes			5	Peak #5	Peak List #1	38.282 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1
Yes			6	Peak #6	Peak List #1	39.727 °	200097-1 Biochar Tanpa Modifikasi.raw #1

Angle	d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l	Match
14.942 °	5.92436 Å	565	2921	90.2%	n.a.	No
15.340 °	5.77147 Å	225	2614	36.0%	n.a.	No
24.388 °	3.64679 Å	626	3049	100.0%	n.a.	No
30.105 °	2.96606 Å	131	1760	20.9%	n.a.	No
38.282 °	2.34921 Å	225	1389	36.0%	n.a.	No
39.727 °	2.26704 Å	84.6	1207	13.5%	n.a.	No

Hasil XRD *Biochar* Kulit Singkong



200097-2 Biochar-Fe3O4.raw, 2/14/2020 9:26:52 AM

Peak List #1

Visible	Icon	Color	Index	Name	Parent	Caption (display)	Scan
Yes			1	Peak #1	Peak List #1	4.519 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			2	Peak #2	Peak List #1	4.963 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			3	Peak #3	Peak List #1	6.666 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			4	Peak #4	Peak List #1	18.385 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			5	Peak #5	Peak List #1	29.714 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			6	Peak #6	Peak List #1	30.302 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			7	Peak #7	Peak List #1	35.440 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			8	Peak #8	Peak List #1	35.616 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			9	Peak #9	Peak List #1	35.864 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			10	Peak #10	Peak List #1	42.765 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			11	Peak #11	Peak List #1	43.597 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			12	Peak #12	Peak List #1	57.987 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			13	Peak #13	Peak List #1	62.326 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			14	Peak #14	Peak List #1	62.617 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			15	Peak #15	Peak List #1	63.533 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1
Yes			16	Peak #16	Peak List #1	71.160 °	200097-2 Biochar-Fe3O4.raw #1

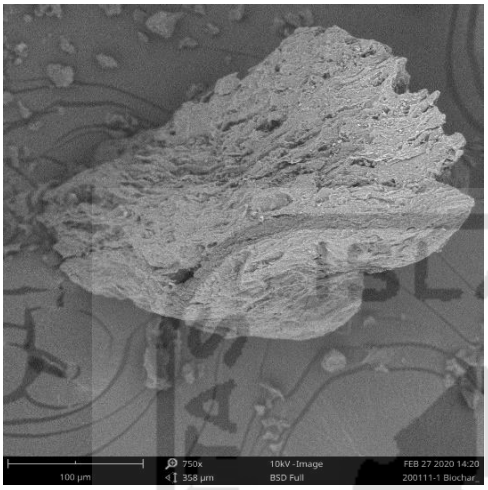
Angle	d Value	Net Intensity	Gross Intensity	Rel. Intensity	h,k,l	Match
4.519 °	19.53779 Å	198	3698	20.5%	n.a.	No
4.963 °	17.79084 Å	167	3038	17.3%	n.a.	No
6.666 °	13.24872 Å	134	2418	13.9%	n.a.	No
18.385 °	4.82176 Å	178	2611	18.4%	n.a.	No
29.714 °	3.00421 Å	150	2596	15.5%	n.a.	No
30.302 °	2.94725 Å	283	2734	29.3%	n.a.	No
35.440 °	2.53083 Å	687	3135	71.1%	n.a.	No
35.616 °	2.51874 Å	966	3413	100.0%	n.a.	No
35.864 °	2.50187 Å	656	3100	67.9%	n.a.	No
42.765 °	2.11277 Å	125	2512	12.9%	n.a.	No
43.597 °	2.07434 Å	128	2497	13.2%	n.a.	No
57.987 °	1.58920 Å	152	2223	15.8%	n.a.	No
62.326 °	1.48858 Å	115	2079	11.9%	n.a.	No
62.617 °	1.48236 Å	209	2168	21.6%	n.a.	No
63.533 °	1.46316 Å	141	2070	14.6%	n.a.	No
71.160 °	1.32390 Å	113	1828	11.7%	n.a.	No

Hasil XRD *Biochar*/Fe_3O_4

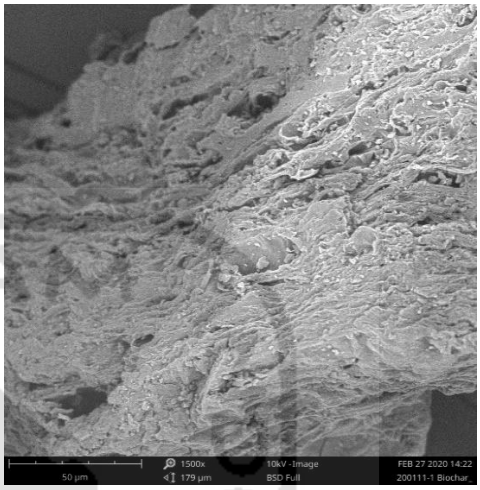
2.2 Hasil Karakterisasi SEM-EDX

2.3.1 Hasil SEM-EDX *Biochar* Kulit Singkong

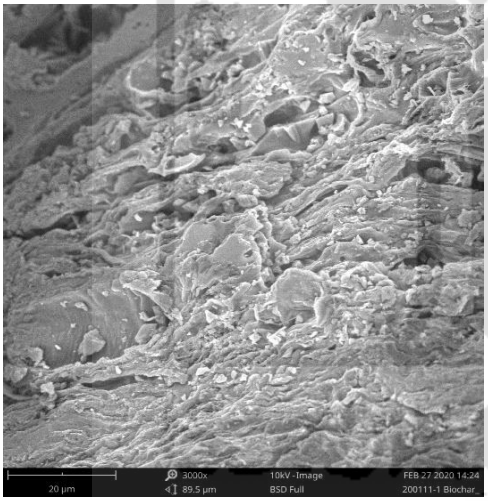
Perbesaran 750x



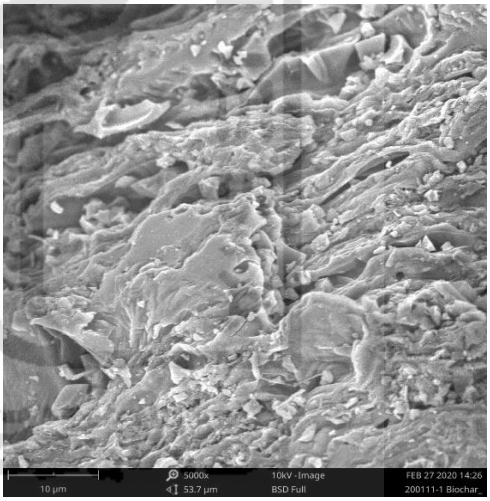
Perbesaran 1500x

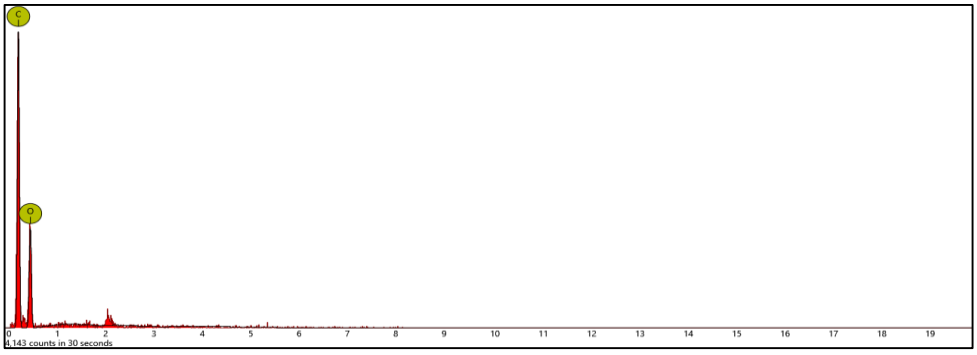


Perbesaran 3000x



Perbesaran 5000x

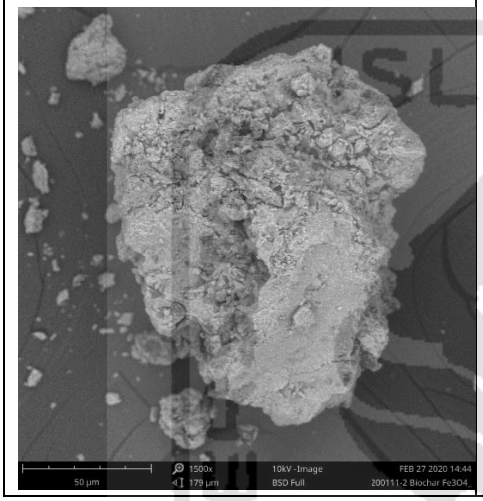




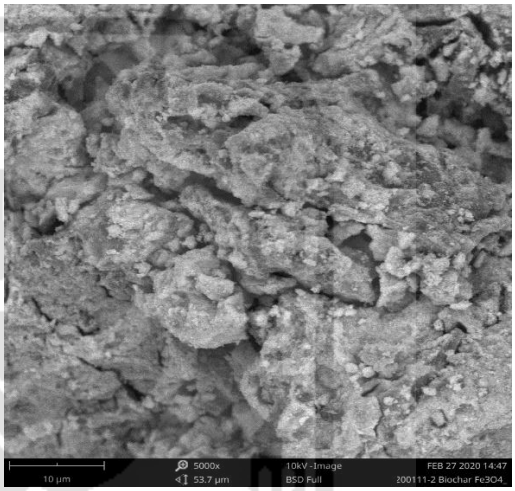
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
6	C	Carbon	70.22	63.90
8	O	Oxygen	29.78	36.10

2.3.2 Hasil SEM-EDX *Biochar*/Fe_3O_4

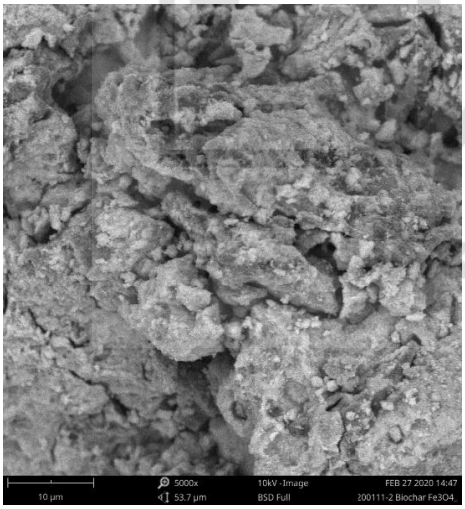
Perbesaran 1500x



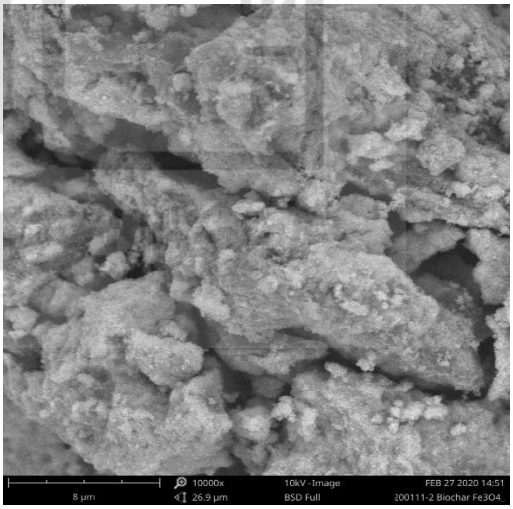
Perbesaran 3000x

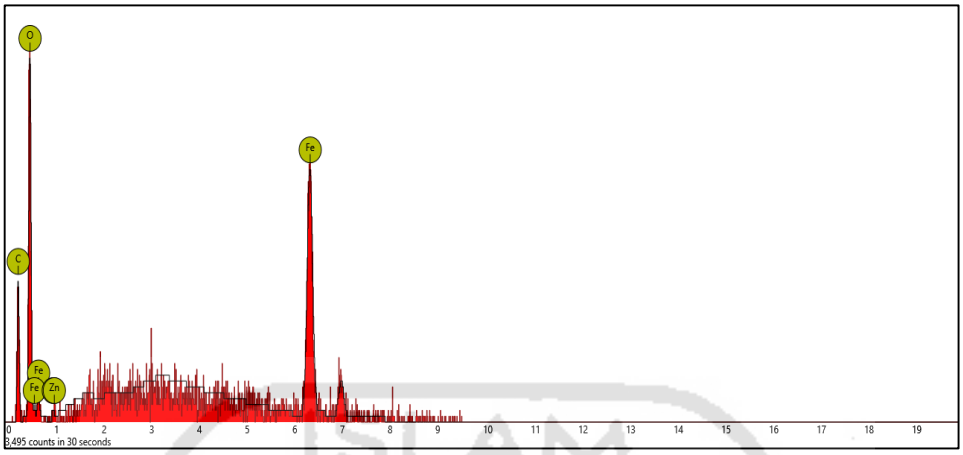


Perbesaran 5000x



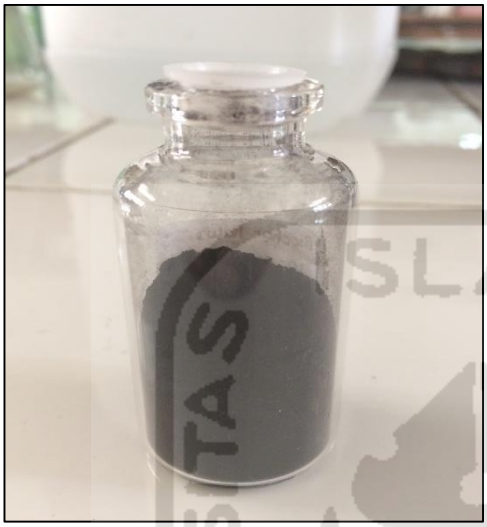
Perbesaran 10.000x

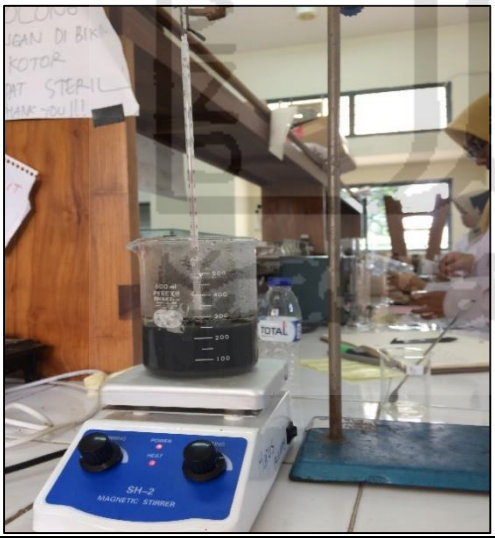




Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
26	Fe	Iron	72.23	91.15
6	C	Carbon	16.32	4.43
8	O	Oxygen	11.19	4.05
30	Zn	Zinc	0.26	0.38

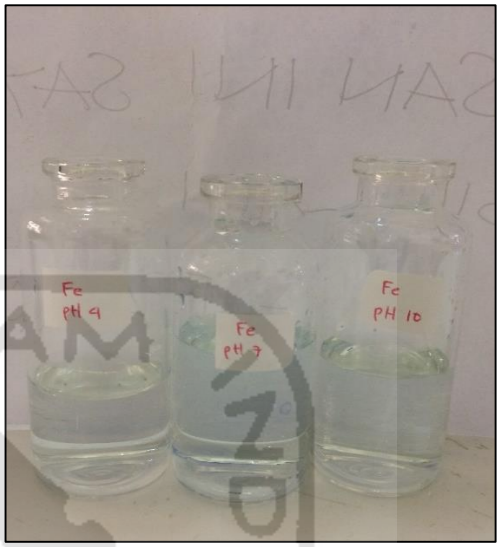
Lampiran 3. Dokumentasi Penelitian

Biochar Kulit Singkong	Proses Penambahan Larutan Fe ke-dalam *Biochar*
	

Proses Pemanasan pada Suhu 70 °C	Penyaringan *Biochar*/Fe_3O_4
	

Hasil *Biochar*/Fe_3O_4 setelah Dioven pada Suhu 100 °C	*Biochar*/Fe_3O_4 Menepel pada Batangan Magnet
	

Larutan Induk MB	Larutan Standar
	

Variasi pH *Biochar*	Variasi pH *Biochar*/Fe_3O_4
	

Variasi Konsentrasi *Biochar*	Variasi Konsentrasi *Biochar*/Fe_3O_4
	