



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN ADMISEL  $\gamma$ -ALUMINA/SDS DAN NANOPARTIKEL  
PERAK UNTUK PENENTUAN KADAR ARSEN BERDASARKAN REAKSI  
REDUKSI METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

**KARTIKA PUSPA NINGRUM**

**0606069104**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**PROGRAM STUDI KIMIA**

**DEPOK**

**JULI 2010**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**PEMANFAATAN ADMISEL  $\gamma$ -ALUMINA/SDS DAN  
NANOPARTIKEL PERAK UNTUK PENENTUAN KADAR  
ARSEN BERDASARKAN REAKSI REDUKSI METILEN BIRU**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains**

**KARTIKA PUSPA NINGRUM  
0606069104**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI KIMIA  
DEPOK  
JULI 2010**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Kartika Puspa Ningrum

NPM : 0606069104

Tanda Tangan :

Tanggal : 2 Juli 2010

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Kartika Puspa Ningrum  
NPM : 0606069104  
Program Studi : Kimia  
Judul Skripsi : Pemanfaatan Admigel  $\gamma$ -alumina/SDS dan Nanopartikel Perak untuk Penentuan Kadar Arsen Berdasarkan Reaksi Reduksi Metilen Biru

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dra. Tresye Utari M.Si ( )  
Pembimbing II : Dr.rer.nat Widayanti Wibowo ( )  
Penguji : Dr. Riwandi Sihombing ( )  
Penguji : Dr. Ivandini Tribidasari ( )  
Penguji : Drs. Erzi Rizal Azwar ( )

Ditetapkan di : .....  
Tanggal : .....

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, karena atas rahmat dan petunjuk-Nya akhirnya penulis dapat menyelesaikan penelitian serta penyusunan skripsi tepat pada waktunya. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Science Jurusan kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Penulis mengucapkan terima kasih secara khusus kepada Dra.Tresye Utari M.Si selaku pembimbing I serta Dr.rer.nat Widayanti Wibowo selaku pembimbing II atas bimbingan, masukan serta arahan yang selama ini telah diberikan kepada penulis. Terima kasih juga penulis ucapkan kepada Dr.Riwandi Sihombing selaku pembimbing akademis.

Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen kimia FMIPA UI, Ir. Widyastuti Samadi selaku koordinator pendidikan yang telah memberikan bantuan selama penelitian, kepada seluruh dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan begitu banyak ilmu yang bermanfaat serta kepada Pak Hedi, Pak Mardji, Pak Hadi, Mbak Ina, Mbak Cucu, Mbak Ema, Mbak Tri, Mbak Ati, Pak Kiri, Pak Amin, Babe perpus serta seluruh staf Departemen Kimia yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian.

Rasa terima kasih yang begitu dalam juga penulis sampaikan untuk:

1. Mimi dan papa yang selama ini telah berkorban begitu besar dalam segala hal, memberikan dukungan dan semangat kepada penulis.
2. Bapak Yoki Yulizar dan Ibu Ivandini Tribidasari atas bantuan suplai reagen penelitian (*methylen blue* dan  $\text{NaAsO}_2$ ).
3. Para dewan penguji, Dr. Riwandi Sihombing, Dr. Ivandini Tribidasari serta Drs. Erzi Rizal Azwar atas koreksi skripsi serta saran yang membangun dalam penulisan skripsi ini.

4. Kharisma Amalia Lukman, rekan seperjuangan penelitian. Terima kasih atas kerja sama, pengertian dan bantuannya.
5. Britsanti Dewi Hernawati untuk pertemanannya selama 4 tahun. Banyak hal yang telah dilalui bersama, bergelut dalam dunia perdanusan.
6. Raima Syahidah Noors, terima kasih telah bersedia menjadi tempat berkeluh kesah terutama belakangan selama penelitian.
7. Teman-teman penelitian lantai 3: mbak Winda, Annisa, Indra, Faiza, Kak Golda, Kak Iren, Kak Tj, Kak Daniel, Kak Alex, Vania v, Tanti. Dan teman-teman penelitian lantai 4: Nanik, Van2, Atika, Tantri, Rindu, Hogan, Kak Agung, Stefany, Kak Meta, Kak Adin, Kak Feri. Serta Nissia, Zico, Ayu, Riri dan Tante Tere.
8. Ade Amroni atas bantuan karakterisasi PSA.
9. Sahabatku Frizda Primabrian (kimia ITB 06) atas bantuan akses jurnal.
10. 'Nindy' Bramantya, Yudha, Adi Martindale, Noval, Firman, Tirta, Stevanus, Arief, Anis, Ardi atas keceriaan selama 4 tahun di Departemen Kimia UI.
11. Fery Hardi Utami, Diana, Putu, Nining, Narita, Nena, Egi, Yuli, Desi Wulandari atas kebersamaan selama ini. Dan juga teman-teman 2006 lainnya.
12. Ibu Morina (karakterisasi BET), serta Pak Wisnu (karakterisasi XRD).
13. Laboratorium Afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI, khususnya Kak Arya, Kak Izul, Kak Rasyid, Kak Alvin yang telah membantu dalam penggunaan instrumentasi selama penelitian.
14. Teman-teman 2007 dan 2008.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini memiliki banyak kekurangan, oleh karena itu dengan segala kerendahan hati penulis membuka diri untuk kritikan dan saran yang membangun.

Semoga skripsi ini bermanfaat bagi kita semua.

**Penulis**

2010

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Kartika Puspa Ningrum  
NPM : 0606069104  
Program Studi : S1 Reguler  
Departemen : Kimia  
Fakultas : MIPA  
Jenis karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :  
Pemanfaatan Admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dan Nanopartikel Perak untuk Penentuan Kadar Arsen Berdasarkan Reaksi Reduksi Metilen Biru

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.  
Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 2 Juli 2010  
Yang menyatakan

( Kartika Puspa Ningrum )

## ABSTRAK

Nama : Kartika Puspa Ningrum  
Program Studi : Kimia  
Judul : Pemanfaatan Admigel  $\gamma$ -alumina/SDS dan Nanopartikel Perak untuk Penentuan Kadar Arsen Berdasarkan Reaksi Reduksi Metilen Biru

Gamma-alumina sering digunakan sebagai adsorben dan katalis. Gamma-alumina disintesis dari pemanasan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Modifikasi permukaan  $\gamma$ -alumina dengan surfaktan dapat dimanfaatkan sebagai medium reaksi yang dapat memaksimalkan kontak antara reaktan. Penggunaan admigel ini memiliki kelebihan mudah dipisahkan dari produk reaksi. Nilai dari *Critical Admicelle Concentration* (CAC) dan CMC (*Critical Micelle Concentration*) ditentukan dengan kurva isoterm adsorpsi. Penelitian ini mempelajari pemanfaatan penggunaan  $\gamma$ -alumina yang telah dimodifikasi dengan surfaktan SDS sebagai medium reaksi untuk menganalisis konsentrasi arsen minimum berdasarkan reaksi reduksi metilen biru. Ikatan antara surfaktan SDS dengan metilen biru terjadi melalui interaksi elektrostatis. Pembentukan admigel  $\gamma$ -alumina/SDS optimum (di bawah titik CMC) terjadi pada konsentrasi SDS  $7000\ \mu\text{M}$  serta pada pH 3. Selain itu juga diamati efek penggunaan nanopartikel perak sebagai katalis yang menyebabkan peningkatan jumlah metilen biru yang tereduksi. Nanopartikel perak hasil sintesis memiliki ukuran partikel sekitar  $12,21\ \text{nm}$  serta menunjukkan serapan maksimum pada panjang gelombang  $404\ \text{nm}$ . Pengukuran jumlah metilen biru sisa dilakukan dengan instrumentasi DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Konsentrasi arsen minimum yang masih dapat dideteksi dengan sistem ini adalah sebesar  $1 \times 10^{-6}\ \text{M}$ .

Kata kunci: CAC; CMC; admigel  $\gamma$ -alumina/SDS; nanopartikel perak; reaksi reduksi metilen biru

xv+92 halaman: 35 gambar; 10 tabel

Daftar pustaka : 38 (1971-2010)



## ABSTRACT

Name : Kartika Puspa Ningrum  
Program Study : Chemistry  
Title : Utilization of  $\gamma$ -alumina/SDS Admicelle and Silver Nanoparticles for the Determination of Arsenic Based on Methylene Blue Reduction Reaction

Gamma-alumina is often used as adsorbent and catalyst. In this research  $\gamma$ -alumina was obtained by heating  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  at a temperature of  $900^\circ\text{C}$  for 6 hours. Surface modification of alumina with a surfactant (admicelle) can be utilized as a reaction medium that can maximize the contact between the reactants. The advantage by using this admicelle is easily separated from reaction product. The values of Critical Admicelle Concentration (CAC) and CMC (Critical Micelle Concentration) were determined based on the adsorption isotherm curve. This research studied the utilization of  $\gamma$ -alumina modified with the surfactant SDS as the reaction medium to analyze the minimum concentration of arsenic based on methylene blue reduction reaction. The bonding between the surfactant SDS with the methylene blue occurred through electrostatic interactions.  $\gamma$ -alumina/SDS admicelle optimum formation (below CMC value) occurred at a concentration of SDS  $7000\ \mu\text{M}$  and at pH 3. It was also observed that the effect of using silver nanoparticles as the catalyst could lead into an increasing amount of reduced methylene blue. The synthesized of silver nanoparticles had a particle size of about 12.21 nm and showed maximum absorption at a wavelength of 404 nm. The measurement of the remained quantity of methylene blue in the admicelle was conducted with using Diffuse reflectance Spectroscopy (DRS). The minimum concentration of arsenic detectable with the DRS instrumentation was  $1 \times 10^{-6}\ \text{M}$ .

Keywords: CAC; CMC; admicelle  $\gamma$ -alumina/SDS; silver nanoparticles; methylene blue reduction reaction

xv+92 pages: 35 pictures; 10 tables

Bibliography : 38 (1971-2010)

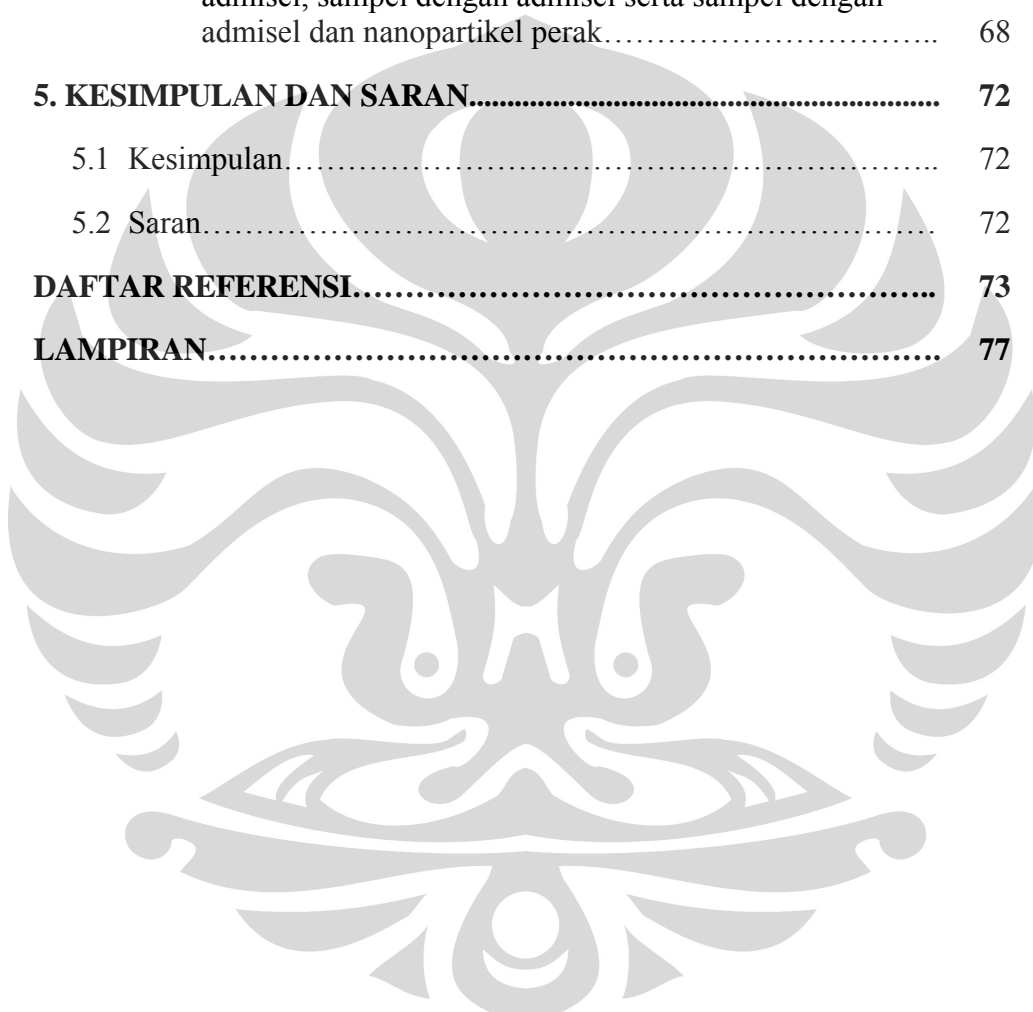
## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
<b>1. PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Metode yang digunakan.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Alumina.....	4
2.1.1 Jenis dan struktur alumina.....	4
2.1.2 $\gamma$ -alumina.....	5
2.2 Surfaktan.....	6
2.2.1 Klasifikasi surfaktan.....	7
2.2.2 Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair.....	9
2.2.3 Mekanisme adsorpsi surfaktan.....	10
2.2.4 Isoterm adsorpsi.....	11
2.2.5 Surfaktan <i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> (SDS).....	13

2.3	Admigel.....	14
2.3.1	Adsorpsi surfaktan pada permukaan substrat padatan.....	14
2.3.2	Karakteristik admigel.....	15
2.3.3	Adsolubilisasi pada admigel.....	16
2.4	Metode MBAS ( <i>Methylene Blue Active Substances</i> ).....	17
2.5	Metilena biru ( <i>Methylene Blue</i> ).....	18
2.6	Arsine.....	19
2.7	Nanopartikel perak.....	20
2.7.1	Metode sintesis kimia nanopartikel logam.....	21
2.8	Spektrofotometer uv-vis.....	22
2.9	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (DRS).....	23
2.10	<i>X-ray Diffraction</i> (XRD).....	24
2.11	<i>Fourier Transform-Infra Red</i> (FT-IR).....	25
2.12	Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	26
2.13	<i>Particle Size Analyser</i> (PSA).....	26
<b>3.</b>	<b>METODE PENELITIAN.....</b>	<b>28</b>
3.1	Bahan.....	28
3.2	Peralatan.....	28
3.3	Prosedur kerja.....	29
3.3.1	Sintesis $\gamma$ -alumina dari $Al_2(SO_4)_3$ .....	29
3.3.2	Penentuan PZC $\gamma$ -alumina.....	29
3.3.3	Pembuatan kurva kalibrasi SDS.....	29
3.3.4	Penentuan CAC dan CMC.....	29
3.3.5	Penentuan pH optimum.....	30
3.3.6	Sintesis admigel $\gamma$ -alumina/SDS.....	30
3.3.7	Penentuan desorpsi admigel.....	30
3.3.8	Penentuan kadar SDS dengan metode MBAS.....	31
3.3.8.1	Pembuatan larutan <i>methylene blue</i> .....	31

3.3.8.2 Pembuatan larutan pencuci.....	31
3.3.8.3 Metode MBAS.....	31
3.3.9 Sintesis nanopartikel Ag.....	32
3.3.10 Aplikasi admisel $\gamma$ -alumina/SDS dan nanopartikel perak untuk penentuan kadar arsen.....	32
3.3.10.1 Perlakuan tanpa admisel.....	32
3.3.10.2 Perlakuan dengan admisel.....	33
3.3.10.3 Perlakuan dengan admisel-nanopartikel perak.....	34
<b>4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>35</b>
4.1 Sintesis $\gamma$ -alumina dan hasil karakterisasi.....	35
4.2 Penentuan PZC $\gamma$ -alumina.....	39
4.3 Pembuatan kurva kalibrasi SDS.....	41
4.4 Admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	43
4.4.1 Penentuan konsentrasi admisel kritis (CAC) dan CMC.....	43
4.4.2 Penentuan pH optimum pembentukan admisel.....	45
4.4.3 Sintesis admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	46
4.4.4 Karakterisasi admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	47
4.4.4.1 Karakterisasi FT-IR.....	48
4.4.5 Penentuan desorpsi admisel.....	49
4.5 Sintesis nanopartikel perak dan hasil karakterisasi.....	50
4.5.1 Sintesis nanopartikel perak.....	50
4.5.2 Karakterisasi nanopartikel perak.....	51
4.5.2.1 Karakterisasi uv-visible.....	51
4.5.2.2 Karakterisasi <i>Particle Size Analyser</i> (PSA).....	52
4.5.3 Kestabilan nanopartikel perak.....	54
4.6 Aplikasi.....	56
4.6.1 Perlakuan tanpa admisel.....	58
4.6.1.1 Pembuatan kurva kalibrasi larutan standar <i>methylene blue</i> .....	61

4.6.1.2 Sampel tanpa admisel.....	61
4.6.2 Perlakuan dengan menggunakan admisel.....	62
4.6.2.1 Pembuatan kalibrasi DRS admisel- <i>methylene blue</i> ..	62
4.6.2.2 Sampel dengan admisel.....	64
4.6.3 Perlakuan dengan admisel dan nanopartikel perak.....	66
4.6.4 Perbandingan hasil reduksi MB antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nanopartikel perak.....	68
<b>5. KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>72</b>
5.1 Kesimpulan.....	72
5.2 Saran.....	72
<b>DAFTAR REFERENSI.....</b>	<b>73</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>77</b>



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur alumina.....	4
Gambar 2.2.	Sisi aktif $\gamma$ -alumina.....	6
Gambar 2.3.	Struktur surfaktan.....	7
Gambar 2.4.	Contoh struktur surfaktan anionik.....	7
Gambar 2.5.	Struktur surfaktan CTAB.....	8
Gambar 2.6.	Contoh struktur surfaktan amfoter.....	8
Gambar 2.7.	Struktur surfaktan TX-100.....	9
Gambar 2.8.	Bagan klasifikasi surfaktan.....	9
Gambar 2.9.	Struktur surfaktan SDS.....	13
Gambar 2.10.	Proses adsorpsi surfaktan pada permukaan padatan.....	14
Gambar 2.11.	Karakteristik admisel.....	16
Gambar 2.12.	Proses adsolubilisasi pada admisel.....	17
Gambar 2.13.	Struktur metilen biru dalam bentuk teroksidasi dan tereduksi.....	18
Gambar 2.14.	Struktur senyawa arsine.....	19
Gambar 2.15.	Difraksi sinar-x oleh kristal.....	24
Gambar 4.1.	Produk $\gamma$ -alumina hasil sintesis.....	35
Gambar 4.2.	Difraktogram sinar-x $\gamma$ -alumina dari $Al_2(SO_4)_3$ teknis.....	36
Gambar 4.3.	Difraktogram sinar-x $\gamma$ -alumina dari $Al_2(SO_4)_3$ pro analisis..	37
Gambar 4.4.	Kurva penentuan PZC $\gamma$ -alumina.....	40
Gambar 4.5.	Spektrum uv-vis serapan maksimum kompleks MB-SDS....	42
Gambar 4.6.	Kurva isoterm adsorpsi SDS pada permukaan $\gamma$ -alumina.....	44
Gambar 4.7.	Kurva penentuan pH optimum admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	46
Gambar 4.8.	Admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	47
Gambar 4.9.	Nanopartikel perak.....	51

Gambar 4.10. Spektrum uv-vis serapan maksimum nanopartikel perak.....	52
Gambar 4.11. Hasil karakterisasi PSA nanopartikel perak.....	53
Gambar 4.12. Grafik pergeseran panjang gelombang nanopartikel Ag.....	55
Gambar 4.13. Grafik perubahan absorbansi nanopartikel Ag.....	56
Gambar 4.14. Spektrum uv-vis panjang gelombang maksimum <i>methylene blue</i> .....	60
Gambar 4.15. Kalibrasi DRS admisel.....	63
Gambar 4.16. Spektrum DRS sampel dengan admisel.....	65
Gambar 4.17. Spektrum DRS sampel dengan admisel dan nanopartikel perak.....	67
Gambar 4.18. Perbandingan spektrum DRS sampel admisel dengan dan tanpa nanopartikel perak.....	67
Gambar 4.19. Perbandingan jumlah MB tereduksi antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel, sampel dengan admisel dan nano Ag.....	69
Gambar 4.20. Ilustrasi adsolubilisasi MB-arsine dalam admisel $\gamma$ -alumina/SDS.....	70

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1.	Perbandingan antara difraktogram $\gamma$ -alumina hasil sintesis (dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ teknis) dan $\gamma$ -alumina standar.....	37
Tabel 4.2.	Perbandingan antara difraktogram $\gamma$ -alumina hasil sintesis (dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pro analisis) dan $\gamma$ -alumina standar .....	38
Tabel 4.3.	Karakteristik produk $\gamma$ -alumina hasil sintesis.....	39
Tabel 4.4.	Data serapan FT-IR.....	49
Tabel 4.5.	Hasil karakterisasi PSA nanopartikel perak.....	54
Tabel 4.6.	Data kestabilan nanopartikel perak.....	55
Tabel 4.7.	Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel tanpa admisel.....	61
Tabel 4.8.	Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel dengan admisel.....	64
Tabel 4.9.	Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel dengan admisel dan nanopartikel perak.....	66
Tabel 4.10.	Perbandingan jumlah MB yang tereduksi antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel-nanopartikel perak.....	69



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Arsen merupakan logam yang sangat toksik, dapat terakumulasi di dalam tubuh dan dapat menyebabkan kematian. Pemanfaatan arsen di Indonesia antara lain banyak digunakan dalam pabrik-pabrik, alat-alat kesenian, pertanian dan perkebunan. Selain itu, arsen juga digunakan dalam pembuatan perunggu, kembang api serta digunakan sebagai agen pendoping dalam peralatan *solid-state* seperti transistor. Penentuan kadar arsen dalam sampel air selama ini umumnya menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS), namun instrumentasi AAS relatif mahal. Oleh karena itulah, penelitian ini mencoba menyarankan suatu metode alternatif untuk penentuan kadar arsen dengan memanfaatkan penggunaan admisel sebagai medium reaksi dan penambahan nanopartikel perak sebagai katalis. Kemudian dilakukan pengukuran menggunakan spektroskopi uv-visible khususnya dengan pengukuran reflektan.

Surfaktan atau zat aktif permukaan dapat berfungsi sebagai media reaksi. Lapisan surfaktan yang teradsorpsi pada permukaan padatan dapat dianggap sebagai pelarut dua dimensi. Oleh karena itu, konsep ini dapat digunakan untuk berbagai variasi seperti proses pemisahan dan proses reaksi pada permukaan padatan. Belakangan ini telah banyak dilakukan penelitian dengan menggunakan admisel (surfaktan yang ditempel pada permukaan padatan) untuk aplikasi dalam mengatasi masalah lingkungan.

Admisel merupakan lapisan surfaktan monolayer atau bilayer yang secara fisika teradsorb pada permukaan area pendukung (padatan) untuk reaksi katalisis dalam fasa cair. Penggunaan admisel ini umumnya digunakan untuk proses pemisahan, pembentukan *ultra thin film*, serta aplikasi untuk admiselar katalisis (Asok Adak *et al*, 2005). Admisel ini banyak dikembangkan karena memiliki

keuntungan mudah dipisahkan dari produk reaksi dibandingkan dengan menggunakan misel.

Alumina memiliki luas permukaan yang besar, bersifat hidrofilik dan biasanya digunakan untuk adsorpsi senyawa polar. Afinitas adsorpsinya rendah untuk senyawa organik non polar, oleh karena itulah alumina dimodifikasi dengan surfaktan membentuk admisel untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya (Aparna S. Gawade *et al*,2004). Dalam penelitian ini admisel dimanfaatkan sebagai medium reaksi reduksi *methylene blue* untuk penentuan kadar arsen yang dikatalisis oleh nanopartikel perak.

Sistem nanoskala menjadi hal yang menarik dalam dunia penelitian baru-baru ini karena berbagai variasi aplikasinya dalam dunia sains dan teknologi. Partikel ini memiliki kemampuan untuk menjembatani perbedaan antara skala atom dan makroskopik. Partikel-partikel dengan skala ukuran antara 1-100 nm dapat disebut sebagai nanopartikel, baik terdispersi dalam medium padat, cair maupun gas.

Nanopartikel logam memiliki sifat-sifat yang berbeda dengan bulk partikelnya. Hal ini timbul karena ukurannya yang terbatas serta rasio area permukaannya dibanding volumenya yang besar menyebabkan ukuran tersebut mempengaruhi reaktivitasnya. Adanya ukuran yang mempengaruhi reaktivitas dan area permukaan yang besar dari sistem tersebut menyebabkan nanopartikel logam dapat digunakan sebagai katalis yang efisien.

Dalam penelitian sebelumnya, telah diteliti mengenai penggunaan nanopartikel perak dan emas untuk katalis dalam reaksi reduksi *methylene blue* dengan arsine dalam medium misel oleh Sujit Kumar Ghosh dan kawan-kawan pada tahun 2002. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari efek misel dan nanopartikel perak sebagai katalis dalam reaksi redoks *methylene blue*. Dengan berpedoman pada jurnal tersebut, penelitian ini dilakukan menggunakan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS sebagai medium reaksi reduksi serta pengaruh nanopartikel perak sebagai katalis untuk reaksi reduksi *methylene blue* dengan arsine.

## 1.2. Perumusan Masalah

Beberapa masalah yang akan diteliti dalam penelitian ini antara lain:

- a. Aplikasi penggunaan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS untuk penentuan kadar arsen berdasarkan reaksi reduksi metilen biru.
- b. Efek penambahan nanopartikel perak pada reaksi reduksi metilen biru dalam medium admisel  $\gamma$ -alumina/SDS.
- c. Konsentrasi arsen terkecil yang masih dapat dideteksi dengan sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS.

## 1.3. Metode yang Digunakan

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimental dalam skala laboratorium.

## 1.4. Tujuan Penelitian

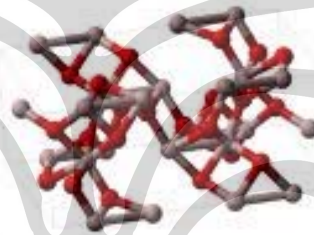
Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari modifikasi permukaan  $\gamma$ -alumina menggunakan surfaktan anionik *Sodium Dodesyl Sulfate* (SDS) untuk membentuk admisel, mengetahui kondisi optimum pembentukan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS, mempelajari efek katalisis dari nanopartikel perak pada reaksi reduksi metilen biru dalam sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS serta menentukan kadar arsen minimum yang masih dapat dideteksi dalam sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS berdasarkan reaksi reduksi metilen biru.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Alumina

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan oksida aluminium yang banyak digunakan sebagai adsorben dan katalis. Alumina yang sering digunakan sebagai adsorben adalah alumina aktif, yaitu alumina yang terhidrat sebagian, mempunyai struktur berpori, dan inert dengan kapasitas mengadsorpsi kelembaban yang tinggi. Selain itu, alumina aktif mempunyai sifat stabil pada suhu tinggi dan memiliki kekuatan mekanis yang tinggi. (van Thoor, 1971)



Gambar 2.1. Struktur alumina

Alumina terdapat dalam bentuk anhidrat dan hidrat (King, 1994). Alumina anhidrat terdiri atas  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang berbeda dalam bentuk kristalnya. Sedangkan alumina hidrat umumnya terdapat sebagai *gibbsite* ( $\alpha$ -alumina trihidrat/  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), *bayerite* ( $\beta$ -alumina trihidrat/  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ ), *boehmite* ( $\alpha$ -alumina monohidrat/  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), *diaspore* ( $\beta$ -alumina monohidrat/  $\beta\text{-AlO}(\text{OH})$ ).

##### 2.1.1. Jenis dan struktur alumina

Berdasarkan strukturnya, alumina dikelompokkan menjadi dua jenis yaitu alumina berstruktur stabil dan metastabil/ alumina transisi (Augustine, 1996; King, 1994).

1. Alumina stabil adalah  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan struktur korundum yang dihasilkan dari pemanasan *bayerite*, *boehmite* atau *diaspore* pada suhu di atas  $1100^\circ\text{C}$ .
2. Alumina metastabil disebut sebagai alumina transisi karena fasa alumina ini dapat diubah menjadi fasa  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan pemanasan lebih lanjut. Berdasarkan kisaran temperatur pemanasannya, alumina transisi dikelompokkan menjadi dua (Augustine, 1996; King, 1994), yaitu:
  - Kelompok  $\gamma$ -  
Kelompok ini berbentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-0,6$ ), diperoleh dari pemanasan boehmite dengan temperatur di bawah  $600^\circ\text{C}$ . Hasilnya meliputi alumina  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ -.
  - Kelompok  $\delta$ -  
Kelompok ini berbentuk alumina anhidrat, diperoleh dari pemanasan boehmite pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$ . Kelompok ini meliputi alumina  $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ -.

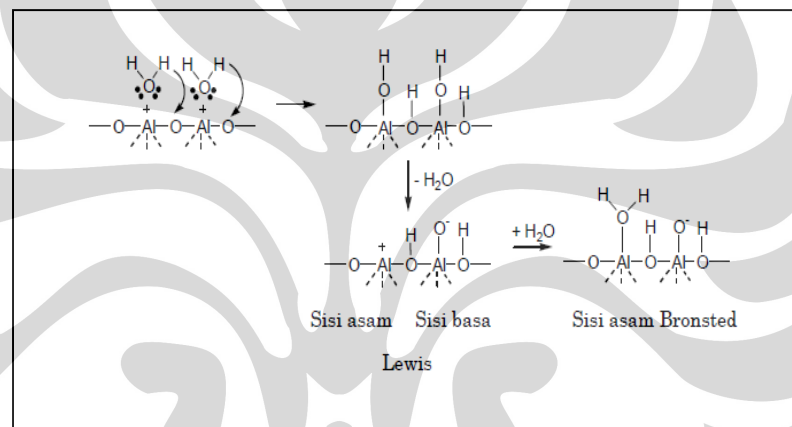
Berdasarkan susunan kemasan rapat permukaan ion oksigen dan aluminium (King, 1994), alumina diklasifikasikan sebagai berikut:

1. Tipe  $\alpha$  dengan susunan kemasan rapat heksagonal, ditandai dengan pola susunan ABAB. Yang mewakili tipe ini adalah  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan struktur korundum.
2. Tipe  $\beta$  dengan susunan kemasan rapat berseling (*alternating*), ditandai dengan pola susunan ABAC-ABAC. Tipe-tipe ini terdiri dari  $\chi$  dan  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
3. Tipe  $\gamma$  dengan susunan kemasan rapat kubus, ditandai dengan pola susunan ABC-ABC. Tipe ini dibagi menjadi dua kelompok:
  - Kelompok bersuhu rendah ( $\gamma$ - dan  $\eta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
  - Kelompok bersuhu tinggi ( $\delta$ - dan  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

### 2.1.2. $\gamma$ -Alumina

Struktur  $\gamma$ -alumina berbentuk spinel yang cacat. Satuan selnya terdiri dari 32 atom oksigen yang tersusun dalam kemasan rapat kubus (*cubic close packed*) yang mempunyai 12 lubang oktahedral dan 8 lubang tetrahedral, dan ion  $\text{Al}^{3+}$  menempati 21 1/3 lubang-lubang itu secara acak (Zuckerman, 1993).

$\gamma$ -Alumina paling sering dipakai sebagai katalis maupun adsorben, karena relatif stabil pada suhu tinggi, stabil secara mekanis, mudah dibentuk dengan beragam ukuran pori.  $\gamma$ -Alumina banyak digunakan sebagai katalis dan pendukung katalis, karena selain memiliki luas permukaan yang besar (100-200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa.



Gambar 2.2. Sisi aktif  $\gamma$ -alumina

Pada penelitian ini,  $\gamma$ -alumina diperoleh dari pemanasan aluminium sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) atau yang dikenal pula dengan sebutan tawas pada temperatur  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam.

## 2.2. Surfaktan

Surfaktan atau *surface active agent* adalah suatu zat yang bila hadir pada konsentrasi rendah dalam sistem, mempunyai sifat adsorpsi pada permukaan/antarmuka pada sistem dan dapat merubah nilai energi bebas permukaan/antarmuka dari sistem tersebut. Surfaktan biasanya berfungsi untuk menurunkan energi bebas antarmuka daripada menaikkan harga tersebut.

Molekul surfaktan memiliki gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik, sehingga molekul surfaktan ini dikenal sebagai struktur amfipatik. Gugus hidrofobik pada umumnya berupa hidrokarbon yang terdiri dari 8 sampai dengan 22 atom karbon, sedangkan gugus hidrofiliknya terdiri atas gugus karboksilat, sulfonat, sulfat, garam ammonium kuartener dan polioksitilen. Surfaktan pada permukaan polar akan berorientasi dengan gugus hidrofilik menghadap adsorben. Sebaliknya pada permukaan non polar gugus hidrofobik yang menghadap adsorben. (Myers,1999)



Gambar 2.3. Struktur surfaktan

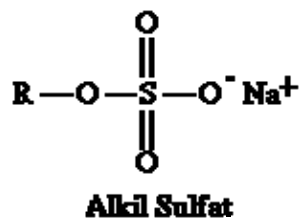
### 2.2.1. Klasifikasi surfaktan

Klasifikasi surfaktan berdasarkan gugus hidrofiliknya (Myers, 1999) adalah sebagai berikut:

1. Surfaktan anionik, yaitu surfaktan dengan bagian permukaan aktifnya membawa muatan negatif. Surfaktan yang termasuk golongan ini contohnya adalah:

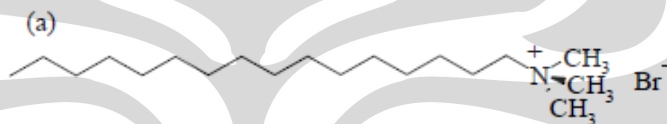
*Sodium Dodesyl Sulfate* (SDS),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$

Natrium Stearat,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$



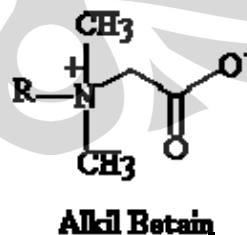
Gambar 2.4. Contoh struktur surfaktan anionik

2. Surfaktan kationik, yaitu surfaktan dengan bagian permukaan aktifnya membawa muatan positif. Surfaktan yang termasuk golongan ini adalah:
- Dodesilamin Hidroklorida,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$
- Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)
- Dodesiltrimetil Amonium Bromida,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$



Gambar 2.5. Struktur surfaktan CTAB

3. Surfaktan amfoter (zwitter ion), yaitu surfaktan yang mengandung muatan positif maupun negatif pada bagian permukaannya, bergantung pada pH larutan. Pada pH di bawah titik isoelektriknya, surfaktan ini bersifat kationik, sedangkan pada pH di atas titik isoelektriknya, surfaktan ini bersifat anionik. Surfaktan yang termasuk golongan ini, contohnya adalah:
- Dodesil Betain,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



Gambar 2.6. Contoh struktur surfaktan amfoter

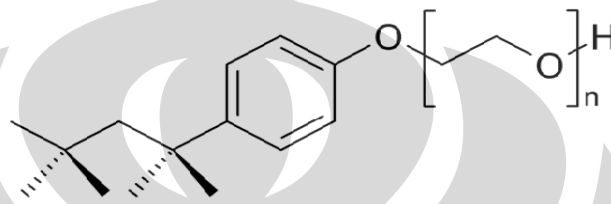


4. Surfaktan non ionik, yaitu surfaktan dengan bagian permukaan aktifnya tidak membawa muatan (tidak terionisasi di dalam larutan). Surfaktan yang termasuk golongan ini contohnya adalah:

Tergitol,  $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2-CH_2O)_{40}H$

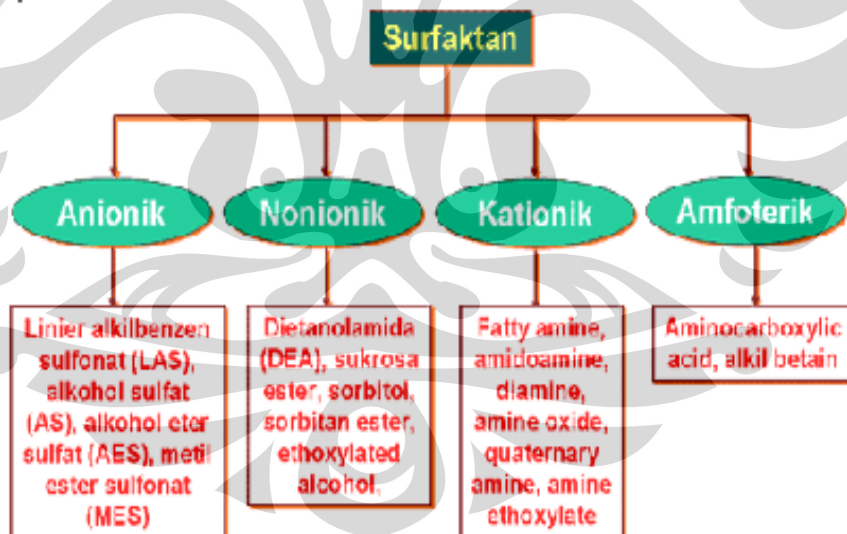
Poliostilen laurel eter,  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$

Triton X-100,  $4-(C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_{10}OH$



Gambar 2.7. Struktur surfaktan TX-100

Apabila klasifikasi surfaktan tersebut dibuatkan dalam bentuk bagan, maka akan terlihat seperti pada Gambar 2.8 di bawah ini.



Sumber: Hui (1996) dan Matheson (1996)

Gambar 2.8. Bagan klasifikasi surfaktan

### 2.2.2. Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair

Salah satu sifat khas surfaktan adalah kecenderungannya untuk mengadsorpsi pada antarmuka dalam molekul terionisasi. Adsorpsi surfaktan pada antarmuka padat-cair sangat dipengaruhi oleh faktor-faktor berikut (Myers, 1999; Rosen, 1987) :

1. Sifat dari struktur surfaktan pada permukaan padat, bermuatan kuat atau gugus non-polar.
2. Struktur molekul dari surfaktan ketika diadsorpsi; ionik atau non-ionik, panjang rantai hidrofobiknya, rantai lurus atau bercabang, alifatik atau aromatik.
3. Lingkungan larutan; seperti pH, adanya elektrolit, kehadiran aditif (rantai pendek polar: alkohol, urea dan lain-lain) serta suhu.

### 2.2.3. Mekanisme adsorpsi surfaktan

Ada beberapa jenis mekanisme zat aktif permukaan seperti surfaktan yang teradsorpsi pada adsorben/substrat padat dari larutan (Myers, 1999; Rosen, 1987), yaitu :

1. Pertukaran ion  
Penggantian counter ion yang diadsorpsi pada substrat dari larutan dengan ion surfaktan bermuatan serupa.
2. Pasangan ion  
Adsorpsi ion surfaktan dari larutan pada sisi muatan lawan yang kosong oleh counter ion.
3. Ikatan hidrogen  
Adsorpsi dengan pembentukan ikatan hidrogen antara substrat-adsorbat.
4. Adsorpsi dengan polarisasi elektron  $\pi$   
Terjadi ketika adsorbat yang mengandung inti aromatik yang kaya elektron dan adsorben padat yang bermuatan positif kuat. Gaya tarik menarik keduanya menghasilkan adsorpsi.

5. Adsorpsi dengan gaya dispersi

Terjadi melalui gaya dispersi *London-van der Waals* diantara molekul adsorben-adsorbat. Mekanisme adsorpsi ini umumnya meningkat dengan peningkatan dalam berat molekul adsorbat. Mekanisme ini penting juga sebagai mekanisme tambahan dalam keseluruhan tipe mekanisme lainnya.

6. Ikatan hidrofobik

Terjadi ketika kombinasi saling tarik menarik antara gugus hidrofobik molekul surfaktan dan kecenderungannya untuk terlepas dari lingkungan aqua menjadi besar, sehingga memungkinkan mereka teradsorpsi pada permukaan padat dengan rantai agregatnya. Adsorpsi molekul surfaktan dari fasa cair atau molekul surfaktan yang sesuai telah diadsorpsi pada adsorben padat juga dapat terjadi dengan mekanisme ini.

#### 2.2.4. Isoterm adsorpsi

Isoterm adsorpsi adalah metode yang sering dipakai untuk mengevaluasi mekanisme adsorpsi, yaitu pada antar muka padat-cair dan biasanya melibatkan penentuan perubahan konsentrasi adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi terjadi. (Myers, 1999)

Beberapa faktor yang perlu diperhatikan untuk menentukan isoterm pada antar-muka padat-cair (Rosen, 1978; Myers, 1999), yaitu:

- Jumlah surfaktan yang diadsorpsi per satuan massa atau satuan luas dari adsorben padat yakni konsentrasi permukaan surfaktan (adsorbat) pada suhu tertentu. Hal ini berhubungan dengan ukuran seberapa luas permukaan adsorben telah tertutupi atau dirubah dengan proses adsorpsi.
- Konsentrasi kesetimbangan dari surfaktan dalam fasa cair yang diperlukan untuk menghasilkan konsentrasi surfaktan pada suhu tertentu. Hal ini digunakan untuk mengukur efisiensi dari surfaktan yang diadsorpsi.

- Konsentrasi surfaktan pada saat permukaan jenuh dan suhu tertentu. Hal ini digunakan untuk mengukur efektifitas di mana surfaktan diadsorpsi.
- Orientasi surfaktan teradsorpsi dan parameter lain untuk menentukan mekanisme reaksi adsorpsi. Pengetahuan mekanisme adalah untuk memprediksikan bagaimana surfaktan dengan struktur molekul tertentu akan mengadsorpsi pada permukaan.
- Pengaruh adsorpsi pada sifat lain dari adsorben. Hal ini dapat mengukur langsung dari isotherm adsorpsi.

Terdapat 2 jenis isotherm adsorpsi yang sering digunakan sebagai berikut:

#### 1. Isotherm adsorpsi Langmuir

Isotherm ini umum digunakan untuk mengamati adsorpsi dari larutan surfaktan (Rosen, 1978) yang dijelaskan dengan persamaan:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{a}{q_m}$$

Dimana:

$C_e$  = konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan (mg/L)

$q_e$  = jumlah adsorbat terserap (mg/g)

$q_m$  = jumlah adsorbat terserap pada adsorpsi monolayer (mg/g)

$a$  = tetapan

Plot dari  $\frac{C_e}{q_e}$  terhadap  $C_e$  akan didapatkan harga  $\frac{1}{q_m}$  dan  $\frac{a}{q_m}$

#### 2. Isotherm adsorpsi Freundlich

Isotherm adsorpsi *Freundlich* mengasumsikan pusat-pusat aktif permukaan adsorben bersifat heterogen dan adsorbat membentuk lapisan multimolekuler pada permukaan adsorben (Myers, 1999). Persamaan *Freundlich* dinyatakan dengan  $\frac{x}{m} = KC^{1/n}$ ; dimana  $x$  adalah berat zat teradsorpsi,  $m$  adalah berat zat

adsorben,  $C$  adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan adsorpsi,  $K$  dan  $\frac{1}{n}$  adalah suatu tetapan yang menyatakan keheterogenan pusat-pusat aktif permukaannya. Suatu permukaan dapat dikatakan homogen apabila memenuhi  $\frac{1}{n} \leq 1$ . Kedua tetapan itu dapat dihitung melalui transformasi sederhana persamaan menjadi:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Dengan mengalurkan  $\log\left(\frac{x}{m}\right)$  terhadap  $\log C$  maka akan diperoleh garis lurus dengan slope  $\frac{1}{n}$  dan intersep  $\log K$  (Myers, 1999).

#### 2.2.5. Surfaktan *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS)

Pada penelitian ini digunakan surfaktan anionik yaitu *sodium dodecyl sulfate* (SDS) yang akan digunakan untuk membentuk admisel pada permukaan  $\gamma$ -alumina. Molekul ini terdiri dari 12 atom karbon yang berikatan dengan gugus sulfat.



Gambar 2.9. Struktur surfaktan SDS

Rumus molekul :  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$

Berat molekul : 288,38 g/mol

Berat jenis : 1,01 g/cm<sup>3</sup>

Titik leleh : 206<sup>0</sup> C

Sifat fisik : Berupa serbuk berwarna putih

CMC :  $8,1 \times 10^{-3}$  M

Bilangan agregasi : 62 (pada temperatur 25° C)

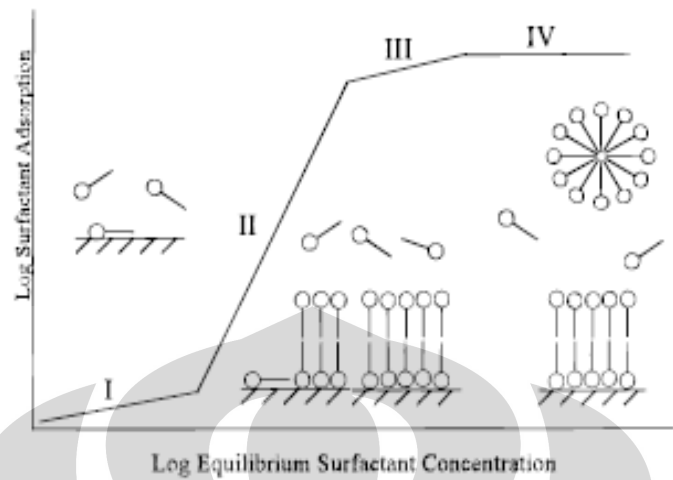
Nama lain : Sodium monododecyl sulfate; sodium lauryl sulfate; sodium monolauryl sulfate; sodium dodecanesulfate; dodecyl alcohol; hydrogen sulfate; sodium salt; n-dodecyl sulfate sodium; sulfuric acid monododecyl ester sodium salt

### 2.3. Admisel

Admisel adalah fenomena pembentukan lapisan bilayer molekul surfaktan pada permukaan padatan. Admisel ini menunjukkan sifat penyerapan surfaktan yang berkaitan dengan misel. Adsorpsi surfaktan pada permukaan padatan dengan densitas muatan permukaan yang tinggi (seperti alumina dan zeolit) dapat membentuk struktur monolayer (hemimisel) ataupun bilayer (admisel). Penambahan konsentrasi surfaktan secara terus-menerus menyebabkan adsorpsi meningkat dari bentuk monolayer menjadi bilayer.

#### 2.3.1. Adsorpsi surfaktan pada permukaan substrat padatan

Isoterm adsorpsi dari surfaktan ionik pada permukaan oksida secara khas akan memperpanjang bentuk kurva S ketika satu plot log surfaktan teradsorpsi terhadap log konsentrasi kesetimbangan surfaktan. Secara umum bentuk kurva S ini dapat dibagi menjadi 4 daerah, seperti gambar berikut ini:



[Sumber: Boonyarach Kitiyanan *et al*, 1996]

Gambar 2.10. Proses adsorpsi surfaktan pada permukaan padatan

Daerah I memperlihatkan konsentrasi dan adsorpsi surfaktan yang rendah. Daerah ini secara umum disebut sebagai daerah hukum Henry karena surfaktan yang diadsorpsi dianggap mengalami pengenceran tak hingga dalam fasa permukaan, sehingga interaksi antar molekul surfaktan dapat diabaikan. Surfaktan yang teradsorpsi pada daerah ini dilihat sebagai surfaktan yang teradsorpsi sendiri-sendiri sehingga tidak membentuk agregat.

Daerah II menunjukkan peningkatan slope isoterm yang tajam dari daerah I. Peningkatan slope ini mengindikasikan mulai terjadinya interaksi lateral diantara molekul surfaktan membentuk agregat surfaktan yang disebut admisel atau hemimisel, bergantung dilihat sebagai agregat bilayer atau monolayer. Admisel membentuk struktur bilayer dengan lapisan bawah adalah gugus kepala surfaktan teradsorpsi pada substrat dan lapisan atas adalah gugus kepala surfaktan yang kontak dengan larutan. Sedangkan, hemimisel membentuk struktur monolayer dengan gugus kepala surfaktan teradsorpsi pada substrat dan gugus ekor surfaktan kontak dengan fasa aqua. Titik transisi dari daerah I ke daerah II disebut *critical admicelle concentration* (cac) atau *hemimicelle concentration* (hmc).

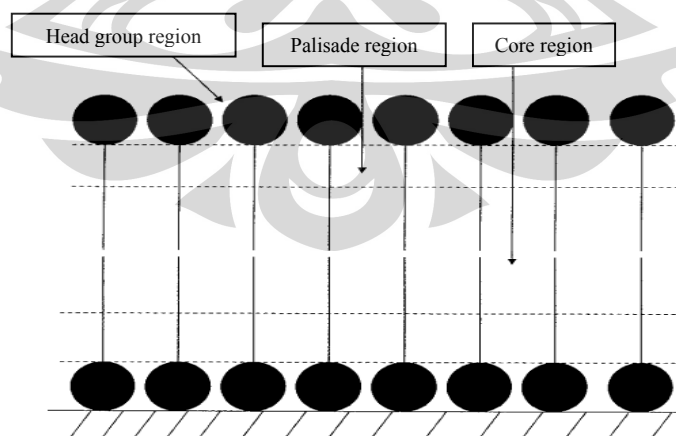
Slope isotherm menurun di daerah III. Hal ini disebabkan tolakan antar gugus kepala surfaktan yang bermuatan pada permukaan atau mulai terjadinya pembentukan admisel pada energi adsorpsi yang rendah. Daerah IV adalah plateau region karena adsorpsi surfaktan hampir konstan dengan meningkatnya konsentrasi surfaktan yang ditambahkan. Konsentrasi kesetimbangan surfaktan pada titik transisi dari daerah III ke daerah IV disebut sebagai *critical micelle concentration* (cmc).

### 2.3.2. Karakteristik admisel

Karakteristik admisel dibagi menjadi 3 daerah. Daerah paling luar adalah yang paling polar, terdiri dari gugus hidrofilik, terbentuk pada antarmuka admisel-air dan admisel-adsorben. Daerah bagian tengah disebut daerah *core*, terdiri atas rantai hidrokarbon dan sifatnya non-polar. Daerah antara gugus hidrofilik dan *core* disebut daerah *palisade*. Kepolaran pada daerah ini merupakan intermediet dari daerah hidrofilik dan *core*, terdiri dari karbon yang letaknya berdekatan dengan gugus hidrofilik.

Berdasarkan karakteristik tersebut, admisel dengan struktur gugus hidrofobik yang berada di dalam lapisan bilayer dapat digunakan untuk mengadsorpsi senyawa-senyawa non polar dan sebagai medium resin dalam kromatografi.

Karakteristik admisel dapat dilihat pada gambar berikut ini:



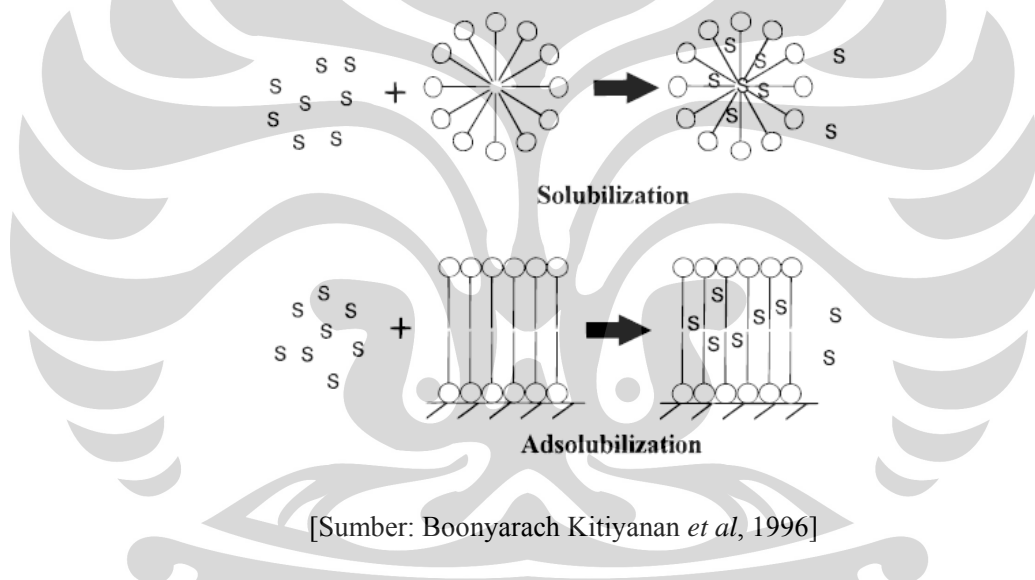
[Sumber: Jasper Dickson & John O'Haver, 2002]



Gambar 2.11. Karakteristik admisel

### 2.3.3. Adsolubilisasi pada admisel

Adsolubilisasi didefinisikan sebagai kelebihan konsentrasi dari suatu spesies pada antarmuka dalam admisel atau pemisahan organik terlarut dari larutan aqueous ke dalam interior agregat surfaktan yang diadsorpsi. Fenomena ini analog dengan solubilisasi permukaan misel, dengan surfaktan yang teradsorpsi membentuk bilayer seperti terlihat pada Gambar 2.12. Sehingga definisi adsolubilisasi adalah penggabungan senyawa ke dalam agregat permukaan surfaktan, dimana kelebihan senyawa tidak akan ada pada antarmuka tanpa surfatan.



Gambar 2.12. Proses adsolubilisasi pada admisel

### 2.4. Metode MBAS (*Methylene Blue Active Substances*)

Metode MBAS (*Methylene Blue Active Substances*) adalah suatu metode pemindahan atau transfer *methylene blue* (suatu zat warna kationik) dari fasa larutan menuju fasa organik yang tidak saling bercampur. Pemindahan ini dapat terjadi melalui mekanisme pembentukan kompleks pasangan ion antara anion surfaktan dan kation metilen biru. Intensitas pembentukan warna biru dalam fasa organik

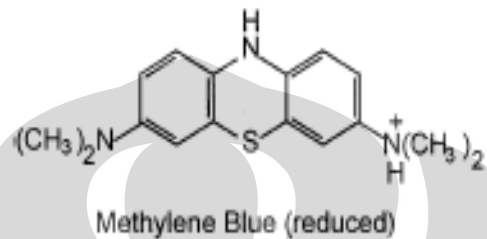
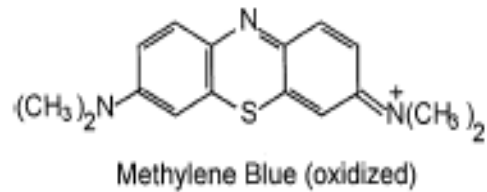
merupakan parameter pengukuran dalam metode MBAS. Surfaktan anionik baik alamiah maupun sintetik menunjukkan aktivitas MBAS yang paling baik.

Metode MBAS ini berguna untuk mengukur/memperkirakan kadar surfaktan anionik dalam air dan air limbah. Selain surfaktan, masih mungkin terjadi adanya zat aktif MBAS lainnya tetapi sabun dalam hal ini bukanlah merupakan zat aktif MBAS. Zat yang dapat diukur dengan metode ini adalah surfaktan anionik bukan sabun (garam asam lemak,  $\text{RCO}_2\text{Na}^+$ ). Metode MBAS ini terdiri dari 3 langkah secara umum sebagai berikut:

1. Ekstraksi larutan asam berair mengandung metilen biru berlebih dengan kloroform.
2. Pencucian larutan.
3. Pengukuran warna biru dalam kloroform dengan spektrofotometer uv-visible pada panjang gelombang 652 nm.

### 2.5. Metilen biru (*Methylene Blue*)

Metilen biru (*Methylene blue*) merupakan suatu zat warna kationik yang memiliki struktur heterosiklik aromatik dengan rumus molekul  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ . Metilen biru memiliki beberapa nama lain, diantaranya: Basic blue 9 trihydrate, Methylene blue trihydrate serta 3,7-Bis (dimethylamino) phenazathionium chloride trihydrate. Senyawa ini banyak digunakan untuk keperluan biologi dan kimia. Pada temperatur ruang, methylene blue ini berupa padatan, tidak berbau dan berwarna biru-ungu. Struktur metilen biru ini dapat dilihat pada Gambar 2.13.



[Sumber: Sujit Kumar Ghosh *et al*, 2002]

Gambar 2.13. Struktur metilen biru dalam bentuk teroksidasi dan tereduksi

*Methylene blue* ini memiliki berat molekul sebesar 319,85 g/mol. Titik leleh dari *methylene blue* ini berkisar antara 100-110<sup>0</sup> C. Nilai potensial reduksi (E<sup>0</sup>) dari metilen biru adalah -0,18 Volt (Sujit Kumar Ghosh *et al*, 2002). Dalam keadaan teroksidasi, metilen biru berwarna biru sedangkan dalam keadaan tereduksi menjadi tidak berwarna. Berbagai manfaat dan kegunaan *methylene blue* adalah sebagai berikut:

- Sebagai indikator reaksi redoks. Apabila larutan ini diberikan agen pereduksi, maka warna biru dari larutan methylene blue ini menjadi hilang (tidak berwarna).
- Digunakan untuk analisis sulfida.
- Sebagai zat warna dalam reaksi-reaksi biologi.
- Digunakan sebagai bakterisida dan fungisida pada akuarium.

## 2.6. Arsine

Arsine merupakan senyawa kimia dengan rumus molekul  $\text{AsH}_3$ . Senyawa ini bersifat flammable atau mudah terbakar, dan merupakan gas yang bersifat toksik dari senyawa sederhana dari arsenik. Senyawa arsine ini dapat menyebabkan hemolisa kematian yang dapat bersifat mendadak (terdapat perubahan-perubahan pada darah) serta dapat menyebabkan kerusakan pada hati. Selain itu, senyawaan arsen ini juga dapat menimbulkan ulserasi kulit, serta kerusakan serius pada bagian hidung. Senyawa arsine ini ditemukan untuk aplikasi dalam hal industri semikonduktor, serta untuk sintesis senyawa organoarsenik. Senyawa arsine ini tidak berwarna, larut dalam air (200 mL/L) dan larut pula dalam berbagai pelarut organik.



Gambar 2.14. Struktur senyawa arsine

Rumus molekul	: $\text{AsH}_3$
Berat molekul	: 77,95 g/mol
Sifat fisik	: gas tidak berwarna
Berat jenis	: 4,93 g/l, gas; 1640 g/ml ( $-64^{\circ}\text{C}$ )
Titik leleh	: $-117^{\circ}\text{C}$ (157 K)
Titik didih	: $-62,5^{\circ}\text{C}$ (210 K)
Bentuk molekul	: trigonal piramidal
Momen dipol	: 0,20 D
$E^{\circ}\text{AsH}_3/\text{As}$	: -1,37 Volt (Shriver & Atkins, 1990)

Ketika senyawa arsine ini dipanaskan, maka akan teroksidasi sangat cepat menjadi arsen oksida dengan aroma khas (bau bawang). Senyawa-senyawa arsen digunakan dalam pembuatan perunggu dan kembang api. Selain itu juga digunakan untuk insektisida dan racun dalam bidang pertanian. Sedangkan galium arsen digunakan sebagai bahan laser untuk mengkonversi listrik ke cahaya koheren secara langsung.

## **2.7. Nanopartikel Perak**

Nanopartikel didefinisikan sebagai partikel padat dalam daerah skala 1-100 nm yang dapat berupa nonkristal, agregat kristal atau kristal tunggal. Sifat-sifat nanopartikel sangat berbeda dengan bulk partikelnya. Sifat ini meliputi sifat elektrik, mekanik, magnetik maupun sifat optiknya. Material dengan ukuran nano mempunyai keunggulan dalam sifat-sifat tertentu yang sangat menguntungkan untuk aplikasi spesifik-nya. Nanopartikel terkadang memiliki sifat yang tidak terduga, karena dengan ukurannya yang cukup kecil tetapi dapat menghamburkan cahaya dibandingkan mengabsorbsinya.

Sampai saat ini nanopartikel telah diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti elektronik, kedokteran, industri kimia dan kosmetik dan juga kedirgantaraan. Dalam perkembangannya, prospek teknologi ini akan semakin meningkat seiring dengan ditemukannya aplikasi-aplikasi baru lainnya.

Dalam penelitian ini penggunaan nanopartikel perak berfungsi sebagai katalis dalam reaksi reduksi metilen biru oleh arsin.

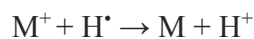
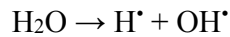
### **2.7.1. Metode sintesis kimia nanopartikel logam**

Di dalam proses sintesis kimia nanopartikel logam dan semikonduktor, dikenal beberapa metode pendekatan sintesis, diantaranya sebagai berikut:

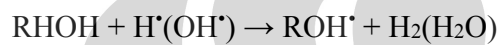
- Sonokimia

Yaitu proses sintesis nanopartikel dengan menggunakan frekuensi tinggi (ultrasonik), sehingga akan dihasilkan molekul radikal yang sangat reaktif. Pembentukan radikal ini tergantung pada medium cair, sonikasi untuk menghasilkan radikal oksidasi dan reduksi.

Dalam larutan air:

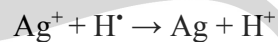


Dalam media seperti alkohol, sonikasi memberikan radikal sekunder.



Contoh nanopartikel logam yang dibuat dengan sonikasi:

- Nanopartikel Ag dibuat dalam larutan air pada 1 MHz



- **Elektrokimia**

Yaitu merupakan proses sintesis nanopartikel dengan menggunakan bantuan kimia listrik (elektro).

- **Photokimia**

Yaitu merupakan proses sintesis nanopartikel dengan menggunakan bantuan sinar, contohnya dengan menggunakan laser.

- **Deposisi Uap Kimia**

Yaitu proses sintesis nanopartikel dengan cara diuapkan kemudian dikondensasikan sehingga akan terdeposisi.

Dalam proses sintesis nanopartikel logam dan semikonduktor dengan cara kimia dibutuhkan bahan-bahan sebagai berikut:

1. Senyawa logam

- Garam logam bermuatan positif atau

- Pusat logam kompleks
- 2. Pelarut/solvent (tergantung pada sifat garam)
  - Air
  - Pelarut organik polar
  - Pelarut organik non polar
- 3. Zat pereduksi (ditentukan oleh sifat senyawa logam)
  - Hidrogen gas
  - Senyawa hidrida
  - Reduktor organik seperti asam askorbat, natrium sitrat, alkohol, dan banyak lagi.
- 4. Penstabil  
Peranan dari penstabil/ligan/zat penyelimut/zat pasif adalah sebagai berikut:
  - Mencegah pertumbuhan tidak terkontrol dari partikel
  - Mencegah agregasi partikel
  - Kontrol laju pertumbuhan
  - Kontrol ukuran partikel
  - Memudahkan kelarutan partikel dalam variasi pelarut

## 2.8. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis adalah alat yang digunakan untuk mengukur transmitansi, reflektansi dan absorpsi dari cuplikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer sesuai dengan namanya merupakan alat yang terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi cahaya secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum sinar tampak yang sinambung dan monokromatis. Sel pengabsorpsi untuk mengukur perbedaan absorpsi antara cuplikan dengan blanko ataupun pembanding.

Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk pengukuran di daerah ultra violet dan di daerah tampak. Semua metode spektrofotometri berdasarkan pada serapan sinar oleh senyawa yang ditentukan, sinar yang digunakan adalah sinar yang semonokromatis mungkin.

### **2.9. Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)**

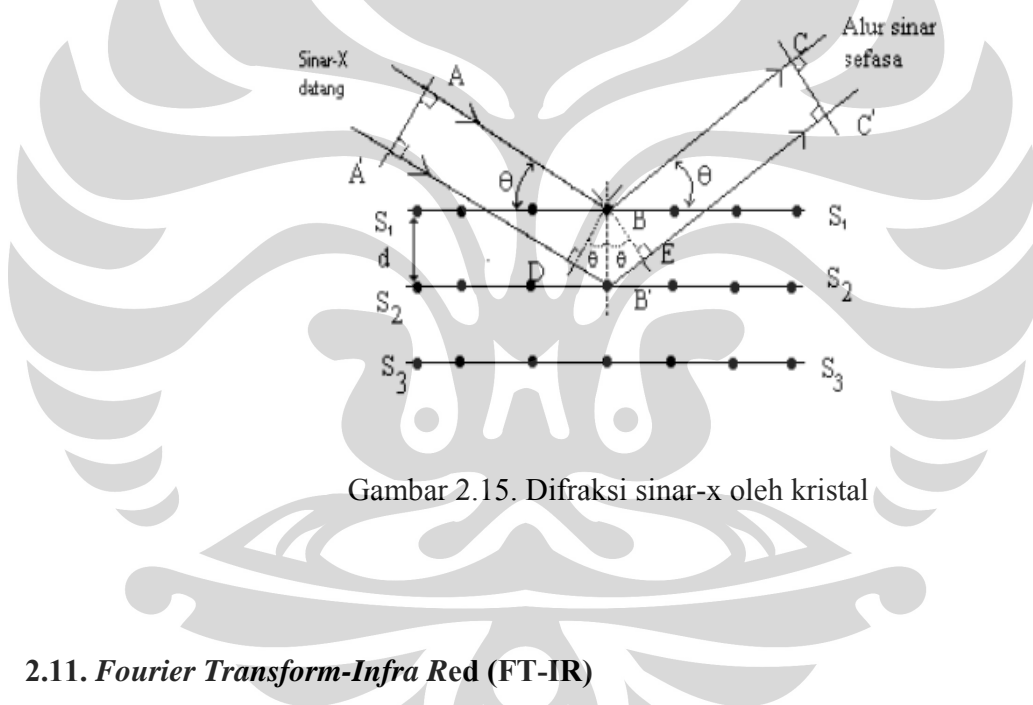
Pengukuran dengan DRS digunakan untuk mengumpulkan dan menganalisa energi yang terdifusi. Alat ini biasanya digunakan untuk menganalisa sampel berbentuk partikel halus dan serbuk. Prinsip kerja dari alat ini adalah ketika sinar mengenai sampel maka sebagian akan dipantulkan oleh permukaan partikel dan sebagian yang lainnya akan diteruskan melalui partikel. Energi yang dipantulkan dari permukaan akan hilang. Sinar yang melewati partikel dapat dipantulkan oleh partikel berikutnya atau diteruskan ke partikel berikutnya. Mekanisme transmisi dan refleksi dapat terjadi berulang – ulang dalam sampel yang akan memperpanjang lintasan sinar. Akhirnya, energi pantulan dari sinar dengan lintasan seperti tersebut diatas yang akan dikumpulkan oleh sebuah cermin yang berfungsi untuk memfokuskan sinar ke sebuah detektor. Sinar yang terdeteksi sebagian telah teradsorpsi oleh partikel-partikel sampel yang akan memberikan informasi karakteristik dari sampel yang dianalisa.

### **2.10. X-ray Diffraction (XRD)**

Sinar-x merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki energi tinggi sekitar 200 eV sampai 1 MeV. Sinar-x dihasilkan oleh interaksi antara berkas elektron eksternal dengan elektron pada kulit atom. Spektrum sinar-x memiliki frekuensi 10<sup>17</sup> -10<sup>20</sup> Hz dan memiliki energi sebesar 10<sup>3</sup> -10<sup>6</sup> eV. Panjang gelombang sinar-x memiliki orde yang sama dengan jarak antar atom sehingga dapat digunakan sebagai sumber difraksi kristal.



Difraksi Sinar-x merupakan teknik yang digunakan dalam karakteristik material untuk mendapatkan informasi tentang ukuran atom dari material kristal maupun nonkristal. Difraksi tergantung pada struktur kristal dan panjang gelombangnya. Jika panjang gelombang jauh lebih daripada ukuran atom atau konstanta kisi kristal maka tidak akan terjadi peristiwa difraksi karena sinar akan dipantulkan sedangkan jika panjang gelombangnya mendekati atau lebih kecil dari ukuran atom atau kristal maka akan terjadi peristiwa difraksi. Ukuran atom dalam orde angstrom ( $\text{\AA}$ ), maka supaya terjadi peristiwa difraksi maka panjang gelombang dari sinar yang melalui kristal harus dalam orde angstrom ( $\text{\AA}$ ).



Gambar 2.15. Difraksi sinar-x oleh kristal

### 2.11. *Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)*

Spektrofotometer IR sangat penting dalam kimia modern, dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawaan dan menganalisis campuran.

Absorpsi radisi infra merah sesuai dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul.

Penyerapan daerah infra merah terbatas pada transisi dengan perbedaan energi kecil yang terdapat di antara tingkatan vibrasi dan rotasi, yaitu pada daerah dengan bilangan gelombang 13000-33  $\text{cm}^{-1}$ . Bila suatu molekul menyerap IR maka di dalam molekul akan terjadi perubahan momen dipol yang aktif mengadsorpsi sinar IR. Di samping itu, frekuensi sinar yang datang harus sama dengan salah satu frekuensi vibrasi/rotasi molekulnya.

Spektra yang dihasilkan umumnya rumit, mempunyai pita serapan yang sangat sempit dan khas untuk setiap senyawa sehingga penggunaannya terutama untuk identifikasi senyawa (kualitatif). Spektrum IR merupakan kurva aliran antara % transmisi sebagai ordinat dan bilangan gelombang sebagai absis. (Linden & Franter, 2000)

Secara umum spektrum serapan infra merah dibagi menjadi tiga daerah kerja, yaitu:

- a. Infra merah dekat (near infra red), dengan panjang gelombang antara 0,7 hingga 2,5  $\mu\text{m}$  atau bilangan gelombang antara 14300 hingga 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Fenomena yang terjadi adalah absorpsi overtone C-H.
- b. Infra merah sedang (mid infra red), dengan panjang gelombang antara 2,5 hingga 15  $\mu\text{m}$  atau bilangan gelombang 4000 hingga 650  $\text{cm}^{-1}$ . Fenomena yang terjadi adalah vibrasi dan rotasi.
- c. Infra merah jauh (far infra red), dengan panjang gelombang antara 15 hingga 100  $\mu\text{m}$  atau bilangan gelombang 650 hingga 200  $\text{cm}^{-1}$ . Fenomena yang terjadi adalah penyerapan oleh ligan atau spesi lainnya yang berenergi rendah.

### **2.12. Brunauer-Emmet-Teller (BET)**

Salah satu prosedur pengukuran luas permukaan yang umum digunakan adalah metoda *Brunauer-Emmet-Teller* (BET). Metoda ini didasarkan pada penentuan volume yang teradsorpsi setebal satu lapis molekul pada permukaan adsorben ( $V_m$ ).

Jika adsorpsinya berlapis banyak (multilayer), maka ( $V_m$ ) yang dihitung hanyalah jumlah volume pada lapisan terluar. (Myers, 1999)

Prinsip kerjanya berdasarkan adsorpsi fisis gas  $N_2$ , pengukuran luas permukaan padatan total dilakukan melalui penentuan banyaknya gas yang diperlukan untuk menutupi seluruh permukaan padatan.

### 2.13. Particle Size Analyzer (PSA)

*Particle size analyzer* merupakan alat yang berfungsi untuk mengukur distribusi ukuran partikel pada suatu sampel emulsi. Distribusi ukuran partikel pada suatu materi sangat penting untuk mengetahui sifat-sifat fisika dan kimia yang dimiliki materi tersebut. Ukuran suatu partikel adalah diameter dari suatu bola yang berdifusi dengan kecepatan yang sama dengan waktu pengukuran. Pengukuran didasarkan pada gerak brown yang melihat pergerakan acak dari suatu partikel yang bertujuan untuk menghancurkan molekul yang mengelilinginya.

Partikel dalam suatu sistem cair, bergerak secara acak, dan kecepatan pergerakannya dipergunakan untuk mengetahui ukuran partikelnya. Untuk partikel yang berukuran kecil, bergerak sangat cepat, begitu juga sebaliknya, untuk partikel yang berukuran lebih besar, gerakannya pun semakin lambat. Jika dalam pengukuran didapatkan pergerakan yang minimum, dan tiap partikel berada pada posisi yang hampir sama, maka dapat disimpulkan, partikel tersebut berukuran besar. Sedangkan jika diketahui suatu partikel melakukan pergerakan yang cepat, dan posisi tiap partikel agak sedikit berbeda, maka disimpulkan partikel berukuran besar. Dengan menggunakan pengetahuan ini, maka kemudian dapat diketahui hubungan antara kecepatan difusi suatu partikel dengan ukuran partikel sehingga dapat diketahui ukuran partikel tersebut.

Instrumen *particle size analysis* menggunakan prinsip DLS atau *Dynamic Light Scattering* yang biasanya dikenal dengan sistem PCS (*Photon System Correlation*) yang dapat mengukur suatu gerakan partikel yaitu gerak brown yang

kemudian dikonversikan menjadi ukuran suatu partikel. Prinsipnya, suatu partikel diberikan suatu sinar yang berupa laser kemudian oleh partikel, cahaya tersebut dihamburkan. Hamburan cahaya tersebutlah yang kemudian dianalisis fluktuasi intensitas yang dihasilkan oleh hamburan cahaya dari partikel.

Ketika cahaya mengenai suatu partikel yang kecil, cahaya tersebut akan menghamburkan ke 10 arah (hamburan Rayleigh) sangat panjang karena partikel hanya sedikit yang dapat dibandingkan dengan panjang gelombang (dibawah 250 nm). Jika sumber cahaya adalah laser, maka cahaya yang dihamburkan adalah cahaya monokromatis dan koheren, kemudian ditinjau fluktuasi intensitas hamburan terhadap waktu. Fluktuasi ini menunjukkan bahwa adanya fakta untuk partikel yang kecil, dalam larutan mengalami gerak brown sehingga jarak antara hamburan sinar dengan larutan secara konstan berubah bersamaan dengan bertambahnya waktu. Cahaya yang dihamburkan ini kemudian mengalami keadaan interferensi yang konstruktif maupun yang destruktif oleh keseluruhan permukaan partikel dan dalam fluktuasi intensitasnya.

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini:

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- $\text{KNO}_3$
- $\text{HNO}_3$
- $\text{KOH}$
- Buffer Asetat
- Metilen Biru
- Akuademin
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Indikator PP
- Kloroform
- Surfaktan *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS)
- Akuabides
- $\text{AgNO}_3$
- $\text{NaBH}_4$
- $\text{NaAsO}_2$

#### 3.2. Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini:

1. Peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium.
2. Tanur laboratorium penelitian Departemen Kimia FMIPA UI.
3. Timbangan analitis laboratorium penelitian Departemen Kimia FMIPA UI.
4. pH meter laboratorium penelitian Departemen Kimia FMIPA UI.
5. Difraksi sinar-X BATAN.
6. Spektrofotometer UV-Vis/DRS laboratorium afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI.

7. Spektrofotometer FT-IR laboratorium afiliasi Departemen Kimia FMIPA UI.
8. BET (*Brunauer-Emmet-Teller*) LEMIGAS.
9. PSA (*Particle Size Analyser*) PT Clariant Indonesia.

### 3.3. Prosedur Kerja

#### 3.3.1. Sintesis $\gamma$ -alumina dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Memanaskan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Kemudian  $\gamma$ -alumina yang terbentuk dikarakterisasi dengan XRD dan hasil difraktogramnya dibandingkan terhadap  $\gamma$ -alumina standar. Selain itu, juga dilakukan karakterisasi BET untuk mengetahui luas permukaan  $\gamma$ -alumina yang terbentuk.

#### 3.3.2. Penentuan PZC $\gamma$ -alumina

Sebanyak 0,1 gram  $\gamma$ -alumina masing-masing ditambahkan 100 mL larutan  $\text{KNO}_3$  0,1 M, kemudian campuran didiamkan selama setengah jam. pH larutan diukur setiap penambahan/ titrasi 0,2 mL  $\text{HNO}_3$  0,1 M hingga mencapai 1 mL. Hal yang sama dilakukan untuk larutan  $\text{KNO}_3$  0,01 M dan 0,001 M. pH larutan juga diukur setiap penambahan 0,2 mL  $\text{KOH}$  0,1 M hingga mencapai 1 mL. Dibuat kurva antara pH terhadap penambahan asam dan basa. Titik muatan nol ditentukan dari perpotongan ketiga kurva tersebut.

#### 3.3.3. Pembuatan kurva kalibrasi SDS

Disiapkan larutan SDS dengan konsentrasi 10, 300, 500, 1000, dan 3000  $\mu\text{M}$  hingga volume menjadi 25 mL. pH larutan diatur menjadi 3 dengan cara menambahkan buffer asetat. Selanjutnya kadar SDS dalam larutan ditentukan dengan metode MBAS (*Methylene Blue Active Substances*).

#### 3.3.4. Penentuan CAC dan CMC

Sebanyak 0,75 gram  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi ditambahkan SDS dengan konsentrasi 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 dan 10000  $\mu\text{M}$  hingga volume 25 mL. pH larutan diatur menjadi 3 (di bawah PZC) dengan

penambahan buffer asetat, kemudian campuran diaduk selama 10 menit dan didiamkan selama 24 jam. Campuran disaring dan kadar SDS dalam filtrat ditentukan dengan metode MBAS. Membuat kurva isoterm adsorpsi antara jumlah SDS terserap terhadap konsentrasi SDS awal. Ditentukan CAC, CMC dan konsentrasi admisel optimum. Diuji terbentuknya admisel dengan menggunakan FT-IR.

### **3.3.5. Penentuan pH optimum**

Sebanyak 0,75 gram  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi ditambahkan SDS dengan konsentrasi admisel optimum (7000  $\mu$ M) hingga volume 25 mL. pH diatur menjadi 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Campuran diaduk selama 10 menit dan didiamkan selama 24 jam, kemudian campuran disaring dan kadar SDS dalam filtrat ditentukan dengan metode MBAS. Dibuat kurva antara jumlah SDS terserap terhadap pH. pH optimum ditentukan dari kurva tersebut.

### **3.3.6. Sintesis admisel $\gamma$ -alumina/SDS**

Sebanyak 6 gram  $\gamma$ -alumina ditambahkan dengan surfaktan SDS dengan konsentrasi di bawah CMC atau konsentrasi admisel optimum (7000  $\mu$ M) hingga volume 200 mL. pH larutan diatur menjadi 3 dengan penambahan buffer asetat. Campuran diaduk selama 10 menit dan didiamkan selama 24 jam. Campuran disaring dan endapan dikeringkan pada suhu ruang.

### **3.3.7. Penentuan desorpsi admisel**

Sebanyak 0,75 gram  $\gamma$ -alumina yang telah terlapisi admisel dan telah dikeringkan ditambahkan 25 mL akuademin, dan campuran diaduk selama 24 jam. Campuran disaring dan kadar SDS dalam filtrat ditentukan dengan metode MBAS. Ditentukan jumlah SDS yang terlepas, dan dihitung persentase desorpsinya.

### 3.3.8. Penentuan kadar SDS dengan metode MBAS

#### 3.3.8.1. Pembuatan larutan *methylene blue* ( $3,13 \times 10^{-3}$ M)

Sebanyak 100 mg *methylene blue* dilarutkan ke dalam 100 mL air. Sebanyak 30 mL larutan tersebut diambil ke dalam labu ukur 1000 mL. Ditambahkan 500 mL air, 41 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 N, dan 50 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, kemudian diencerkan hingga 1000 mL.

#### 3.3.8.2. Pembuatan larutan pencuci

Sebanyak 41 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 N ditambahkan ke dalam 500 mL air dalam labu ukur 1000 mL. Ditambahkan 50 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, kemudian diencerkan hingga 1000 mL.

#### 3.3.8.3. Metode MBAS

Sebanyak 2,5 mL larutan SDS standar dan sampel dipipet masing-masing ke dalam tabung reaksi yang berbeda. pH larutan diatur dengan menambahkan beberapa tetes NaOH 0,02 N dengan bantuan indikator PP hingga timbul warna lembayung, kemudian ditambahkan beberapa tetes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N hingga warna tersebut hilang. Ditambahkan 1 mL kloroform dan 1 mL reagen *methylene blue* ke dalam tabung reaksi tersebut dan diaduk selama 30 detik. Setiap fase dibiarkan hingga terpisah dan mengekstrak kompleks surfaktan tersebut ke dalam tabung reaksi lain. Prosedur ekstraksi diulangi sebanyak 2 kali menggunakan 1 mL kloroform tiap kali pengulangan. Sebanyak 5 mL larutan pencuci ditambahkan ke dalam tabung reaksi kedua dan diaduk selama 30 detik. Kompleks surfaktan diekstrak ke dalam tabung reaksi lain. Ekstraksi ini diulangi sebanyak 2 kali menggunakan 2 mL kloroform tiap kali pengulangan. Kompleks surfaktan yang telah tercuci dipindahkan ke dalam tabung reaksi keempat. Tabung reaksi ketiga dicuci menggunakan 1 mL kloroform sebanyak 2 kali dan menampung di wadah lain. Absorbansinya diukur pada panjang gelombang 652 nm menggunakan spektrofotometer uv-visible.



### 3.3.9. Sintesis nanopartikel Ag

Sebanyak 20  $\mu\text{L}$   $\text{AgNO}_3$   $10^{-2}$  M dimasukkan ke dalam wadah gelas bertutup yang berisi 2 mL air akuabides. Kemudian campuran diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Kemudian 5  $\mu\text{L}$   $\text{NaBH}_4$  0,1 M ditambahkan. Pengadukan dilanjutkan selama 30 menit. Terbentuk larutan nanopartikel perak yang berwarna kuning. Setelah itu dilakukan pengecekan spektrum absorbansi dan serapan panjang gelombang maksimum dari nanopartikel Ag yang terbentuk dengan menggunakan spektrofotometer uv-visible. Sedangkan untuk mengkarakterisasi ukuran dari nanopartikel Ag dilakukan pengukuran dengan PSA (*Particle Size Analyser*).

### 3.3.10. Aplikasi admisel $\gamma$ -alumina/SDS dan nanopartikel perak untuk penentuan kadar arsen

Untuk aplikasi penggunaan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dan nanopartikel perak untuk penentuan kadar arsen ini, dilakukan 3 variasi perlakuan yaitu:

1. Perlakuan tanpa admisel (hanya larutan *methylene blue* saja).
2. Perlakuan dengan menggunakan admisel.
3. Perlakuan dengan menggunakan admisel dan nanopartikel perak.

#### 3.3.10.1. Perlakuan tanpa admisel

##### 3.3.10.1.1. Pembuatan kurva kalibrasi larutan *methylene blue*

Untuk pembuatan kurva kalibrasi *methylene blue* ini dibuat satu deret larutan standar *methylene blue* untuk ditentukan absorbansinya. Dibuat larutan *methylene blue* dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M,  $1 \times 10^{-7}$  M,  $1 \times 10^{-8}$  M dan  $1 \times 10^{-9}$  M. Kemudian deret konsentrasi larutan *methylene blue* tersebut diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum serapan *methylene blue* dengan menggunakan spektrofotometer uv-visible.

### **3.3.10.1.2. Penentuan kadar arsen melalui reaksi reduksi *methylene blue* tanpa menggunakan admisel**

Sebanyak 1,65 mL larutan *methylene blue*  $1 \times 10^{-5}$  M ditambahkan dengan variasi larutan  $\text{NaAsO}_2$  dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Selanjutnya ditambahkan larutan  $\text{NaBH}_4$  sebanding dengan konsentrasi larutan  $\text{NaAsO}_2$  yang ditambahkan yaitu  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Kemudian campuran larutan didiamkan selama 5 menit dan absorbansinya diukur pada panjang gelombang 663 nm.

### **3.3.10.2. Perlakuan dengan admisel**

#### **3.3.10.2.1. Pembuatan kalibrasi admisel $\gamma$ -alumina/SDS dengan *methylene blue***

Sebanyak 0,1 gram admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ditambahkan dengan berbagai variasi konsentrasi larutan *methylene blue* yaitu  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M,  $1 \times 10^{-7}$  M,  $1 \times 10^{-8}$  M dan  $1 \times 10^{-9}$  M sebagai deret standar admisel. Setelah ditambahkan larutan *methylene blue*, campuran larutan dipanaskan sebentar pada suhu  $35^\circ \text{C}$  sambil diaduk untuk memudahkan kontak antara admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dengan *methylene blue*. Kemudian air dalam larutan diuapkan dan padatannya dikeringkan kemudian diukur reflektannya dengan menggunakan spektrofotometer DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

#### **3.3.10.2.2. Penentuan kadar arsen melalui reaksi reduksi *methylene blue* dengan menggunakan admisel**

Sebanyak 0,1 gram admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ditambahkan dengan 1,65 mL larutan *methylene blue*  $1 \times 10^{-5}$  M. Kemudian divariasikan larutan  $\text{NaAsO}_2$  dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Selanjutnya ditambahkan larutan  $\text{NaBH}_4$  sebanding dengan konsentrasi larutan  $\text{NaAsO}_2$  yang ditambahkan yaitu  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Kemudian

campuran larutan dipanaskan sebentar pada suhu 35° C sambil diaduk untuk memudahkan kontak antara admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dengan *methylene blue* dan campuran larutan didiamkan selama 5 menit. Setelah itu air dalam larutan diuapkan dan padatnya dikeringkan kemudian diukur reflektannya dengan menggunakan spektrofotometer DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

### 3.3.10.3. Perlakuan dengan admisel dan nanopartikel perak

Sebanyak 0,1 gram admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ditambahkan dengan 1,65 mL larutan *methylene blue*  $1 \times 10^{-5}$  M. Kemudian divariasikan larutan NaAsO<sub>2</sub> dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Setelah itu campuran larutan ditambahkan dengan 1,32 mL nanopartikel perak ( $10^{-2}$  M) serta larutan NaBH<sub>4</sub> sebanding dengan konsentrasi larutan NaAsO<sub>2</sub> yang ditambahkan yaitu  $1 \times 10^{-4}$  M,  $1 \times 10^{-5}$  M dan  $1 \times 10^{-6}$  M sebanyak 1,65 mL. Kemudian campuran larutan dipanaskan sebentar pada suhu 35° C sambil diaduk untuk memudahkan kontak antara admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dengan *methylene blue* dan campuran larutan didiamkan selama 5 menit. Setelah itu air dalam larutan diuapkan dan padatnya dikeringkan kemudian diukur reflektannya dengan menggunakan spektrofotometer DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Sintesis $\gamma$ -alumina dan hasil karakterisasi

Pada penelitian ini,  $\gamma$ -alumina disintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  atau yang dikenal pula dengan sebutan tawas, melalui proses pemanasan pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Pada sintesis  $\gamma$ -alumina ini dilakukan perbandingan hasil sintesis menggunakan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis yang banyak dijual di pasaran dan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis. Pada proses sintesis ini, terjadi reaksi sebagai berikut:



Pada suhu  $900^\circ\text{C}$  tersebut,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  terdekomposisi dengan mengeluarkan gas  $\text{SO}_2$  dan gas  $\text{O}_2$  sehingga terbentuk  $\gamma$ -alumina. Sifat fisik dari  $\gamma$ -alumina yang dihasilkan berupa serbuk berwarna putih yang ringan.

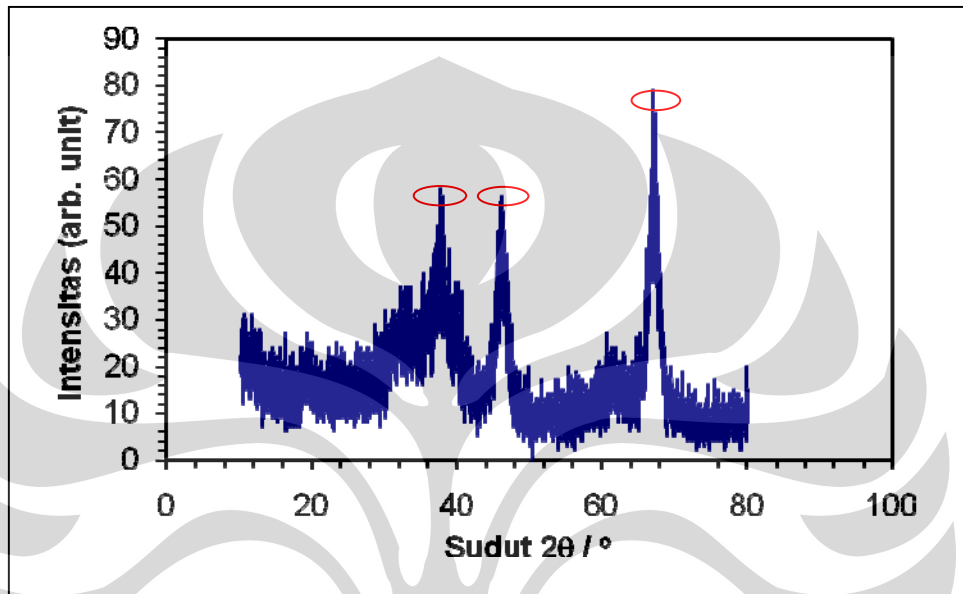


Gambar 4.1. Produk  $\gamma$ -alumina hasil sintesis

Untuk membuktikan bahwa hasil pemanasan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam adalah  $\gamma$ -alumina, maka dilakukan karakterisasi hasil sintesis  $\gamma$ -alumina

tersebut menggunakan XRD kemudian dibandingkan dengan difraktogram  $\gamma$ -alumina standar.

Gambar 4.2 di bawah ini merupakan difraktogram hasil karakterisasi sampel  $\gamma$ -alumina yang dihasilkan.



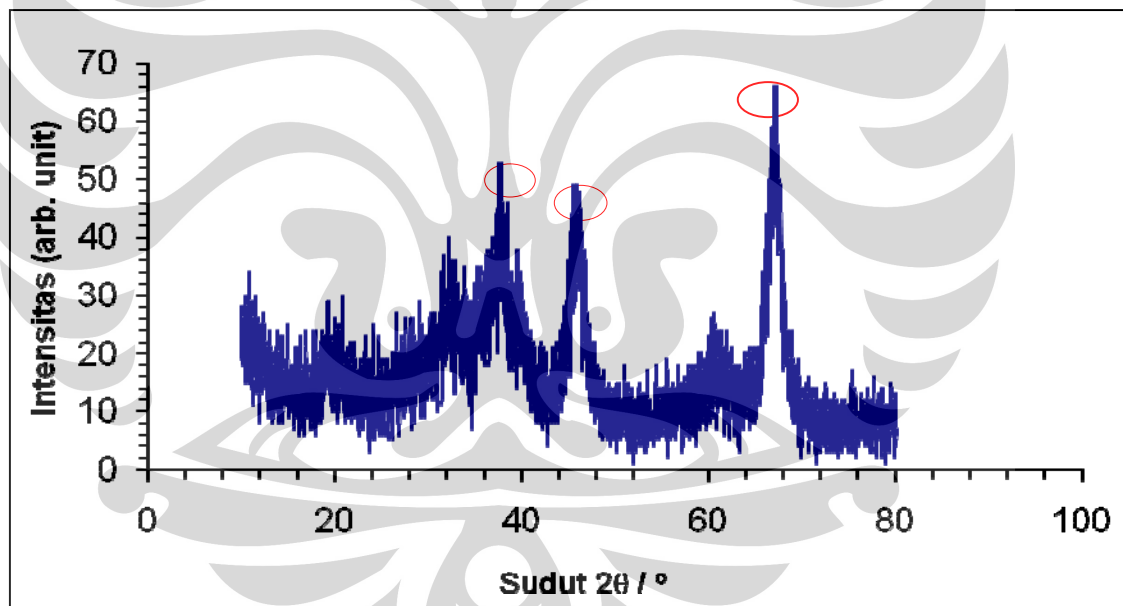
Gambar 4.2. Difraktogram sinar-x  $\gamma$ -alumina dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis

Dari hasil karakterisasi XRD pada produk  $\gamma$ -alumina yang terbentuk dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis di atas, terdapat 3 puncak dengan intensitas tertinggi, yaitu pada sudut  $2\theta$  (sudut difraksi) = 67,0851; 46,1136 dan 37,4790. Ketiga puncak sudut difraksi tersebut kemudian dibandingkan dengan difraktogram dari  $\gamma$ -alumina standar (Tabel 4.1) yaitu pada sudut difraksi ( $2\theta$ ) = 67,032; 45,862 dan 37,603. Karena terdapat kemiripan pada sudut difraksi antara  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dan  $\gamma$ -alumina standar, maka dapat dikatakan bahwa sampel yang terbentuk tersebut merupakan  $\gamma$ -alumina.

Tabel 4.1. Perbandingan antara difraktogram  $\gamma$ -alumina hasil sintesis (dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis) dan  $\gamma$ -alumina standar

$\gamma$ -alumina Standar		$\gamma$ -alumina Hasil Sintesis	
Sudut Difraksi ( $2\theta$ )	Intensitas Puncak	Sudut Difraksi ( $2\theta$ )	Intensitas Puncak
67,032	100	67,0851	100
45,862	100	46,1136	76,46
37,603	80	37,4790	64,14

Gambar 4.3. di bawah ini menunjukkan hasil XRD produk  $\gamma$ -alumina dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis.



Gambar 4.3. Difraktogram sinar-x  $\gamma$ -alumina dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis

Dari hasil karakterisasi XRD pada produk  $\gamma$ -alumina yang terbentuk dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis di atas, terdapat 3 puncak dengan intensitas tertinggi, yaitu pada sudut  $2\theta$  (sudut difraksi) = 67,3521; 45,5985 dan 37,8315. Ketiga puncak sudut

difraksi tersebut kemudian dibandingkan dengan difraktogram dari  $\gamma$ -alumina standar (Tabel 4.2) yaitu pada sudut difraksi ( $2\theta$ ) = 67,032; 45,862 dan 37,603.

Tabel 4.2. Perbandingan antara difraktogram  $\gamma$ -alumina hasil sintesis (dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis) dan  $\gamma$ -alumina standar

$\gamma$ -alumina Standar		$\gamma$ -alumina Hasil Sintesis	
Sudut Difraksi ( $2\theta$ )	Intensitas Puncak	Sudut Difraksi ( $2\theta$ )	Intensitas Puncak
67,032	100	67,3521	100
45,862	100	45,5985	65,55
37,603	80	37,8315	71,07

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD dari produk  $\gamma$ -alumina yang terbentuk, baik yang disintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis maupun pro analisis, secara umum difraktogram keduanya memiliki kemiripan dengan difraktogram standar sehingga dapat dikatakan bahwa produk sintesis yang terbentuk memang merupakan  $\gamma$ -alumina.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  baik teknis maupun pro analisis, apabila dipanaskan pada suhu  $900^\circ\text{C}$  selama 6 jam ternyata memang dapat menghasilkan  $\gamma$ -alumina. Apabila dilihat dari segi biaya,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis relatif lebih ekonomis dibandingkan dengan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  pro analisis. Oleh karena itu, untuk proses selanjutnya digunakan produk  $\gamma$ -alumina hasil sintesis dari  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  teknis.

Untuk mengetahui luas permukaan  $\gamma$ -alumina yang terbentuk, produk sintesis  $\gamma$ -alumina dikarakterisasi menggunakan BET. Dari hasil pengukuran BET diketahui bahwa luas permukaan  $\gamma$ -alumina adalah  $127,23\text{ m}^2/\text{g}$  dengan volume pori sebesar  $0,8933\text{ cm}^3/\text{g}$ . Menurut literatur, luas permukaan  $\gamma$ -alumina berkisar antara  $100\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$  dengan volume pori antara  $0,5\text{--}1\text{ cm}^3/\text{g}$  dan produk  $\gamma$ -alumina hasil sintesis berada pada rentang ini sehingga dapat dikatakan bahwa produk  $\gamma$ -alumina hasil sintesis memiliki kriteria sebagai adsorben yang baik.

Tabel 4.3. Karakteristik produk  $\gamma$ -alumina hasil sintesis

Parameter	Produk $\gamma$ -alumina
Luas permukaan	127,23 m <sup>2</sup> /g
Volume pori	0,8933 cm <sup>3</sup> /g
<i>Point of Zero Charge</i> (PZC)	pH = 8

#### 4.2. Penentuan PZC $\gamma$ -alumina

Pada penelitian ini, akan disintesis admisel  $\gamma$ -alumina/SDS. Substrat atau padatan  $\gamma$ -alumina yang terbentuk akan dilapisi dengan surfaktan *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS). Keasaman dari  $\gamma$ -alumina sangat bergantung terhadap pH larutan. Oleh karena itu dalam hal ini penentuan *Point of Zero Charge* (PZC) dari  $\gamma$ -alumina menjadi sangat penting karena berhubungan dengan ketepatan dalam pemilihan surfaktan yang akan diadsorpsikan pada permukaan  $\gamma$ -alumina.

*Point of Zero Charge* (PZC) dari  $\gamma$ -alumina adalah pH pada saat  $\gamma$ -alumina bermuatan nol atau dengan kata lain permukaan adsorben  $\gamma$ -alumina bermuatan netral. Pada pH di bawah PZC, permukaan  $\gamma$ -alumina menjadi bermuatan positif karena adanya proses protonasi sehingga  $\gamma$ -alumina memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi adsorbat dengan muatan negatif. Dan sebaliknya, pada pH di atas PZC, permukaan  $\gamma$ -alumina menjadi bermuatan negatif karena semakin besarnya jumlah ion OH<sup>-</sup> sehingga  $\gamma$ -alumina memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi adsorbat dengan muatan positif.

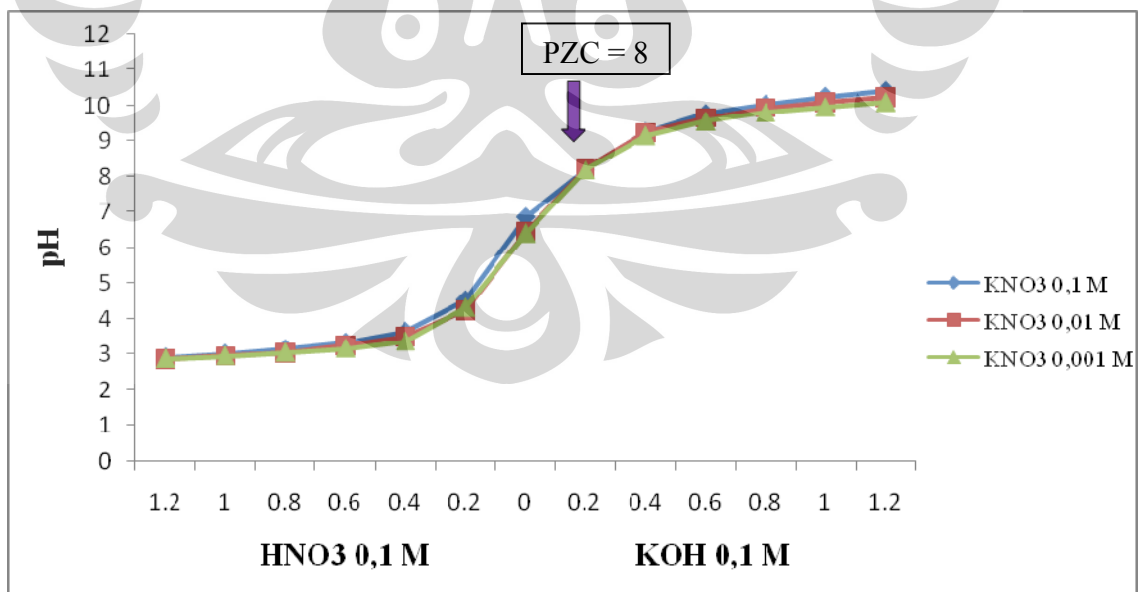
Nilai dari PZC  $\gamma$ -alumina diperoleh dengan mengalurkan kurva antara pH terhadap volume penambahan asam (HNO<sub>3</sub>) dan basa (KOH). Kurva tersebut diperoleh dengan pengukuran pH campuran larutan KNO<sub>3</sub> dan  $\gamma$ -alumina pada konsentrasi 0,1; 0,01 dan 0,001 M terhadap penambahan penitran yaitu HNO<sub>3</sub> 0,1 M dan KOH 0,1 M. Dari ketiga kurva variasi konsentrasi larutan elektrolit KNO<sub>3</sub> tersebut terdapat perpotongan dari ketiga kurva tadi yang merupakan pH pada saat



permukaan  $\gamma$ -alumina bermuatan nol (PZC  $\gamma$ -alumina). Data hasil penentuan PZC dapat dilihat pada Lampiran 8.

Sebelum campuran larutan  $\gamma$ -alumina dengan berbagai variasi konsentrasi  $\text{KNO}_3$  dititrasi dengan penambahan  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{KOH}$ , dilakukan pengukuran pH awal campuran larutan. Dari data pengukuran pH awal larutan (penambahan 0 mL titran), terlihat bahwa semakin besar konsentrasi larutan  $\text{KNO}_3$ , maka pH larutan awal juga semakin besar. pH awal untuk campuran larutan  $\text{KNO}_3$  0,001 M = 6,4; pH awal untuk campuran larutan  $\text{KNO}_3$  0,01 M = 6,45 sedangkan pH awal untuk campuran larutan  $\text{KNO}_3$  0,1 M = 6,85.

Dari data perubahan pH pada penentuan nilai PZC  $\gamma$ -alumina di atas, terlihat bahwa rentang perubahan pH pada penambahan  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{KOH}$  berkisar antara 2,85 sampai dengan 10,40. Selanjutnya dari data tersebut, dibuat kurva antara volume penambahan  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{KOH}$  (sebagai sumbu x) dan pH (sebagai sumbu y) untuk ketiga variasi konsentrasi larutan  $\text{KNO}_3$  sehingga diperoleh titik potong antara ketiga kurva tadi yang merupakan nilai PZC dari  $\gamma$ -alumina. Berikut ini adalah kurva penentuan PZC  $\gamma$ -alumina:



Gambar 4.4. Kurva penentuan PZC  $\gamma$ -alumina

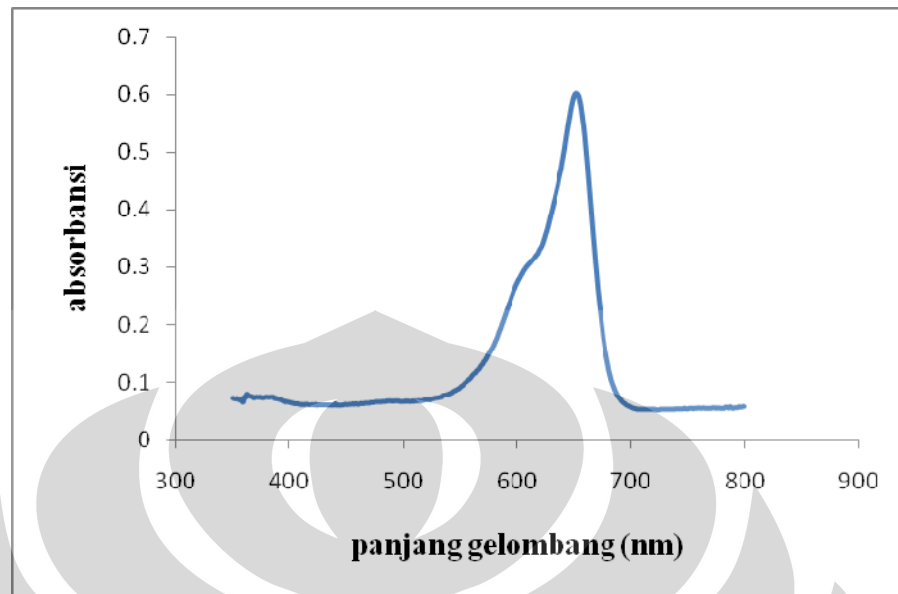
Berdasarkan kurva di atas, terlihat bahwa PZC dari  $\gamma$ -alumina hasil sintesis adalah pada saat pH larutan = 8. Maka untuk mengadsorpsikan molekul surfaktan SDS (surfaktan anionik) pada permukaan  $\gamma$ -alumina, kondisi pH di bawah 8 merupakan kondisi yang paling tepat. Pada kondisi di bawah pH 8, permukaan  $\gamma$ -alumina menjadi bermuatan positif sehingga terjadi interaksi elektrostatik antara muatan positif  $\gamma$ -alumina dengan muatan negatif dari gugus hidrofilik surfaktan SDS.

#### 4.3. Pembuatan kurva kalibrasi SDS

Kurva kalibrasi surfaktan SDS dibuat dengan memvariasikan beberapa deret konsentrasi larutan surfaktan SDS tanpa penambahan  $\gamma$ -alumina, yaitu konsentrasi 10, 300, 500, 1000, dan 3000  $\mu$ M pada pH 3 dengan penambahan buffer asetat. Selanjutnya kadar SDS dalam larutan ditentukan dengan metode *Methylene Blue Active Substances (MBAS)*.

Metode MBAS merupakan suatu metode untuk pemindahan/transfer *methylene blue* dari fasa larutan menuju fasa organik yang tidak saling bercampur. Metode MBAS ini berguna untuk mengukur/memperkirakan kadar surfaktan anionik (surfaktan SDS) dalam sampel. Mekanisme tersebut terjadi melalui pembentukan kompleks pasangan ion antara surfaktan anionik dengan kation *methylene blue*. Intensitas pembentukan warna biru dalam fasa organik merupakan ukuran dalam metode MBAS.

Sebelum dilakukan pengukuran absorbansi untuk penentuan kurva kalibrasi SDS ini, ditentukan terlebih dahulu panjang gelombang maksimum untuk serapan kompleks MB-SDS menggunakan spektrofotomete uv-visible. Gambar 4.5 merupakan spektrum panjang gelombang maksimum dari serapan kompleks MB-SDS.



Gambar 4.5. Spektrum uv-vis serapan maksimum kompleks MB-SDS

Dari pengukuran panjang gelombang maksimum kompleks SDS-MB di atas, diketahui bahwa serapan maksimum kompleks tersebut terjadi pada panjang gelombang 652 nm. Setelah diketahui panjang gelombang maksimum kompleks SDS-MB, selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi dari variasi konsentrasi deret larutan standar SDS pada panjang gelombang 652 nm dengan menggunakan spektrofotometer uv-visible.

Tujuan pembuatan kurva kalibrasi SDS ini adalah untuk mendapatkan persamaan *least-square* dari deret standar larutan surfaktan SDS yang selanjutnya akan digunakan dalam perhitungan isotherm adsorpsi untuk menentukan jumlah konsentrasi SDS yang tidak terserap oleh  $\gamma$ -alumina pada penentuan titik CAC (*Critical Admicelle Concentration*) dan CMC (*Critical Micelle Concentration*). Data untuk pembuatan kurva kalibrasi SDS dapat dilihat pada Lampiran 9.

Dari kurva kalibrasi yang terlampir pada Lampiran 9, terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi SDS maka absorbansinya juga akan semakin besar.

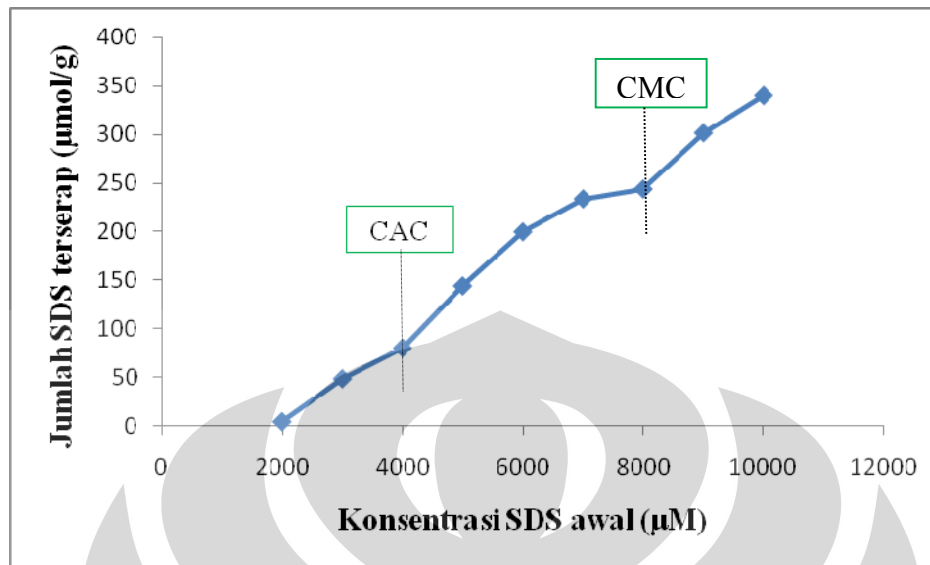
#### 4.4. Admisel $\gamma$ -alumina/SDS

##### 4.4.1. Penentuan konsentrasi admisel kritis (CAC) dan CMC

Produk  $\gamma$ -alumina yang terbentuk akan digunakan sebagai adsorben surfaktan anionik yaitu *sodium dodecyl sulfate* (SDS) untuk membentuk lapisan bilayer molekul surfaktan yang disebut dengan admisel. Admisel ini memiliki fungsi yang identik dengan misel yaitu dapat berfungsi sebagai medium reaksi (nanoreaktor) yang memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik sehingga mudah mengalami kontak dengan senyawa polar maupun non polar. Karena lapisan bilayer surfaktan ini menempel dengan suatu padatan, maka admisel memiliki kelebihan dibandingkan dengan misel yaitu mudah dilakukan pemisahan dari produk reaksi.

Untuk menentukan nilai CAC dan CMC ini,  $\gamma$ -alumina ditambahkan dengan larutan surfaktan SDS dengan berbagai variasi konsentrasi pada pH 3. Selanjutnya dilakukan pengadukan campuran larutan selama 10 menit dengan tujuan untuk membantu proses interaksi anion dari surfaktan SDS dengan permukaan positif dari alumina. Campuran didiamkan selama 24 jam agar proses adsorpsi surfaktan pada permukaan alumina mencapai keadaan optimum.

Nilai CAC dan CMC dari molekul surfaktan SDS diperoleh dari variasi konsentrasi surfaktan SDS melalui pembuatan kurva isoterm adsorpsi antara jumlah SDS terserap terhadap konsentrasi SDS awal. Penentuan nilai CAC bertujuan untuk mengetahui keadaan mulai terbentuknya admisel sedangkan penentuan nilai CMC bertujuan untuk mengetahui keadaan mulai terbentuknya misel (pembentukan admisel telah sempurna) sehingga dapat ditentukan konsentrasi optimum untuk pembentukan admisel. Penentuan jumlah surfaktan yang tidak terserap pada permukaan  $\gamma$ -alumina (konsentrasi SDS sisa) ditentukan dengan metode MBAS yang selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer uv-visible pada panjang gelombang 652 nm.



Gambar 4.6. Kurva isoterm adsorpsi SDS pada permukaan  $\gamma$ -alumina

Pada Gambar 4.6, terlihat terdapat 3 daerah yang terjadi pada proses adsorpsi surfaktan SDS pada permukaan alumina. Daerah I terjadi pada rentang konsentrasi SDS awal 2000-4000  $\mu\text{M}$ . Pada daerah I ini memperlihatkan konsentrasi dan adsorpsi surfaktan yang rendah dimana mula-mula surfaktan teradsorpsi secara individu melalui gaya elektrostatis antara gugus sulfat dan muatan positif permukaan  $\gamma$ -alumina. Selanjutnya adsorpsi surfaktan antara pasangan ion tadi mulai meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi surfaktan SDS sehingga terbentuk monolayer (hemimisel) pada permukaan padatan alumina. Tepat pada konsentrasi 4000  $\mu\text{M}$  merupakan titik CAC (*Critical Admicelle Concentration*) dimana pada titik ini mulai terbentuk admisel. Dengan kata lain, pada konsentrasi 3000  $\mu\text{M}$  merupakan titik terbentuknya hemimisel optimum.

Daerah II terletak pada rentang konsentrasi SDS awal 4000-8000  $\mu\text{M}$ . Pada daerah II ini, proses pembentukan hemimisel telah sempurna dan sebagian molekul surfaktan mulai membentuk lapisan bilayer atau admisel. Setelah terbentuk lapisan monolayer sempurna, proses adsorpsi surfaktan berlanjut melalui asosiasi antara rantai hidrokarbon dari surfaktan sehingga akan terbentuk lapisan bilayer dari

surfaktan. Tepat pada konsentrasi SDS 8000  $\mu\text{M}$  merupakan titik CMC (*Critical Micelle Concentration*) dimana pada titik ini pembentukan admisel telah sempurna dan mulai terbentuk misel. Dengan kata lain, diperoleh kondisi terbentuknya admisel optimum pada konsentrasi SDS 7000  $\mu\text{M}$ .

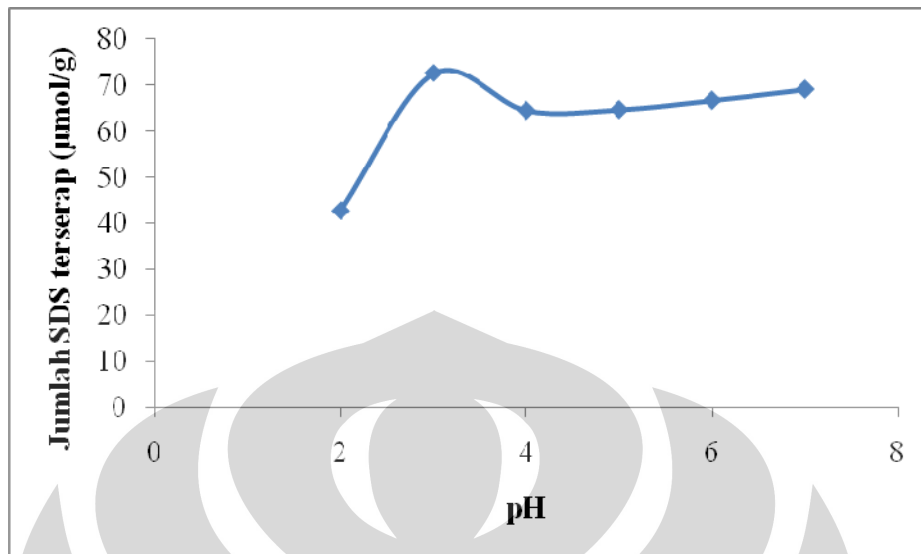
Daerah III terletak pada rentang konsentrasi SDS awal 8000-10000  $\mu\text{M}$ . Pada konsentrasi 8000  $\mu\text{M}$  merupakan titik CMC dimana mulai terbentuk misel dan pada titik ini pembentukan admisel telah sempurna.

#### **4.4.2. Penentuan pH optimum pembentukan admisel**

Pada penentuan nilai pH optimum untuk sintesis admisel  $\gamma$ -alumina/SDS digunakan variasi pH di bawah nilai PZC (di bawah pH 8) agar diperoleh permukaan  $\gamma$ -alumina yang bermuatan positif sehingga dapat dilapisi dengan surfaktan anionik SDS yang memiliki sisi aktif bermuatan negatif. Konsentrasi surfaktan SDS yang digunakan adalah pada konsentrasi 7000  $\mu\text{M}$  yang merupakan konsentrasi pembentukan admisel optimum.

Variasi pH yang dilakukan adalah pada pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Pada pH 1 tidak dilakukan karena pH 1 terlalu asam untuk dikondisikan pada  $\gamma$ -alumina sehingga dapat menyebabkan penurunan adsorpsi SDS akibat adanya protonasi gugus sulfat pada molekul SDS.

Untuk penentuan kadar SDS yang tidak terserap oleh  $\gamma$ -alumina (konsentrasi SDS sisa) ditentukan dengan metode MBAS yang selanjutnya dilakukan dengan pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer uv-visible. Kurva penentuan pH optimum admisel dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Kurva penentuan pH optimum admisel  $\gamma$ -alumina/SDS

Pada Gambar 4.7, terlihat bahwa adsorpsi SDS maksimum adalah pada pH 3. Pada pH 2 adsorpsi SDS lebih rendah dibandingkan pada pH 3. Hal ini disebabkan karena jumlah ion  $H^+$  di dalam larutan menjadi lebih banyak sehingga terjadi kompetisi ikatan antara anion SDS dengan  $H^+$  di permukaan  $\gamma$ -alumina dan di larutan. Kompetisi tersebut menyebabkan sulitnya interaksi elektrostatis antara SDS dengan permukaan  $\gamma$ -alumina karena antara muatan  $\gamma$ -alumina dan muatan di dalam larutan sama yaitu positif. Kecilnya gaya elektrostatis antara permukaan  $\gamma$ -alumina dan SDS ini menyebabkan kecilnya adsorpsi SDS pada permukaan  $\gamma$ -alumina.

Untuk pH di atas 3 adsorpsi SDS menurun karena jumlah muatan positif pada permukaan  $\gamma$ -alumina semakin sedikit dibandingkan pada pH 3. Hal ini menyebabkan jumlah SDS yang terikat pada  $\gamma$ -alumina semakin sedikit sehingga nilai adsorpsinya juga menurun.

#### 4.4.3. Sintesis admisel $\gamma$ -alumina/SDS

Sebelum admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ini disintesis, telah ditentukan kondisi optimum terbentuknya admisel yaitu dengan penentuan konsentrasi pembentukan admisel optimum atau penentuan nilai CAC dan CMC serta penentuan pH optimum

melalui kurva isoterm adsorpsi. Penentuan kondisi optimum ini bertujuan agar pada kondisi tersebut diharapkan bahwa pembentukan admisel juga mencapai keadaan yang maksimal sehingga admisel yang terbentuk juga berfungsi optimal untuk digunakan sebagai aplikasi berbagai reaksi kimia.

Berdasarkan hasil penentuan kondisi optimum pembentukan admisel, diketahui bahwa konsentrasi pembentukan admisel optimum terjadi pada konsentrasi surfaktan SDS 7000  $\mu\text{M}$  (konsentrasi tepat di bawah CMC) dan pada pH larutan 3 sehingga nilai konsentrasi dan pH tersebut yang digunakan untuk mensintesis admisel  $\gamma$ -alumina/SDS.



Gambar 4.8. Admisel  $\gamma$ -alumina/SDS

#### 4.4.4. Karakterisasi pembentukan admisel $\gamma$ -alumina/SDS

Untuk membuktikan bahwa admisel  $\gamma$ -alumina/SDS telah terbentuk, maka dilakukan karakterisasi FT-IR antara admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dengan substrat  $\gamma$ -alumina awal. Secara kasat mata memang tidak terdapat perbedaan signifikan antara  $\gamma$ -alumina murni dan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS, dimana penampilan fisik keduanya sama-sama berupa serbuk berwarna putih dan memiliki berat yang ringan tetapi dari segi kimiawinya terdapat perbedaan antara keduanya, khususnya dalam hal gugus fungsi mengenai interaksi ikatan, yang akan dibahas melalui data karakterisasi FT-IR.



#### 4.4.4.1. Karakterisasi FT-IR

Pada  $\gamma$ -alumina murni (literatur) diketahui bahwa spektra dari vibrasi ulur gugus O-H muncul pada bilangan gelombang antara 3700-3400  $\text{cm}^{-1}$ . Pada sampel  $\gamma$ -alumina hasil sintesis ditemukan terdapat spektra vibrasi ulur dari gugus O-H pada bilangan gelombang 3471,93  $\text{cm}^{-1}$  (terlampir pada Lampiran 1). Selain itu, ditemukan pula spektra untuk vibrasi tekuk gugus H-O-H yang muncul pada bilangan gelombang 1643,38  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan spektra yang menunjukkan adanya ikatan Al-O oktahedral muncul pada bilangan gelombang 653,88 dan 705,96  $\text{cm}^{-1}$ .

Untuk karakterisasi FT-IR pada  $\gamma$ -alumina yang telah terlapisi hemimisel terdapat puncak baru dan pergeseran bilangan gelombang pada spektra FT-IR dibandingkan dengan spektra  $\gamma$ -alumina murni. Pada spektra hemimisel (Lampiran 2) ini terlihat bahwa puncak ikatan Al-O bergeser pada bilangan gelombang 833,25  $\text{cm}^{-1}$  dan muncul puncak baru pada bilangan gelombang 1064,71  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur dari ikatan S=O. Hal ini menunjukkan adanya adsorpsi dari surfaktan SDS pada permukaan  $\gamma$ -alumina. Kemudian muncul pula puncak baru pada bilangan gelombang 2862,36 dan 2931,80  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan spektra untuk vibrasi ulur gugus C-H yang menunjukkan adanya rantai hidrokarbon dari surfaktan SDS yang teradsorpsi pada permukaan  $\gamma$ -alumina. Selanjutnya terdapat pergeseran bilangan gelombang untuk gugus O-H *stretching* akibat adanya penambahan asam dalam pengaturan pH  $\gamma$ -alumina yaitu pada 3479,58 dan 3772,76  $\text{cm}^{-1}$ .

Untuk spektra  $\gamma$ -alumina yang telah terlapisi admisel dapat dilihat pada Lampiran 3. Pada spektra admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ini juga menunjukkan beberapa pergeseran bilangan gelombang pada beberapa puncak yang muncul. Untuk spektra vibrasi ulur dari gugus S=O tetap muncul di bilangan gelombang 1064,71  $\text{cm}^{-1}$  ditambah satu spektra lagi pada bilangan gelombang 1203,58  $\text{cm}^{-1}$ . Kemudian puncak serapan untuk vibrasi ulur dari gugus C-H mengalami pergeseran pada bilangan gelombang 2854,65 dan 2924,09  $\text{cm}^{-1}$ . Selanjutnya untuk spektra vibrasi ulur dari

gugus O-H mengalami pergeseran pada bilangan gelombang 3502,73 serta bilangan gelombang 3780,48  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabel 4.4. Data serapan FT-IR

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	Literatur	$\gamma$ -alumina	Hemimisel	Admisel
O-H <i>stretching</i>	3700-3400	3471,93 dan 1643,88 untuk H- O-H <i>bending</i>	3479,58 dan 3772,76	3502,73 dan 3780,48
Al-O oktahedral		653,88 dan 705,96	833,25	833,25
S=O <i>stretching</i>	1200-1185	-	1064,71	1064,71 dan 1203,58
C-H <i>stretching</i>	2960-2850	-	2862,36 dan 2931,80	2854,65 dan 2924,09

#### 4.4.5. Penentuan desorpsi admisel

Proses desorpsi dari admisel  $\gamma$ -alumina/SDS menunjukkan adanya sejumlah surfaktan yang terlepas dari permukaan  $\gamma$ -alumina yang digunakan sebagai parameter untuk mengetahui seberapa kuat interaksi yang terjadi antara surfaktan SDS dengan permukaan  $\gamma$ -alumina. Desorpsi dari admisel ini ditentukan dengan mencampurkan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS yang telah dikeringkan dengan akuademin kemudian campuran diaduk selama 24 jam dan kadar SDS yang terdapat dalam filtrat ditentukan dengan metode MBAS yang selanjutnya dilakukan pengukuran absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer uv-visible.

Dari hasil penentuan kadar SDS dalam filtrat campuran, diperoleh nilai persentase desorpsi dari admisel  $\gamma$ -alumina/SDS sebesar 0,66%. Nilai desorpsi admisel ini relatif kecil karena nilainya di bawah 1%. Hal ini menunjukkan bahwa

interaksi yang terjadi antara surfaktan SDS dengan permukaan  $\gamma$ -alumina cukup kuat. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa admisel  $\gamma$ -alumina/SDS yang terbentuk memiliki lapisan bilayer yang cukup kuat untuk dapat diaplikasikan sebagai medium reaksi (nanoreaktor) untuk penentuan kadar arsen dalam sampel air.

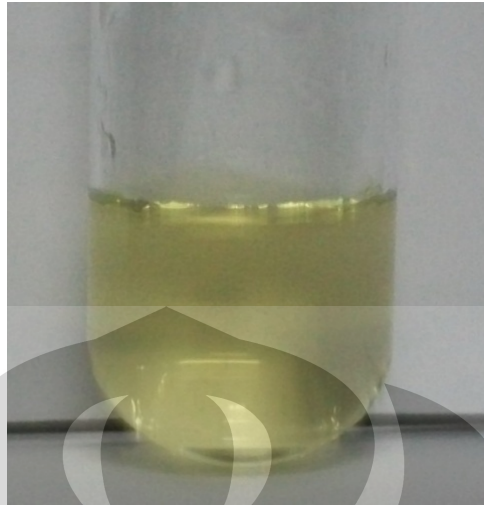
#### **4.5. Sintesis nanopartikel perak dan hasil karakterisasi**

##### **4.5.1. Sintesis nanopartikel perak**

Pada penelitian ini, nanopartikel perak disintesis dari larutan  $\text{AgNO}_3$ , menggunakan pelarut air khususnya aquabides agar di dalam larutan terbebas dari adanya pengaruh atau gangguan ion-ion lain serta menggunakan reduktor natrium borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) yang merupakan suatu reduktor kuat dengan nilai potensial reduksi ( $E^\circ$ ) sebesar -1,33 Volt. Pemilihan zat pereduksi di sini, ditentukan oleh sifat senyawa logam yang digunakan.

Proses pengadukan yang dilakukan selama proses sintesis nanopartikel ini (tepatnya selama 30 menit) bertujuan agar terjadi kontak yang merata/menyeluruh antara larutan  $\text{AgNO}_3$  dengan reduktor  $\text{NaBH}_4$  sehingga diharapkan seluruh ion  $\text{Ag}^+$  tereduksi seluruhnya menjadi nanopartikel Ag dan tidak terdapat  $\text{NaBH}_4$  sisa di dalam larutan. Nanopartikel perak yang stabil dapat dibentuk setelah semua ion  $\text{Ag}^+$  tereduksi.

Proses terbentuknya nanopartikel ini dikarenakan oleh adanya proses transfer elektron antara partikel logam dengan zat pereduksi. Terbentuknya nanopartikel perak ditandai dengan adanya perubahan warna larutan dari bening (warna awal larutan  $\text{AgNO}_3$ ) menjadi larutan yang berwarna kuning setelah dilakukan penambahan larutan natrium borohidrid. Adanya perubahan warna tersebut dapat dijadikan sebagai identifikasi kualitatif dari terbentuknya nanopartikel perak. Gambar 4.9 merupakan gambar dari hasil nanopartikel perak yang terbentuk:



Gambar 4.9. Nanopartikel perak

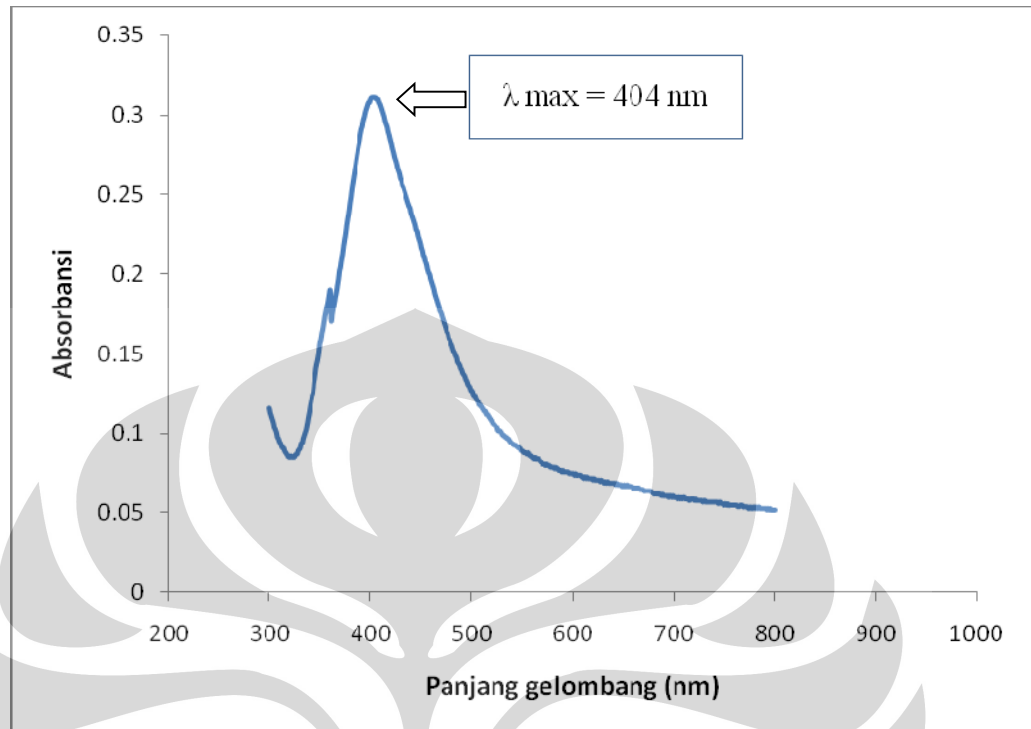
#### 4.5.2. Karakterisasi nanopartikel perak

Untuk membuktikan bahwa benar telah terbentuk nanopartikel perak setelah proses sintesis, maka dilakukan karakterisasi terhadap nanopartikel perak yang terbentuk. Karakterisasi yang dilakukan mencakup 2 hal yaitu:

- Karakterisasi uv-vis untuk identifikasi nanopartikel Ag yang terbentuk dengan melihat spektrum serapan maksimumnya.
- Karakterisasi terhadap ukuran nanopartikel yang terbentuk menggunakan *Particle Size Analyser* (PSA). Ukuran nanopartikel yang terbentuk harus memenuhi kriteria ukuran nanopartikel yang berada dalam daerah skala 1-100 nm.

##### 4.5.2.1. Karakterisasi uv-visible

Berdasarkan karakterisasi uv-visible, nanopartikel perak yang terbentuk menunjukkan serapan maksimum pada panjang gelombang 404 nm. Untuk lebih jelasnya, spektrum serapan maksimum dari nanopartikel perak hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.10.



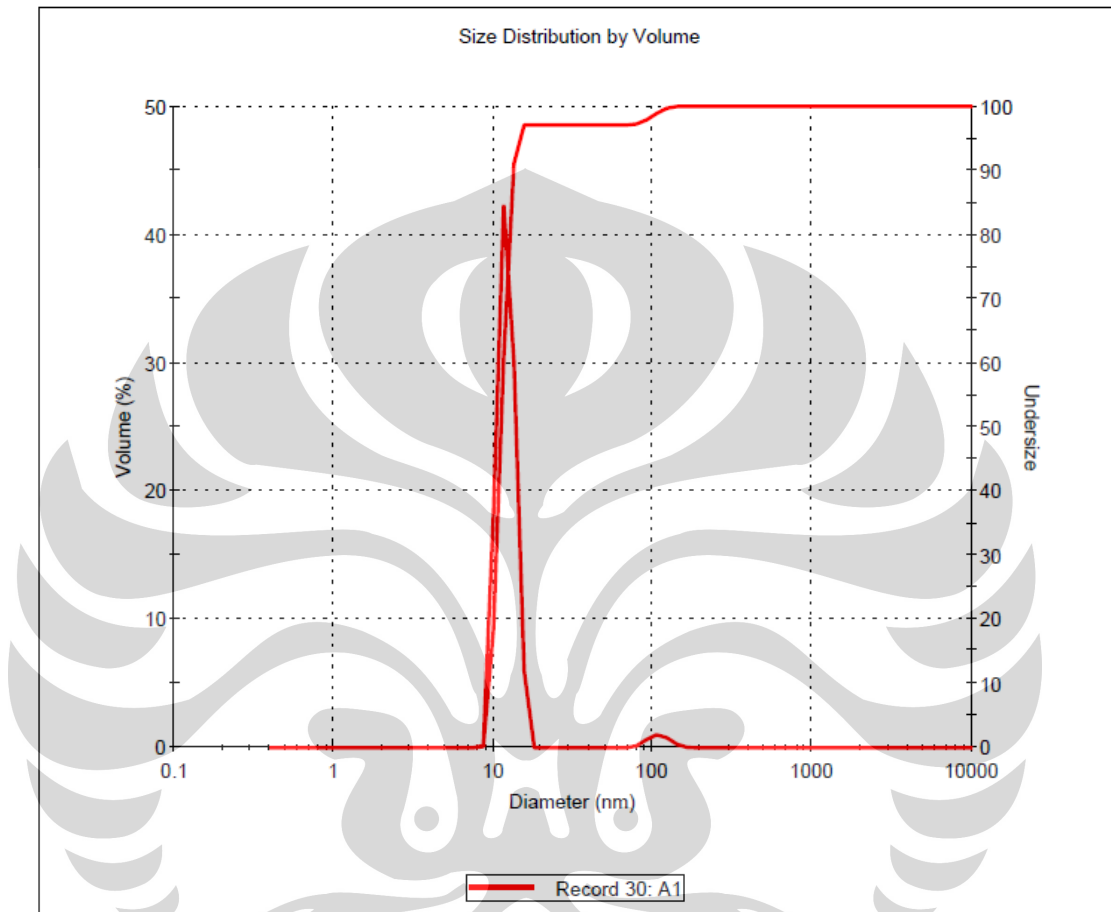
Gambar 4.10. Spektrum uv-vis serapan maksimum nanopartikel perak

Nanopartikel Ag memiliki absorbansi plasmon permukaan yang terletak dalam daerah visible. Karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi uv-visible ini cukup efektif khususnya dalam karakterisasi material semikonduktor dan partikel logam karena setiap material tersebut memiliki serapan yang khas untuk setiap material yang berbeda sehingga dapat digunakan untuk identifikasi spektrum serapan nanopartikel logam. Selain itu, spektroskopi uv-visible ini juga dapat memberikan informasi mengenai agregasi partikel serta informasi tentang permukaan yaitu mengenai adanya kehadiran adsorbat.

#### 4.5.2.2. Karakterisasi *Particle Size Analyser* (PSA)

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, karakterisasi PSA ini digunakan untuk mengidentifikasi ukuran nanopartikel perak yang terbentuk. Gambar 4.11 merupakan data PSA dari hasil sintesis nanopartikel perak pada temperatur 25° C. Ukuran rata-rata partikel dari nanopartikel Ag sangat dipengaruhi oleh potensial reduksi zat

pereduksinya. Semakin kuat sifat pereduksinya maka ukuran partikel yang terbentuk akan semakin kecil.



Gambar 4.11. Hasil karakterisasi PSA nanopartikel perak

Pengukuran PSA di atas dilakukan dengan menggunakan dispersan berupa air dengan nilai indeks polidispersitas sebesar 0,204. Dari hasil karakterisasi PSA di atas terlihat muncul 2 puncak, yaitu puncak pertama menunjukkan bahwa diameter nanopartikel perak yang terbentuk adalah 12,21 nm dari 97% volume dengan panjang 1,512 nm. Puncak yang kedua menunjukkan diameter nanopartikel perak yang terbentuk adalah 109,8 nm dari 2% volume dengan panjang 17,5 nm.

Dari hasil tersebut, muncul dua puncak diduga disebabkan karena terdapat sebagian kecil dari nanopartikel perak yang teragregasi sehingga distribusi partikel kurang merata. Agregat tersebut nilainya hanya 2% volume sehingga nilai ini dapat diabaikan karena nilai ukuran partikel pada 97% volume lebih mendominasi dan dapat disimpulkan bahwa ukuran nanopartikel Ag yang terbentuk adalah 12,21 nm. Nilai ini berada pada skala ukuran nanopartikel dimana material yang dikategorikan sebagai nanopartikel memiliki skala ukuran 1-100 nm sehingga dapat dikatakan bahwa nanopartikel perak yang terbentuk memang memiliki ukuran dalam dimensi nanometer. Data dari karakterisasi ukuran nanopartikel perak hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Hasil karakterisasi PSA nanopartikel perak

Kemunculan peak	Diameter (nm)	% volume	Panjang (nm)
Peak 1	12,21	97	1,512
Peak 2	109,8	2	17,5

#### 4.5.3. Kestabilan nanopartikel perak

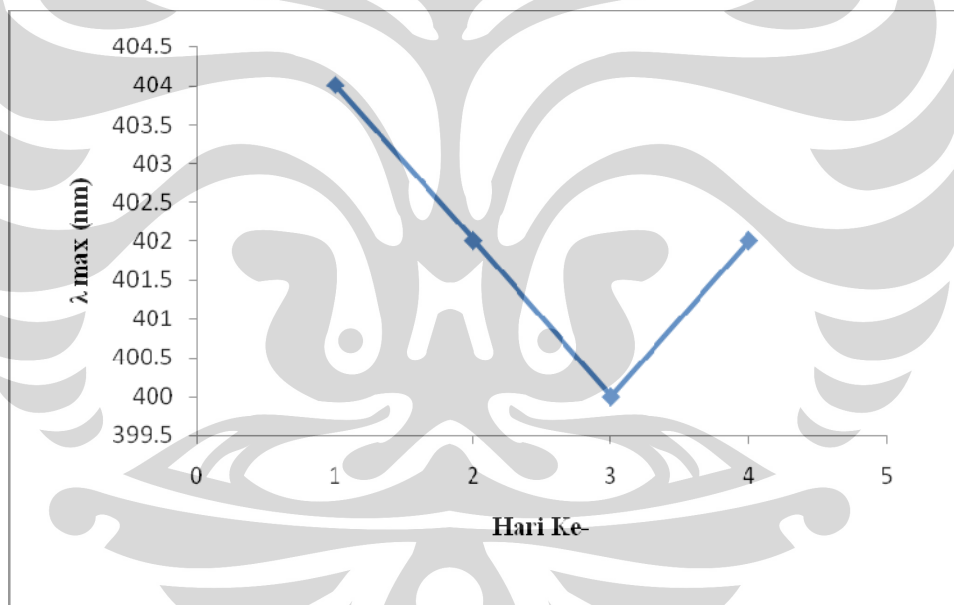
Kestabilan dari nanopartikel yang terbentuk perlu diselidiki karena hal ini penting untuk mengetahui seberapa lama nanopartikel tersebut berada dalam kondisi maksimal untuk digunakan dalam reaksi kimia. Berdasarkan penelitian sebelumnya dikatakan bahwa nanopartikel harus selalu digunakan dalam keadaan *fresh*. Maksudnya adalah bahwa setelah disintesis, nanopartikel perak yang terbentuk harus langsung digunakan atau dengan kata lain nanopartikel perak ini tidak boleh terlalu lama disimpan. Oleh karena itulah dalam penelitian ini dilakukan pengecekan terhadap kestabilan nanopartikel yang terbentuk.

Pengecekan kestabilan dari nanopartikel perak hasil sintesis ini dilakukan dengan melakukan pengecekan spektrum absorbansi dari nanopartikel tersebut secara kontinu selama empat hari berturut-turut dengan menggunakan spektrofotometer uv-

visible, kemudian diamati absorbansi dan panjang gelombang dari nanopartikel perak tersebut. Tabel 4.6, Gambar 4.12 dan 4.13 merupakan hasil pengamatan dari kestabilan nanopartikel perak hasil sintesis.

Tabel 4.6. Data kestabilan nanopartikel perak

Hari ke-	$\lambda$ max (nm)	Absorbansi
1	404	0,705
2	402	0,743
3	400	0,629
4	402	0,671

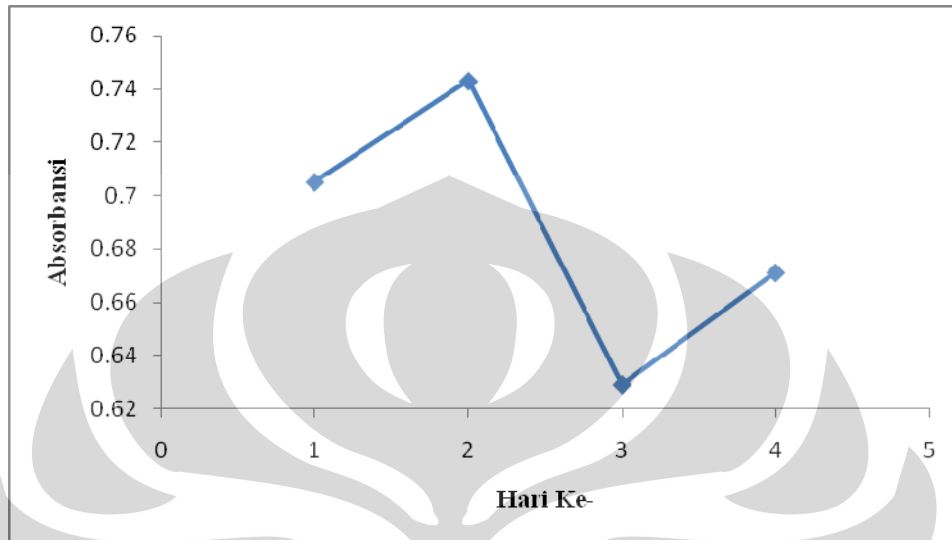


Gambar 4.12. Grafik pergeseran panjang gelombang nanopartikel Ag

Dari Gambar 4.12 di atas, terlihat bahwa terjadi perubahan/ pergeseran panjang gelombang maksimum dari nanopartikel perak setiap harinya. Pergeseran panjang gelombang ini tidak terlalu signifikan dan hal ini menunjukkan bahwa  $\text{NaBH}_4$  di sini selain berperan sebagai zat pereduksi juga berperan sebagai zat



penstabil yang berperan dalam mencegah pertumbuhan tidak terkontrol dari partikel serta mencegah adanya agregasi dari partikel.



Gambar 4.13. Grafik perubahan absorbansi nanopartikel Ag

Selain terjadi pergeseran panjang gelombang, Gambar 4.13 menunjukkan terjadinya perubahan absorbansi pada serapan maksimum nanopartikel perak setiap harinya. Berdasarkan pengamatan kestabilan nanopartikel Ag ini, terlihat bahwa terjadi perubahan kestabilan nanopartikel seiring lamanya hari atau dengan kata lain terjadi penurunan kestabilan nanopartikel setiap harinya. Hal ini terbukti dengan adanya pergeseran panjang gelombang maksimum serta adanya perubahan absorbansi dari nanopartikel perak tersebut setiap harinya. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa penggunaan nanopartikel perak harus selalu dalam keadaan *fresh* atau setelah sintesis harus langsung digunakan karena terjadi penurunan kestabilan setiap harinya pada nanopartikel tersebut yang kemungkinan dapat mempengaruhi aktivitas katalitiknya.

#### 4.6. Aplikasi

Pada bagian aplikasi ini akan dibahas mengenai penggunaan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS sebagai medium reaksi untuk penentuan kadar arsen melalui reaksi

reduksi metilen biru serta penambahan nanopartikel perak sebagai katalis dalam reaksi tersebut. Sebagai perbandingan, akan dilakukan tiga variasi perlakuan yaitu:

1. Perlakuan tanpa admisel (hanya larutan *methylene blue* saja)
2. Perlakuan dengan menggunakan admisel
3. Perlakuan dengan menggunakan admisel dan nanopartikel perak

Seperti kebanyakan unsur logam lain, analisis unsur arsen selama ini umumnya menggunakan instrumentasi spektroskopi serapan atom (AAS). Pengukuran dalam spektroskopi serapan atom (AAS) berdasarkan radiasi yang diserap oleh atom yang tidak tereksitasi dalam bentuk uap. Secara umum, untuk pengukuran AAS sampel harus dilarutkan (dilakukan proses destruksi) yang bertujuan untuk membuat unsur logam menjadi ion logam yang bebas. Terdapat dua cara destruksi yaitu:

- Destruksi basah: sampel ditambahkan asam-asam oksidator seperti  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat,  $\text{HNO}_3$  pekat,  $\text{HCl}$  pekat,  $\text{HClO}_4$  pekat atau  $\text{H}_2\text{O}_2$  jika perlu dibantu dengan pemanasan.
- Destruksi kering: sampel langsung dipanaskan untuk diabukan di dalam furnace atau menggunakan api bunsen.

Selanjutnya dalam pengukuran dilakukan atomisasi sampel karena atom yang dapat mengabsorpsi cahaya adalah atom-atom yang berada dalam keadaan bebas (tidak bergabung dengan atom lain menjadi suatu molekul). Arsen merupakan unsur yang khusus sehingga proses atomisasinya berbeda dengan cara yang telah lazim. Atomisasi arsen dilakukan dengan cara mereduksi larutannya menggunakan KI dan  $\text{SnCl}_2$  sehingga terbentuk  $\text{As}^{3+}$ . Kemudian ke dalam larutan ini ditambahkan dengan asam dan serbuk Zn. Reaksi dari campuran asam dan seng menghasilkan gas  $\text{H}_2$  yang selanjutnya bereaksi dengan arsen menjadi arsen hidrida ( $\text{AsH}_3$ ). Arsen hidrida merupakan senyawa yang mudah menguap dan dapat dibakar di dalam nyala argon-hidrogen sehingga menghasilkan atom-atom arsen.

Pengukuran dengan spektroskopi serapan atom memiliki beberapa kelemahan sebagai berikut:

- Instrumentasi yang relatif mahal.
- Proses preparasi sampel yang tidak sederhana.
- Membutuhkan sumber sinar yang kurang universal sehingga menjadi kurang ekonomis. Artinya setiap melakukan analisis untuk logam tertentu, maka lampu yang digunakan harus disesuaikan. Sebagai contoh, misalkan pada analisis arsen, maka lampu yang digunakan juga harus lampu arsen.

Oleh karena beberapa kelemahan-kelemahan di atas, pada penelitian ini diusulkan suatu metode alternatif yang dapat digunakan untuk menganalisis kadar arsen dengan memanfaatkan penggunaan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS sebagai medium reaksi serta penggunaan nanopartikel perak sebagai katalis melalui reaksi reduksi metilen biru dimana adanya pemudaran warna metilen biru ini akan sebanding dengan konsentrasi arsen yang terdeteksi. Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer uv-visible dan DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

Limit deteksi untuk pengukuran kadar arsen dengan metode AAS secara umum adalah 1 ppm atau apabila dikonversi dalam satuan molaritas adalah sebesar  $1,33 \times 10^{-5}$  M. Limit deteksi AAS ini akan dijadikan acuan dalam pengukuran dengan sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS. Konsentrasi *methylene blue* yang akan digunakan dalam reaksi reduksi dengan arsine ( $\text{AsH}_3$ ) adalah  $1 \times 10^{-5}$  M sesuai dengan besar limit deteksi AAS. Diharapkan metode penentuan arsen dengan sistem admisel ini dapat mendeteksi unsur arsen untuk konsentrasi di bawah limit deteksi AAS.

#### 4.6.1. Perlakuan tanpa admisel

Untuk perlakuan tanpa admisel ini, hanya digunakan larutan *methylene blue* saja untuk direduksi dengan arsine. Sebagai sumber arsen digunakan senyawa  $\text{NaAsO}_2$  (natrium arsenit). Senyawa arsine ( $\text{AsH}_3$ ) diperoleh dari reaksi antara natrium arsenit dengan natrium borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ). Tujuan pengubahan natrium

arsenit menjadi bentuk arsine/ $\text{AsH}_3$  adalah agar sifat pereduksinya semakin kuat karena nilai potensial reduksinya menjadi semakin negatif ( $E^\circ \text{As}/\text{AsH}_3 = -1,37 \text{ V}$ ) bila dibandingkan dengan potensial reduksi arsenit ( $E^\circ \text{AsO}_2^-/\text{As} = -0,68 \text{ V}$ ) sehingga diharapkan jumlah *methylene blue* ( $E^\circ \text{MB}_{\text{ox}}/\text{MB}_{\text{red}} = -0,18 \text{ V}$ ) yang tereduksi menjadi optimal. Semakin negatif potensial reduksi dari zat reduktor (dalam hal ini  $\text{AsH}_3$ ), maka akan semakin kuat sifat pereduksinya.

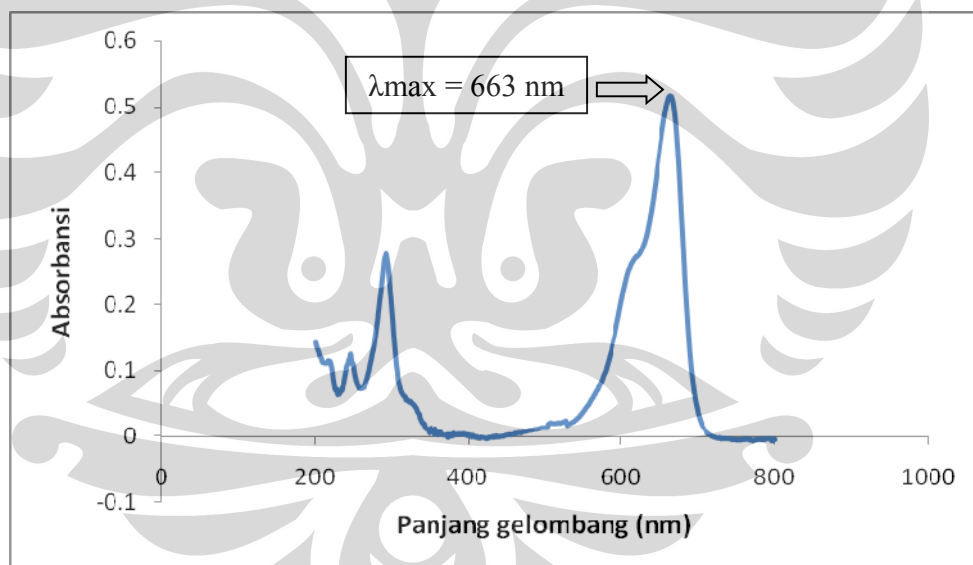
Konsentrasi natrium arsenit yang digunakan ada 3 variasi konsentrasi yaitu  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  (di atas limit deteksi AAS),  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  (limit deteksi AAS) dan  $1 \times 10^{-6}$  (di bawah limit deteksi AAS). Diharapkan sistem ini masih dapat mendeteksi konsentrasi arsen di bawah limit deteksi untuk AAS. Konsentrasi  $\text{NaBH}_4$  yang digunakan untuk membentuk senyawa arsine dibuat sebanding dengan konsentrasi  $\text{NaBH}_4$  yang digunakan (perbandingan konsentrasi dan volume 1:1) dengan asumsi seluruh  $\text{NaBH}_4$  tepat bereaksi dengan  $\text{NaAsO}_2$  membentuk  $\text{AsH}_3$ . Hal ini dilakukan agar tidak terdapat  $\text{NaBH}_4$  sisa di dalam larutan.  $\text{NaBH}_4$  merupakan suatu reduktor kuat, apabila terdapat  $\text{NaBH}_4$  sisa di dalam larutan dikhawatirkan dapat terjadi kemungkinan reaksi reduksi *methylene blue* oleh  $\text{NaBH}_4$  bukan oleh arsine. Jika dilihat dari harga potensial reduksinya, nilai  $E^\circ \text{MB}_{\text{ox}}/\text{MB}_{\text{red}} = -0,18 \text{ V}$ ;  $E^\circ \text{NaBH}_4 = -1,33 \text{ V}$  dan  $E^\circ \text{As}/\text{AsH}_3 = -1,37 \text{ V}$  sehingga sangat mungkin untuk  $\text{NaBH}_4$  mereduksi *methylene blue* di dalam larutan. Nilai dari potensial sel ( $E_{\text{sel}}$ ) dari reaksi reduksi *methylene blue* oleh arsine adalah sebesar 1,19 Volt.

$$\begin{aligned} E_{\text{sel}} &= E^\circ_{\text{reduksi}} - E^\circ_{\text{oksidasi}} \\ &= -0,18 \text{ Volt} - (-1,37 \text{ Volt}) \\ &= 1,19 \text{ Volt} \end{aligned}$$

Urutan penambahan reagen dalam reaksi ini adalah sebagai berikut: pertama-tama *methylene blue* terlebih dahulu di tempatkan di dalam tabung reaksi kemudian ditambahkan  $\text{NaAsO}_2$  dan terakhir  $\text{NaBH}_4$  sehingga tepat terbentuk arsine setelah larutan MB telah siap direduksi.

Untuk waktu reaksi dikondisikan sama untuk semua perlakuan (tanpa admisel, dengan admisel, serta dengan admisel dan nanopartikel Ag) yaitu selama 5 menit kemudian diukur absorbansinya (untuk sistem cairan) dan diukur DRS (untuk sistem padatan/admisel) pada panjang gelombang maksimum serapan *methylene blue*.

Untuk perlakuan tanpa admisel ini, sebelum dilakukan pengukuran absorbansi sampel dilakukan pengecekan terlebih dahulu terhadap panjang gelombang maksimum *methylene blue*. Panjang gelombang maksimum inilah yang nantinya akan digunakan sebagai acuan untuk penentuan absorbansi sampel serta absorbansi deret kalibrasi larutan standar *methylene blue*. Untuk penentuan panjang gelombang maksimum *methylene blue* digunakan larutan *methylene blue*  $1 \times 10^{-5}$  M. Gambar 4.14 merupakan hasil pengukuran spektrum serapan panjang gelombang maksimum dari larutan *methylene blue*.



Gambar 4.14. Spektrum uv-vis panjang gelombang maksimum *methylene blue*

Selanjutnya pengukuran absorbansi untuk larutan kalibrasi *methylene blue* dan sampel dilakukan pada panjang gelombang 663 nm.

#### 4.6.1.1. Pembuatan kurva kalibrasi larutan standar *methylene blue*

Untuk kurva kalibrasi dibuat variasi konsentrasi larutan *methylene blue* yaitu  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M,  $1 \times 10^{-7}$  M,  $1 \times 10^{-8}$  M dan  $1 \times 10^{-9}$  M. Kemudian diukur absorbansi larutan tersebut pada panjang gelombang 663 nm. Data kalibrasi larutan standar *methylene blue* dapat dilihat pada Lampiran 14.

Tujuan pembuatan kurva kalibrasi *methylene blue* ini adalah untuk mendapatkan persamaan least-square yang digunakan untuk menentukan besarnya konsentrasi *methylene blue* sisa (yang tidak tereduksi) dari sampel tanpa admisel.

#### 4.6.1.2. Sampel tanpa admisel

Untuk perlakuan sampel tanpa admisel, sistem berada dalam bentuk cairan sehingga dilakukan pengukuran absorbansi dari metilen biru sisa. Data absorbansi sampel tanpa admisel dapat dilihat pada Lampiran 15. Konsentrasi metilen biru awal  $1 \times 10^{-5}$  M. Dari kurva kalibrasi larutan metilen biru dapat dihitung besarnya konsentrasi metilen biru sisa dan dapat diketahui jumlah metilen biru yang tereduksi seperti terlihat pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7. Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel tanpa admisel

Konsentrasi NaAsO <sub>2</sub> (M)	Konsetrasi MB Sisa (M)	Jumlah MB tereduksi (M)
$1 \times 10^{-6}$	$4,31 \times 10^{-6}$	$5,69 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-5}$	$4,45 \times 10^{-6}$	$5,55 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-4}$	$4,01 \times 10^{-6}$	$5,99 \times 10^{-6}$

Dari data di atas, terlihat bahwa dengan adanya variasi konsentrasi NaAsO<sub>2</sub> tidak terlalu mempengaruhi jumlah *methylene blue* yang tereduksi pada sampel tanpa admisel sehingga sulit untuk menentukan limit deteksi dari sistem admisel ini karena jumlah *methylene blue* yang tereduksi pada variasi NaAsO<sub>2</sub> tidak berbeda secara

signifikan. Hal ini terjadi karena pada reaksi reduksi *methylene blue* dengan arsine dalam medium air memiliki nilai energi aktivasi yang tinggi yang menyebabkan reaktan tersolvasi sehingga tidak terjadi kontak antara keduanya. Hal inilah yang menyebabkan tidak teramatinya nilai konsentrasi arsen minimum yang signifikan yang masih dapat dideteksi dalam sistem ini.

#### 4.6.2. Perlakuan dengan menggunakan admisel

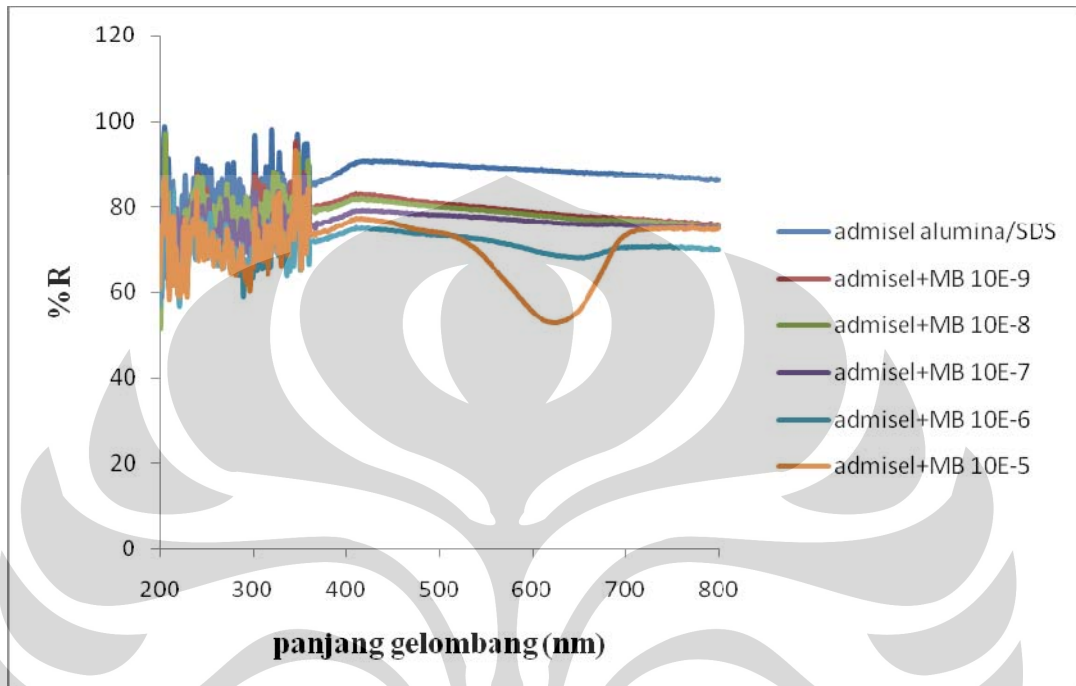
Untuk perlakuan dengan admisel, dilakukan penambahan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS sebagai medium reaksi (nanoreaktor) untuk reduksi *methylene blue* dengan arsine. Pada sistem ini, *methylene blue* akan berinteraksi dengan admisel  $\gamma$ -alumina/SDS yang berupa padatan sehingga dilakukan pengukuran dengan DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*), kemudian akan diamati pengaruh penggunaan admisel sebagai medium reaksi ini terhadap jumlah metilen biru yang tereduksi. Sebelum dilakukan pengukuran dengan sampel, dibuat terlebih dahulu kalibrasi DRS admisel dengan berbagai variasi konsentrasi *methylene blue*.

##### 4.6.2.1. Pembuatan kalibrasi DRS admisel-*methylene blue*

Pada pembuatan kurva kalibrasi DRS ini, dilakukan pengukuran DRS dari admisel  $\gamma$ -alumina/SDS yang ditambahkan dengan *methylene blue* dengan berbagai variasi konsentrasi yaitu  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-6}$  M,  $1 \times 10^{-7}$  M,  $1 \times 10^{-8}$  M dan  $1 \times 10^{-9}$  M sebagai deret standar admisel. Pemanasan dan pengadukan pada suhu  $35^{\circ}$  C dilakukan dengan tujuan untuk memudahkan kontak antara admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dengan *methylene blue* karena tanpa adanya pemanasan, antara *methylene blue* dan admisel agak sulit untuk bercampur. Kurva kalibrasi DRS admisel-*methylene blue* dapat dilihat pada Gambar 4.15.

Tujuan pembuatan kurva kalibrasi DRS admisel ini adalah untuk mendapatkan persamaan *least-square* (setelah dikonversi ke dalam persamaan Kubelka-Munk) yang selanjutnya digunakan untuk menentukan jumlah *methylene*

*blue* sisa (yang tidak tereduksi) pada sampel yang menggunakan admisel dengan atau tanpa penambahan nanopartikel perak.



Gambar 4.15. Kalibrasi DRS admisel

Untuk kalibrasi DRS ini, spektrum reflektan diamati untuk panjang gelombang 200-800 nm. Dari kurva DRS tersebut terlihat bahwa semakin kecil konsentrasi MB yang ditambahkan maka nilai reflektan yang diamati akan semakin besar dan sebaliknya semakin besar konsentrasi MB yang ditambahkan, nilai reflektannya akan semakin kecil karena akan semakin banyak yang terserap.

Untuk mendapatkan persamaan *least square* dari kurva standar ini, maka digunakan nilai reflektan untuk berbagai konsentrasi MB tersebut pada panjang gelombang 663 nm (panjang gelombang maksimum serapan *methylene blue*). Kemudian dilakukan konversi menjadi nilai intensitas reflektan relatif ( $f$ ) menggunakan persamaan Kubelka-Munk sebagai berikut:



$$f = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{A \times C}{s}$$

dimana: R = reflektan

k = koefisien absorpsi molar

s = koefisien *scattering*

A = absorbansi

C = konsentrasi

Dari persamaan Kubelka-Munk tersebut, diperoleh hasil perhitungan nilai f. Selanjutnya dibuat plot grafik antara nilai f (sebagai sumbu y) terhadap konsentrasi (sebagai sumbu x) seperti terlampir pada Lampiran 16.

#### 4.6.2.2. Sampel dengan admisel

Untuk sampel dengan admisel, diperoleh data DRS seperti tercantum pada Lampiran 17. Perlakuan yang dilakukan sama dengan aplikasi pada sampel tanpa admisel, hanya saja pada sistem ini ditambahkan dengan 0,1 gram admisel  $\gamma$ -alumina/SDS.

Dari data kalibrasi DRS admisel, diperoleh persamaan *least square* sebagai:

$$y = 0,0401x + 0.0337$$

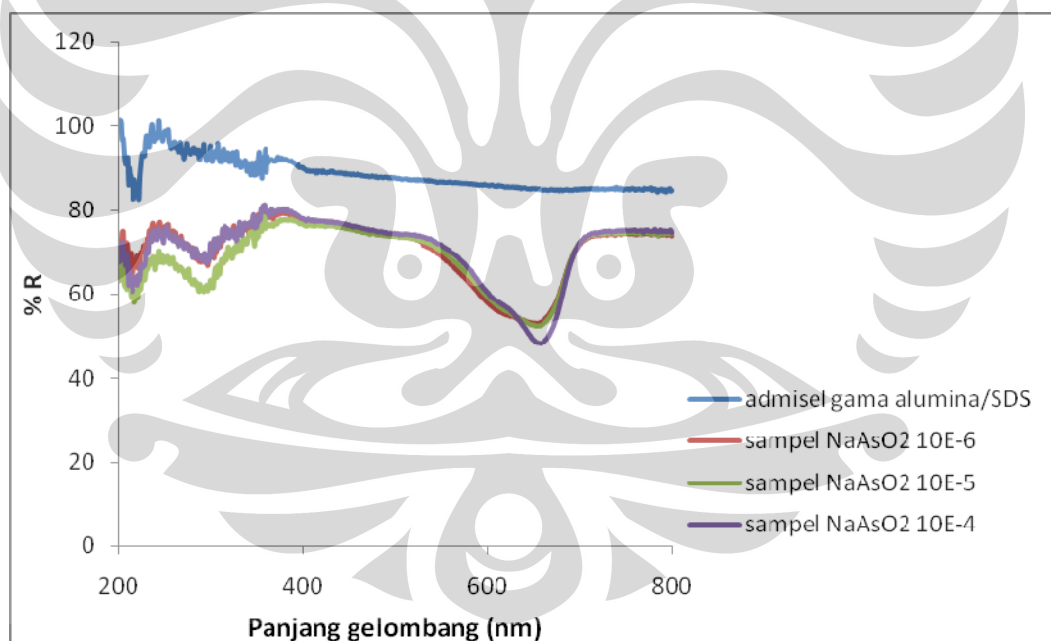
Dari persamaan tersebut, dapat diperoleh konsentrasi MB sisa (yang tidak tereduksi) pada admisel.

Tabel 4.8. Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel dengan admisel

Konsentrasi NaAsO <sub>2</sub> (M)	Konsentrasi MB Sisa (M)	Jumlah MB tereduksi (M)
1x10 <sup>-6</sup>	4,03x10 <sup>-6</sup>	5,97x10 <sup>-6</sup>

$1 \times 10^{-5}$	$4,23 \times 10^{-6}$	$5,77 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-4}$	$5,75 \times 10^{-6}$	$4,25 \times 10^{-6}$

Admixel  $\gamma$ -alumina/SDS disini berfungsi sebagai medium reaksi yang akan memudahkan kontak antara reaktan metilen biru dengan reduktor arsine sehingga reaksi reduksi yang terjadi menjadi lebih efektif. Muatan positif dari metilen biru akan berikatan dengan muatan negatif dari surfaktan SDS pada admixel melalui interaksi elektrostatik. Adanya kehadiran admixel memiliki beberapa fungsi antara lain menurunkan perbedaan energi antara keadaan inisial dan keadaan transisi melalui alternatif jalur reaksi lain serta meningkatkan kontak antar reaktan sehingga reaksi yang terjadi menjadi lebih maksimal dibandingkan tanpa adanya admixel. Gambar 4.16 merupakan spektrum DRS dengan menggunakan admixel.



Gambar 4.16. Spektrum DRS sampel dengan admixel

Dari spektrum DRS di atas, terlihat nilai reflektan yang paling besar adalah pada saat konsentrasi  $\text{NaAsO}_2$   $1 \times 10^{-6}$  M. Artinya pada konsentrasi  $\text{NaAsO}_2$   $10^{-6}$  M ini

konsentrasi sisa metilen biru dalam sistem semakin kecil atau dengan kata lain metilen biru yang tereduksi semakin banyak.

Dari hasil ini terlihat bahwa semakin besar konsentrasi  $\text{NaAsO}_2$  yang digunakan belum tentu menyebabkan konsentrasi metilen biru yang tereduksi semakin banyak. Terlihat bahwa hasil reduksi metilen biru optimum terjadi pada saat konsentrasi  $\text{NaAsO}_2$  sebesar  $1 \times 10^{-6}$  M. Hal ini kemungkinan terjadi akibat adanya pengaruh stoikiometri reaktan di dalam reaksi. Pada penelitian ini belum dilakukan variasi volume pada  $\text{NaAsO}_2$ , hal ini juga kemungkinan mempengaruhi jumlah mol dari  $\text{NaAsO}_2$  yang terkonversi menjadi arsine untuk mereduksi metilen biru. Konsentrasi dan volume  $\text{NaAsO}_2$  yang digunakan dibuat sebanding dengan konsentrasi dan volume  $\text{NaBH}_4$  (1:1) dengan asumsi agar seluruh  $\text{NaAsO}_2$  yang digunakan terkonversi sempurna menjadi arsine dan tidak terdapat  $\text{NaBH}_4$  sisa di dalam larutan untuk menghindari terjadinya reduksi metilen biru oleh  $\text{NaBH}_4$  dan bukan oleh arsine. Hal lain yang dapat disimpulkan adalah bahwa sistem admisel ini ternyata dapat mendeteksi konsentrasi arsen yang lebih rendah daripada metode AAS yang selama ini digunakan yaitu di bawah konsentrasi  $1 \times 10^{-5}$  M.

#### 4.6.3. Perlakuan dengan admisel dan nanopartikel perak

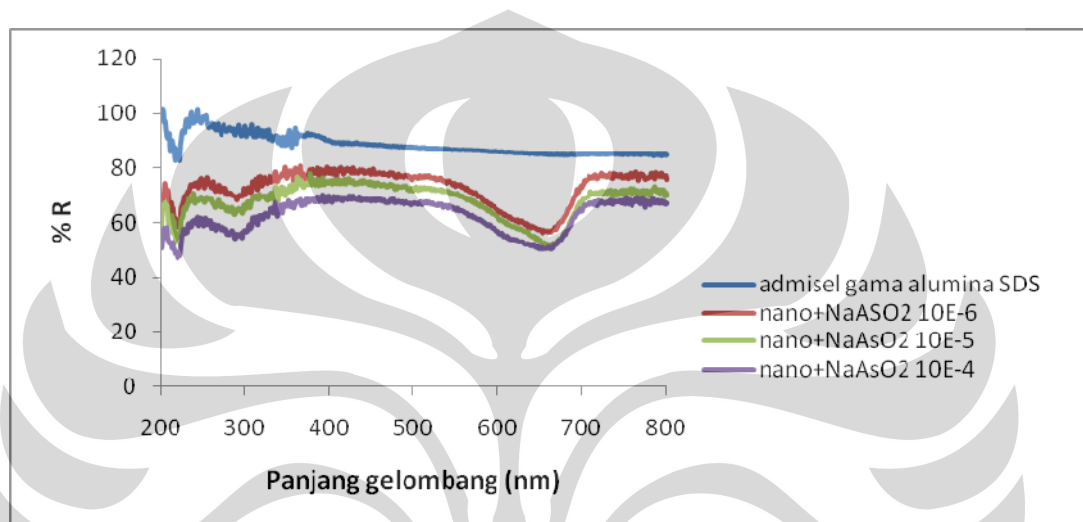
Untuk perlakuan dengan admisel dan nanopartikel perak ini, semua kondisi reaksi dibuat sama dengan perlakuan sampel dengan dan tanpa admisel yang meliputi konsentrasi reaktan, volume, dan waktu reaksi, hanya saja dilakukan penambahan nanopartikel perak dengan konsentrasi  $10^{-2}$  M. Data DRS sampel dengan menggunakan admisel dan nanopartikel perak dapat dilihat pada Lampiran 18.

Tabel 4.9. Data jumlah metilen biru yang tereduksi dari sampel dengan admisel dan nanopartikel perak

Konsentrasi $\text{NaAsO}_2$ (M)	Konsentrasi MB Sisa (M)	Jumlah MB tereduksi (M)
$1 \times 10^{-6}$	$3,39 \times 10^{-6}$	$6,61 \times 10^{-6}$

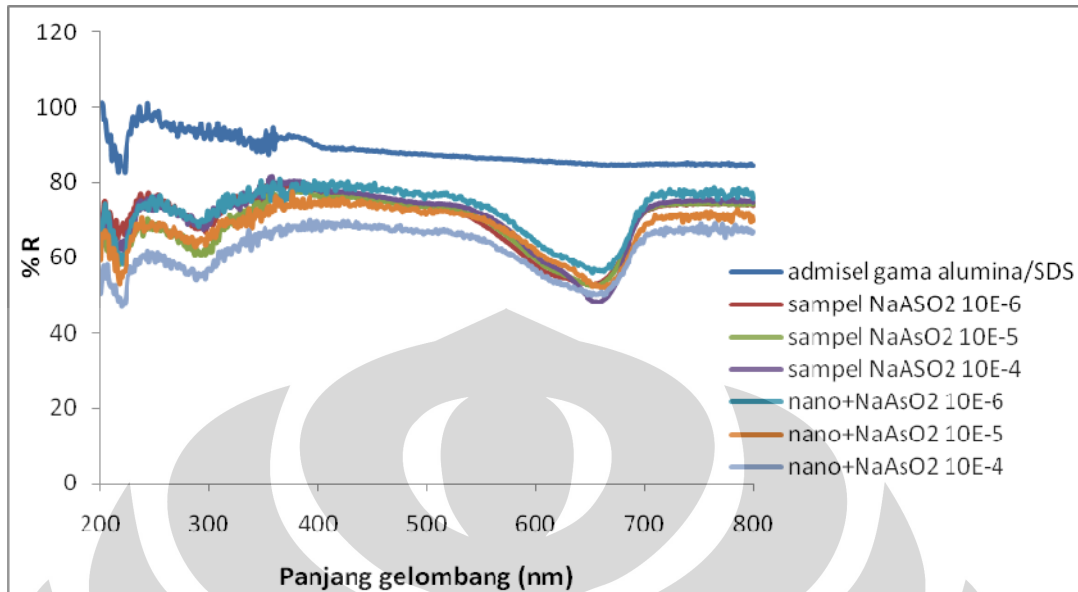
$1 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-6}$	$5,37 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-4}$	$5,37 \times 10^{-6}$	$4,63 \times 10^{-6}$

Untuk spektrum DRS sampel dengan admisel dan nanopartikel perak dapat dilihat pada Gambar 4.17.



Gambar 4.17. Spektrum DRS sampel dengan admisel dan nanopartikel perak

Perbandingan spektra DRS antara sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nanopartikel perak terlihat pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18. Perbandingan spektrum DRS sampel admisel dengan dan tanpa nanopartikel perak

Dari spektrum DRS di atas terlihat bahwa dengan adanya penambahan nanopartikel perak menyebabkan nilai reflektan yang teramati menjadi semakin besar dibandingkan dengan sampel admisel tanpa penambahan nanopartikel perak. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah metilen biru yang tereduksi menjadi semakin banyak dengan kehadiran nanopartikel perak.

Nanopartikel perak disini berfungsi sebagai katalis yang dapat meningkatkan aktivitas reduksi metilen biru oleh arsine. Pada reaksi reduksi metilen biru disini, arsine berperan sebagai donor elektron, sedangkan metilen biru sebagai akseptor elektron. Adanya nanopartikel perak berperan dalam membantu transfer elektron antara metilen biru dengan arsine. Nanopartikel memiliki luas permukaan yang besar, sehingga kehadirannya dalam sistem reaksi dapat membantu menjembatani perpindahan elektron antara metilen biru dengan arsine sehingga reaksi reduksi yang terjadi menjadi lebih optimal. Hal ini terbukti dengan adanya penambahan nanopartikel perak menyebabkan jumlah metilen biru yang tereduksi menjadi

semakin banyak sehingga pada spektrum DRS menunjukkan nilai reflektan yang semakin besar.

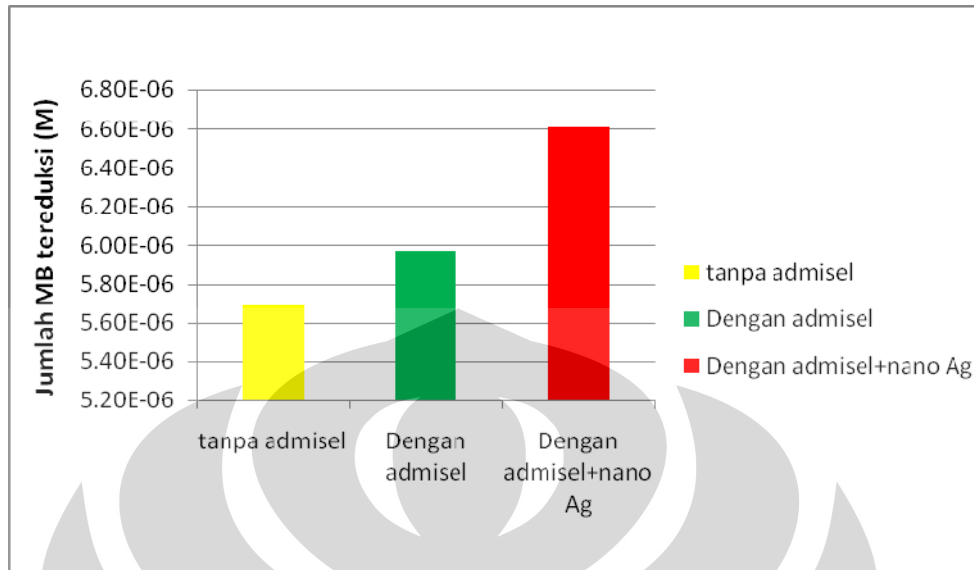
Nilai optimum pada jumlah metilen biru tereduksi yang diperoleh pada sampel admisel dan nanopartikel perak ini sama dengan sistem admisel tanpa penambahan nanopartikel perak yaitu pada konsentrasi  $\text{NaAsO}_2$   $1 \times 10^{-6}$  M. Hanya saja terdapat perbedaan pada kuantitas metilen biru yang tereduksi dimana jumlah metilen biru yang tereduksi menjadi semakin banyak dengan adanya penambahan nanopartikel perak.

#### 4.6.4. Perbandingan hasil reduksi MB antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nanopartikel perak

Berikutnya akan dibandingkan jumlah MB yang tereduksi antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nanopartikel perak. Dari hasil penelitian di atas, sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ini masih dapat mendeteksi konsentrasi arsen minimum hingga  $1 \times 10^{-6}$  M sehingga konsentrasi ini yang akan dijadikan sebagai acuan untuk membandingkan hasil MB yang tereduksi antara ketiga perlakuan sampel.

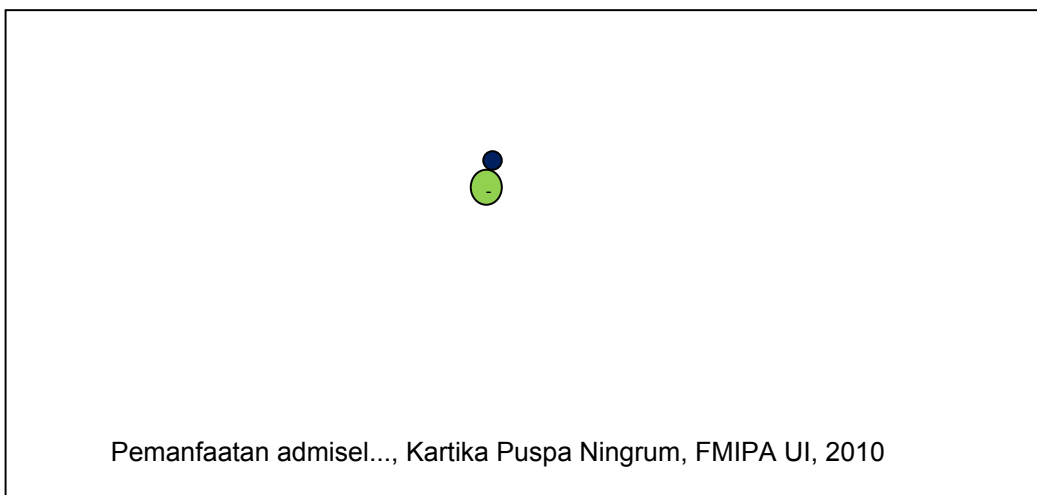
Tabel 4.10. Perbandingan jumlah MB yang tereduksi antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nanopartikel perak

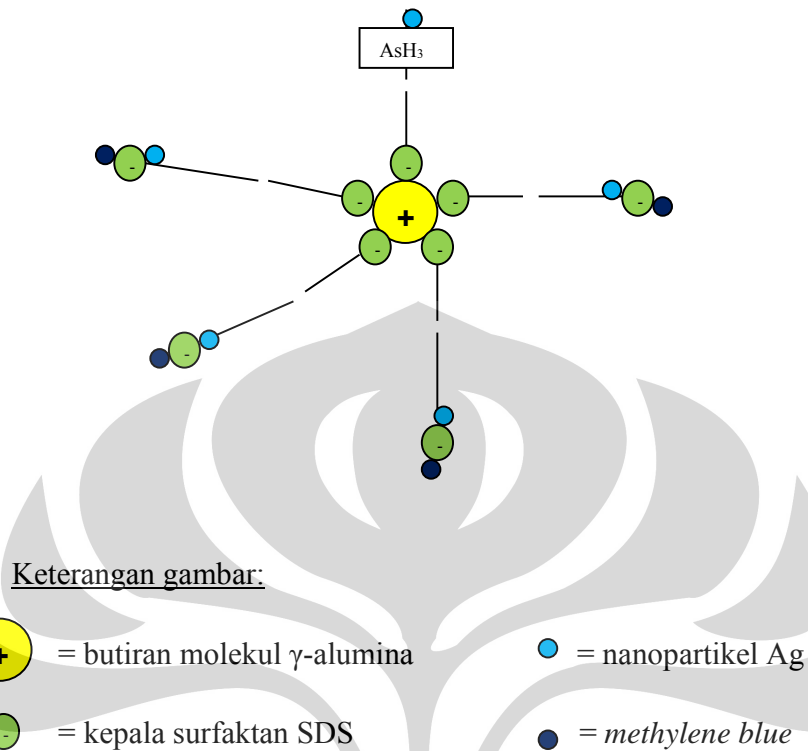
Konsentrasi $\text{NaAsO}_2$ (M)	Jumlah MB yang tereduksi (M)		
	Tanpa admisel	Dengan admisel	Dengan admisel+nano Ag
$1 \times 10^{-6}$	$5,69 \times 10^{-6}$	$5,97 \times 10^{-6}$	$6,61 \times 10^{-6}$



Gambar 4.19. Perbandingan jumlah MB tereduksi antara sampel tanpa admisel, sampel dengan admisel serta sampel dengan admisel dan nano Ag

Dari data pada Tabel 4.10 serta Gambar 4.19, terlihat bahwa jumlah metilen biru yang tereduksi pada sampel dengan admisel lebih banyak dibandingkan dengan sampel tanpa admisel walaupun perbedaannya kurang signifikan. Hal ini kemungkinan dikarenakan oleh kurangnya kontak antara arsine yang teradsorubilisasi pada bagian palisade dari admisel dengan metilen biru yang terikat pada bagian kepala admisel  $\gamma$ -alumina/SDS. Pada penelitian ini belum ditentukan secara pasti mengenai lokasi adsolubilisasi arsine pada admisel. Oleh karena itulah, disarankan untuk penelitian berikutnya agar menentukan koefisien partisi untuk memastikan lokasi adsolubilisasi arsine. Dari hasil ini, diketahui bahwa adanya admisel  $\gamma$ -alumina/SDS berperan sebagai medium reaksi yang berperan untuk memudahkan kontak antara reaktan serta mencegah adanya efek solvasi reaktan oleh air. Ilustrasi mengenai adsolubilisasi reaktan pada admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dapat dilihat pada Gambar 4.20 (ilustrasi ini untuk setiap 1 molekul  $\gamma$ -alumina).





Gambar 4.20. Ilustrasi adsolubilisasi MB-arsine dalam admisel  $\gamma$ -alumina/SDS

Pada sistem ini, diperkirakan bahwa *methylene blue* sebagai zat warna kationik akan terikat pada bagian kepala dari surfaktan anionik SDS pada admisel melalui interaksi elektrostatik. Arsine yang bersifat polar akan teradsolubilisasi di bagian palisade, sedangkan nanopartikel Ag yang berfungsi untuk menjembatani proses transfer elektron antara *methylene blue* dengan arsine akan teradsolubilisasi pada bagian antara palisade dengan bagian kepala dari surfaktan SDS.

Selanjutnya, untuk sampel dengan admisel dan nanopartikel Ag menunjukkan peningkatan jumlah metilen biru yang tereduksi dibandingkan dengan sampel dengan admisel saja serta sampel tanpa admisel. Hal ini menunjukkan bahwa kehadiran nanopartikel perak dalam sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS ini berperan sebagai katalis yang akan membantu mempercepat jalannya reaksi reduksi *methylene blue* oleh



arsine sehingga jumlah *methylene blue* yang tereduksi jumlahnya menjadi semakin banyak.



### 5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Surfaktan *Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)* dapat teradsorpsi pada permukaan  $\gamma$ -alumina membentuk lapisan bilayer (admisel) pada konsentrasi optimum 7000  $\mu\text{M}$  dan pH optimum 3.
2. Admisel  $\gamma$ -alumina/SDS dapat diaplikasikan untuk analisis penentuan kadar arsen berdasarkan reaksi reduksi metilen biru.

3. Konsentrasi arsen minimum yang masih dapat dideteksi dengan sistem admisel adalah  $1 \times 10^{-6}$  M.
4. Surfaktan SDS dan metilen biru berikatan melalui interaksi elektrostatik antara muatan negatif dari surfaktan dengan muatan positif dari metilen biru.
5. Adanya penambahan nanopartikel perak dalam sistem admisel dapat mengkatalisis reaksi reduksi metilen biru dengan jalan membantu proses perpindahan elektron pada reaksi reduksi metilen biru.

## 5.2. Saran

1. Melakukan variasi volume terhadap senyawa arsenik yang digunakan agar dapat diketahui dengan pasti kondisi optimum untuk penentuan kadar arsen.
2. Melakukan studi kinetika reaksi penentuan kadar arsen dengan sistem admisel  $\gamma$ -alumina/SDS untuk tujuan kuantitatif.
3. Menentukan koefisien partisi untuk memastikan lokasi adsolubilisasi arsine.
4. Memperkecil rentang konsentrasi metilen biru dalam pembuatan kurva kalibrasi larutan standar metilen biru.
5. Menggunakan  $\text{AsO}_2^-$  untuk mereduksi metilen biru (tanpa diubah menjadi arsine), mengingat arsine merupakan senyawaan arsen yang sangat toksik dan memiliki wujud gas sehingga dapat diminimalisasi efek toksik dari arsine.

## DAFTAR REFERENSI

- A. Hussam, M. Alauddin, A. H. Khan, S. B. Rasul & A. K. M. Munir. 1999. Evaluation of Arsine Generation in Arsenic Field kit. *Environ. Sci. Technol* (33): 3686-3688.
- Ampira Charoensaeng, David A. Sabatini, Sutha Khaodhiar. 2008. Styrene Solubilization and Adsolubilization on an Aluminum Oxide Surface Using Linker Molecules and Extended Surfactants. *Journal Surfactant and Detergent* (11): 61-71.
- Aparna S. Gawade, A.K. Vanjara & M.R. Sawant. 2004. Removal of herbicide from water with sodium chloride using surfactant treated alumina for wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 41: 65-71.
- Asok Adak, Manas Bandyopadhyay & Anjali Pal. 2005. Adsolubilization of Organic Compounds in Surfactant-Modified Alumina. *Journal of Surface Science and Technology*, vol.21.
- Augustine, R.L. 1996. *Heterogeneous catalyst for the synthetic chemist*. Marcel Bekker, Inc, New York.
- Boonyarach Kitiyanan, John H. O'Haver, Jeffrey H. Harwell & Somchai Osuwan. 1996. Absolubilization of Styrene and Isoprene in Cetyltrimethylammonium Bromide Admicelle on Precipitated Silica. *Langmuir* (12): 2162-2168.
- E. Jurado, M. Fernandez-Serrano, J. Nunez-Olea, G. Luzon & M. Lechuga. 2006. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere* (65): 278-285.
- Francisco Merino, Soledad Rubio & Dolores Perez-Bendito. 2004. Evaluation and Optimization of an On-line Admicelle-Based Extraction-Liquid Chromatography

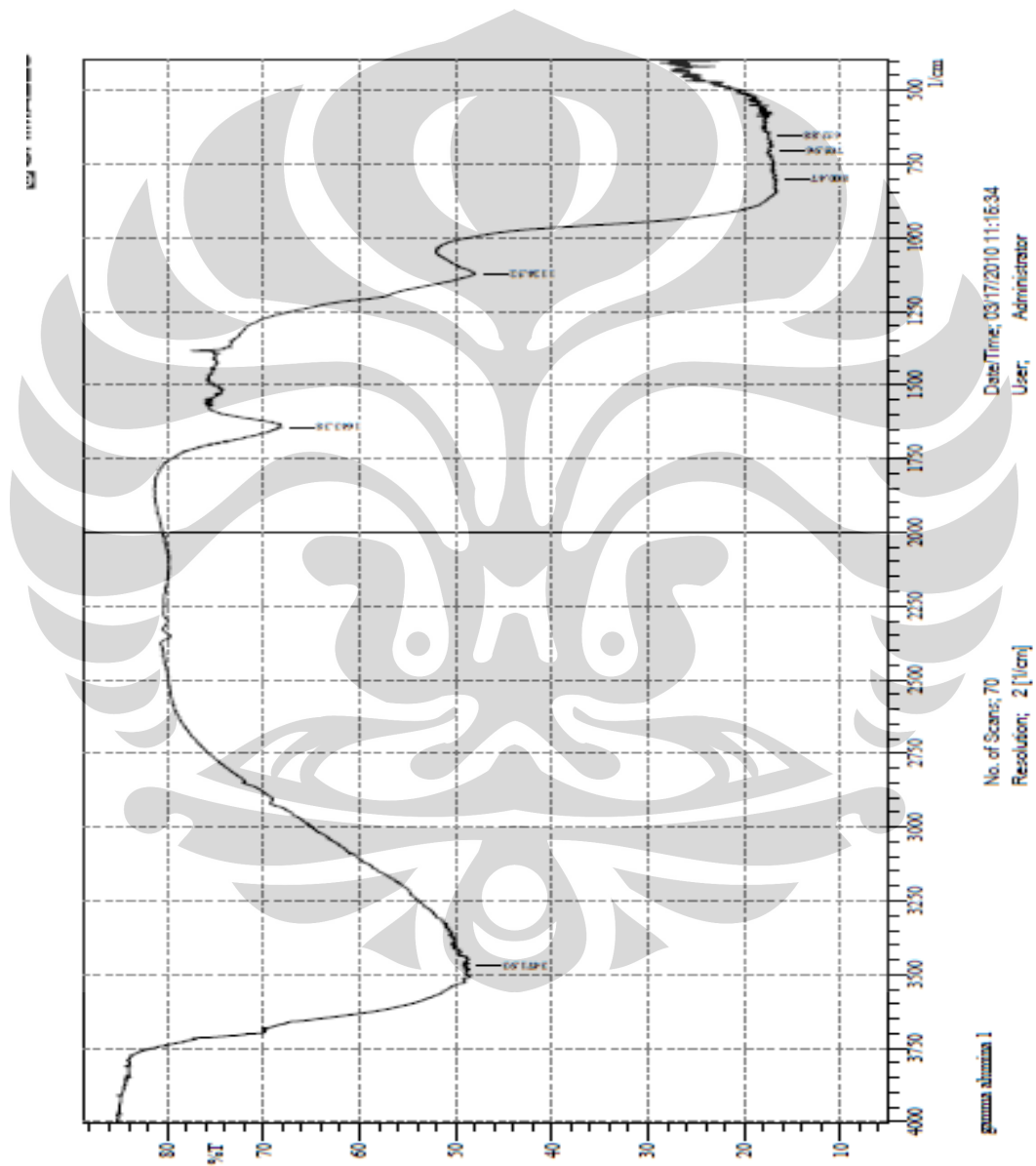
- Approach for the Analysis of Ionic Organic Compounds. *Analytical Chemistry* (76): 3878-3886.
- Jasper Dickson and John O'Haver. 2002. Adsolubilization of Naphtalene and  $\alpha$ -Naphthol in  $C_n$ TAB Admicelles. *Langmuir* (18): 9171-9176.
- Joon Woo Park & Hesson Chung. 1986. Aggregation and Dissolution of Cationic Dyes with an Anionic Surfactant. *Bull. Korean Chem. Soc*, vol.7.
- Joong S. Noh & James A. Schwarz. 1989. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science* vol.130.
- Kaushik Mallick, Suresh Jewrajka, Narayan Pradhan & Tarasankar Pal. 2001. Micelle-catalysed redox reaction. *Journal of Current Science*, vol.80.
- King, R.B. 1994. *Encyclopedia of inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Kustiawan, Denny. 2005. Studi Adsorpsi Ion  $Cd^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada Permukaan Admisel Alumina-Natrium Dodesil Sulfat. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
- Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg & R. Rhodes Trussell. 2005. *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.
- Linden, C.J. & F.G. Franter. 2000. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, vol 2 & 3. Academic Press, London.
- Marc A. Anderson, Walter Zeltner & Eunkyoo Lee. 2001. Removal of As (III) and As (V) in Contaminated Groundwater with Thin-film Microporous Oxide Adsorbents.

- Masaaki koga, Yasushi Yamamichi, Yasuyo Nomoto, Maki Irie, Toshifumi Tanimura and Tetsutaro Yoshinaga. 1999. Rapid Determination of Anionic Surfactants by Improved Spectrophotometric method Using Methylene Blue. *Analytical Sciences* vol.15.
- Meyers, Drew. 1999. *Surfaces, interfaces and colloids: Principles and applications, Second edition*. John Willey & Sons, Inc, New York.
- Pramitasari, Nuriana. 2005. Studi Interaksi Metilen Biru dengan Sodium Dodesil Sulfat dalam Sistem Misel dan pada Permukaan Cair/gas. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
- Rosen, M.J. 1978. *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, Inc, New York: 304 hlm.
- S.G. Weber. 1996. *Comprehensive Analytical Chemistry: Surfactants in Analytical Chemistry Applications of Organized Amphiphilic Media*. Wilson&Wilson.
- Shriver & Atkins. 1990. *Inorganic Chemistry*. Fourth edition.
- Sihombing, Riwandi. 2005. *Diktat Kimia Lingkungan: Penuntun Praktikum Analisa Air*. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Skoog & Leary. 1992. *Principles of instrumental analysis*, fourth edition. Saunders publisher.
- S. Mustafa, B. Dilara, Z. Neelofer, A. Naeem & S. Tasleem. 1998. Temperature Effect on the Surface Charge Properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Colloid and Interface Science* (204): 284-293.
- Sujit Kumar Ghosh, Subrata Kundu, Madhuri Mandal & Tarasankar Pal. 2002. Silver and Gold Nanocluster Catalyzed Reduction of Methylene Blue by Arsine in a Micellar Medium. *Langmuir* (18): 8756-8760.

- Suseno, Haryo. 2005. Adsolubilisasi Benzena pada Permukaan  $\gamma$ -alumina yang Dimodifikasi Surfaktan Sodium Dodesyl Sulfate. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
- Tarasankar Pal, Swati De, Nikhil R. Jana, Narayan Pradhan, Rampada Mandal & Anjali Pal. 1998. Organized Media as Redox Catalysts. *Langmuir* (14): 4724-4730.
- Tohru Saitoh, Yasuaki Nakayama, & Masataka Hiraide. 2002. Concentration of chlorophenols in water with sodium dodecylsulfate- $\gamma$ -alumina admicelles for high-performance liquid chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* (972): 205-209.
- Utari, Tresye. 1994. *Pembuatan adsorben alumina dari kaolin*. Karya utama sarjana magister kimia Departemen Kimia FMIPA UI.
- Van Thoor, T.J.W. 1971. *Materials and technology*. Longman-de Bussy, Amsterdam.
- Widajanti Wibowo, Sunardi, Indra Yulia. 2007. Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-propanol Menggunakan Katalis dan Pendukung Katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 2(2-3), 2007, 56-61.
- Yulizar, Yoki, Dr. 2004. *Hand Out Kuliah Kimia Nanopartikel Logam*. Departemen Kimia FMIPA UI.
- Zuckerman, J.J. 1993. *Inorganic reactions and methods, reaction catalyzed by inorganic compounds*. VCH Publishers, USA.
- Arsine. <http://en.wikipedia.org/wiki/arsine>. 13 Januari 2010. 15.00 WIB.
- Methylene Blue, [http://en.wikipedia.org/wiki/methylene\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/methylene_blue). 11 Januari 2010. 10.30 WIB.
- Sodium Lauryl Sulfate. <http://en.wikipedia.org/wiki/arsine>. 13 Januari 2010. 15.25 WIB.

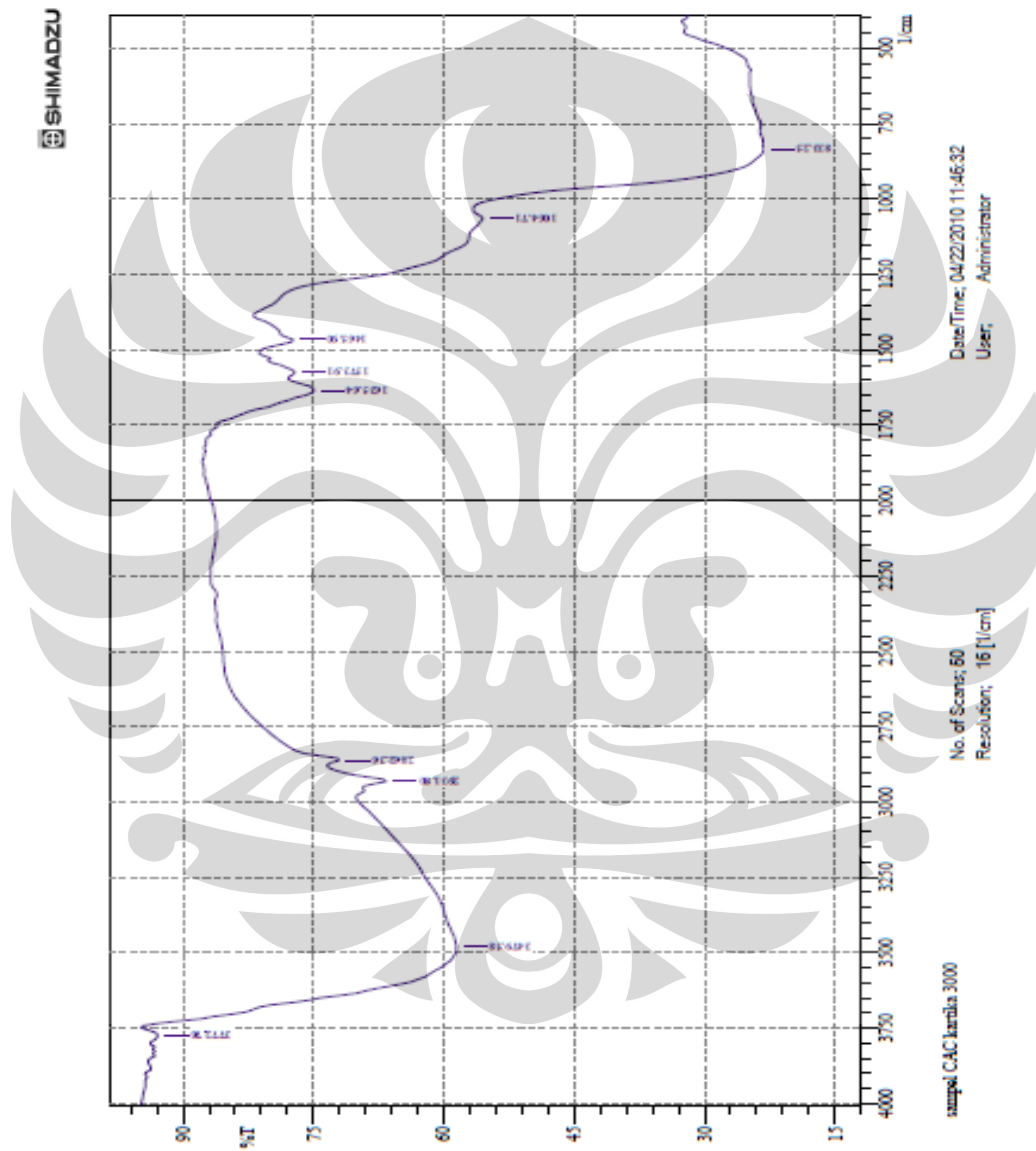
## Lampiran 1

### Spektrum FT-IR $\gamma$ -alumina



## Lampiran 2

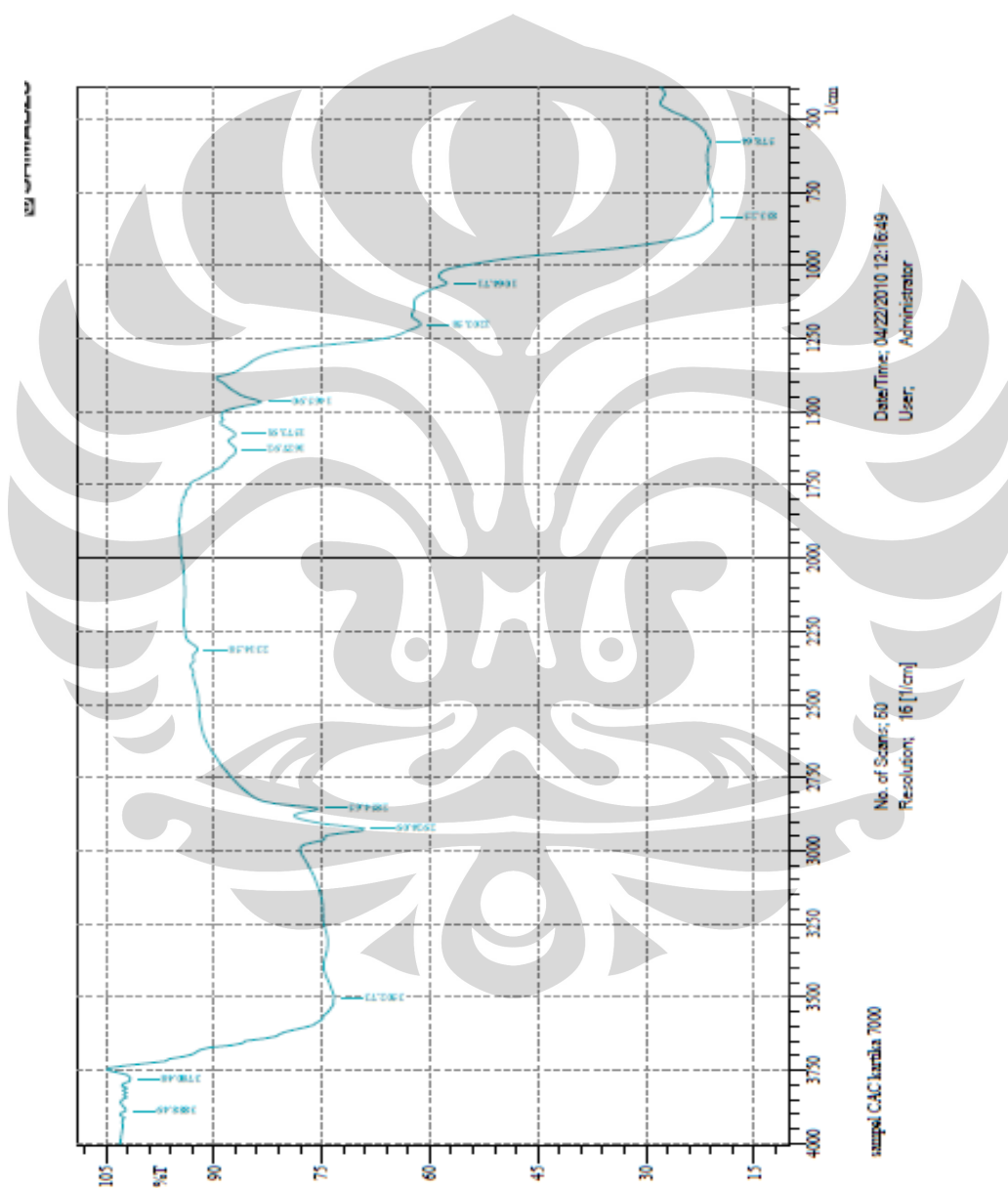
### Spektrum FT-IR Hemimisel





### Lampiran 3

#### Spektrum FT-IR admisel



## Lampiran 4

### Karakterisasi BET $\gamma$ - alumina

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and I  
for NOVA instruments  
©1994-2003, Quantachrome Instruments  
version 2.1

**Quantachrome**  
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

\*\*\* This report was generated by an unaudited system \*\*\*

#### Analysis

Operator: Sukardi-Lemigas  
Sample ID: AL2O3  
Sample Desc: Powder  
Sample weight: 0.0663 g  
Outgas Time: 4.0 hrs  
Analysis Time: 464.9 min  
Bath Temp: 273.0 K

Date: 2010/06/01

Filename: C:\QCdata\physisorb\E-AL2O3- ok.qps

#### Report

Operator: Sukardi-Lemigas

Date: 6/2/2010

Comment: 9 mm Long Standard sample cell with filler rod.

Sample Volume: 0.0170 cc

Sample Density: 3.9000 cc/g

Outgas Temp: 110.0 C

Analysis gas: Nitrogen

End of run: 2010/06/01 15:17:31 Instrument: Nova Station A

Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Equil time: 90/90 sec (ads/des)

#### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters

<u>Adsorbate</u>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.5400 $\mu$ m	Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350 K	
	Molecular Wt.: 28.013 g/mol	Cross Section: 16.200 $\text{\AA}^2/\text{mol}$	Liquid Density: 0.808 g/cc

#### Multi-Point BET

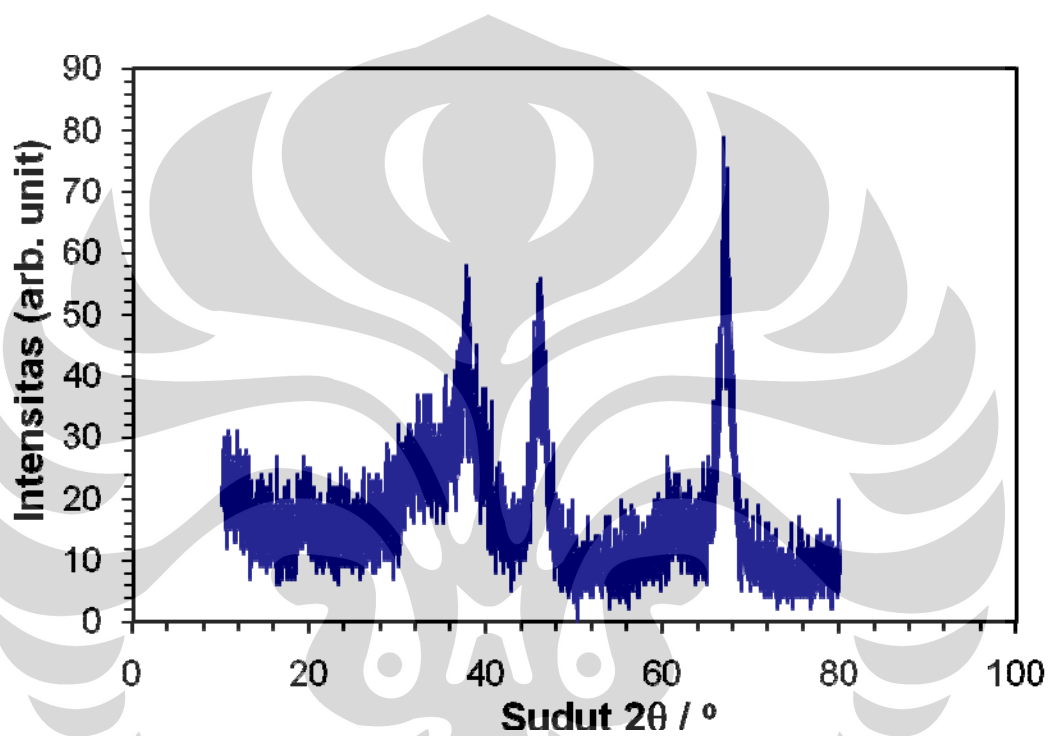
Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [ W((Po/P) - 1) ] [cc/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [ W((Po/P) - 1) ] [cc/g]
1.75121e-01	34.4283	4.9338e+00	2.25400e-01 37.0009
2.00275e-01	35.7273	5.6084e+00	2.50457e-01 38.2840
			6.2924e+00
			6.9834e+00

#### BET summary

Slope = 27.208  
Intercept = 1.642e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999980  
C constant = 166.7  
Surface Area = 127.23 m<sup>2</sup>/g

## Lampiran 5

### Hasil Analisis XRD $\gamma$ -alumina dari $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ teknis

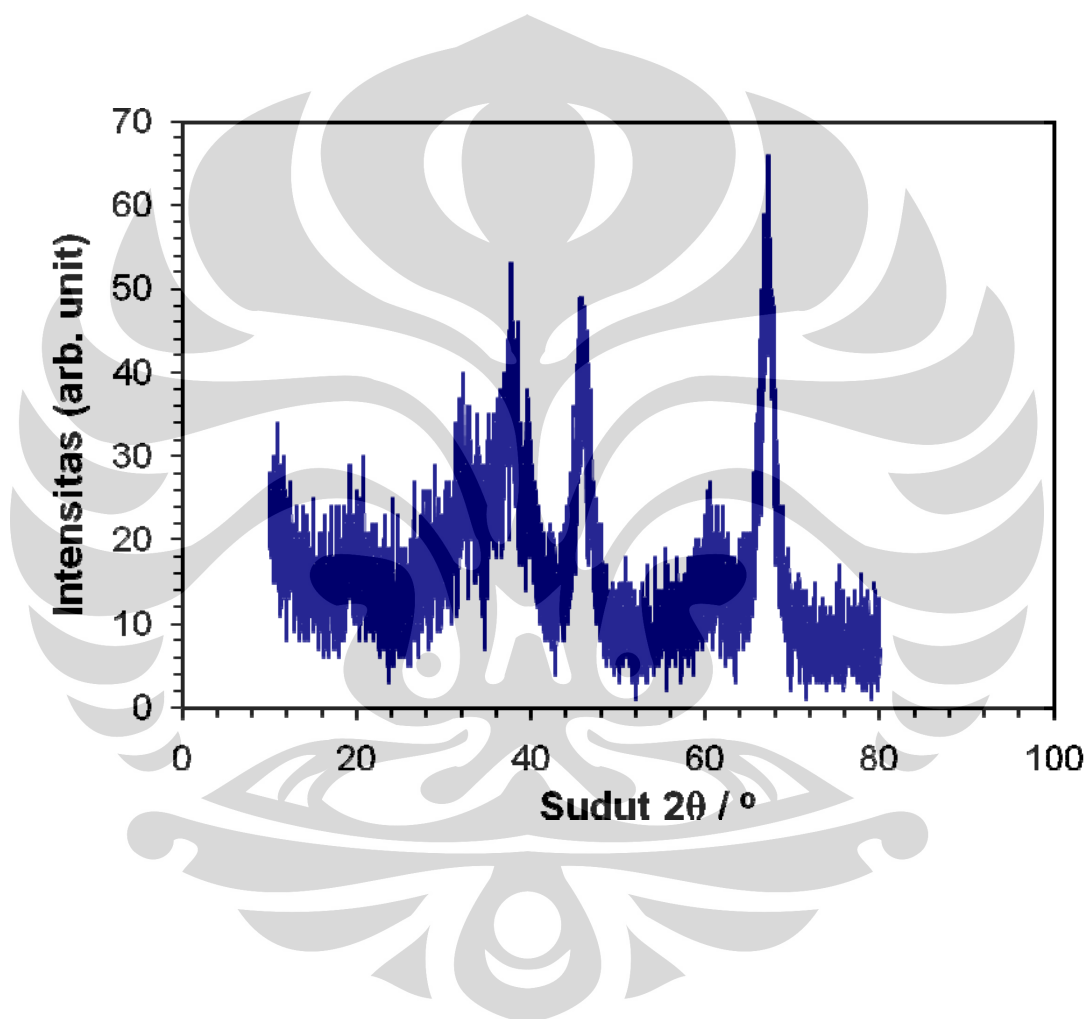


No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	19.6982	1.2595	9.21	12	4.50698	7.41	14.82
2	32.5584	1.5744	20.9	15	2.75022	13.46	26.91
3	37.479	0.6298	19.92	14	2.39968	32.07	64.14
4	46.1136	1.1021	41.57	8	1.96847	38.24	76.46
5	60.5762	2.519	23.16	7	1.52858	9.32	18.64

6	67.0851	1.1021	54.37	6	1.39522	50.01	100
---	---------	--------	-------	---	---------	-------	-----

## Lampiran 6

### Hasil Analisis XRD $\gamma$ -alumina dari $Al_2(SO_4)_3$ pro-analisis

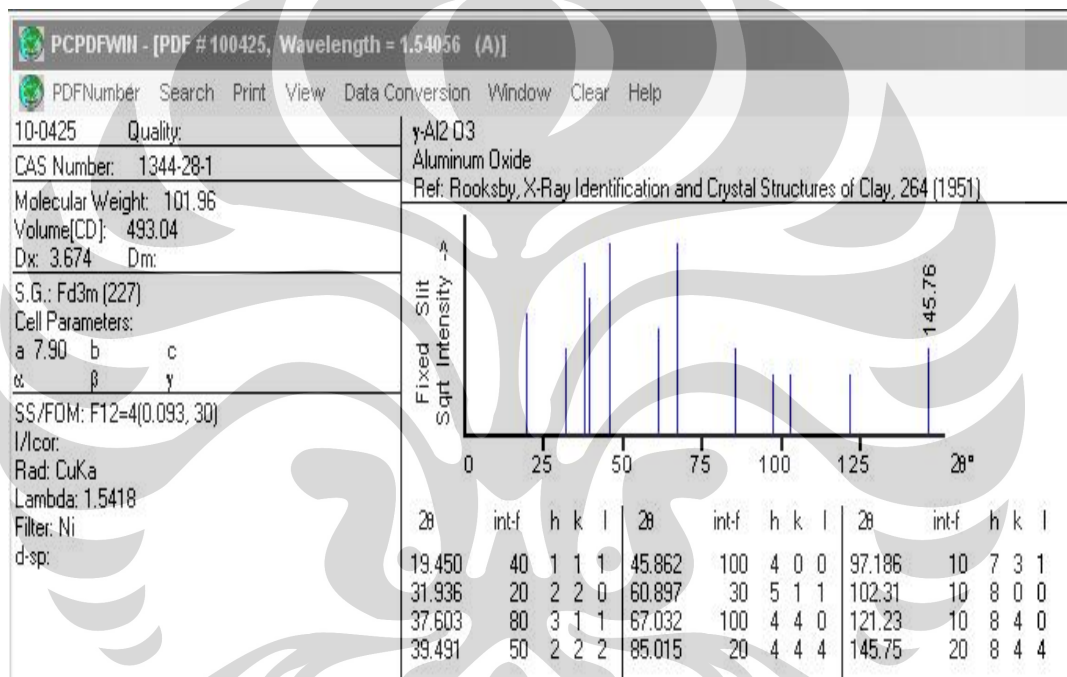


No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	19.7506	1.8893	12.16	11	4.49515	6.52	16.05
2	32.2937	1.8893	24.73	12	2.77216	13.27	32.64
3	37.8315	0.6298	17.95	13	2.37813	28.89	71.07

4	45.5985	1.1021	28.97	10	1.9895	26.65	65.55
5	60.915	1.8893	15.08	8	1.52089	8.09	19.9
6	67.3521	1.344	72.86	8	1.38919	40.66	100

### Lampiran 7

#### Difraktogram standar $\gamma$ -alumina



## Lampiran 8

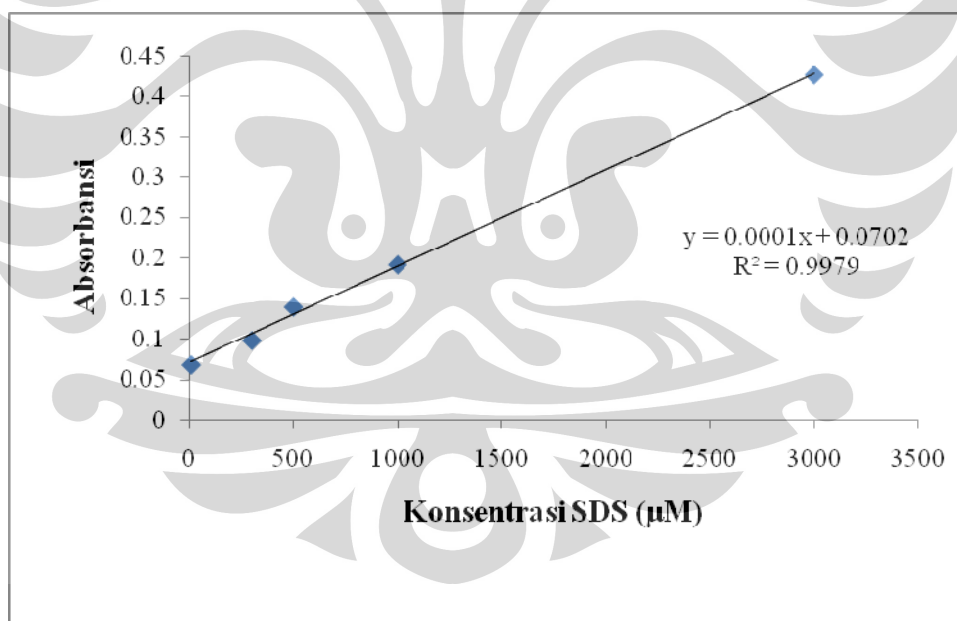
### Data perubahan pH pada penentuan PZC $\gamma$ -alumina

Penitran	Volume penambahan (mL)	Perubahan pH		
		KNO <sub>3</sub> 0,1 M	KNO <sub>3</sub> 0,01 M	KNO <sub>3</sub> 0,001 M
HNO <sub>3</sub> 0,1 M	1.2	2.91	2.85	2.88
	1	3.01	2.94	2.96
	0.8	3.14	3.04	3.05
	0.6	3.33	3.24	3.17
	0.4	3.64	3.49	3.37
	0.2	4.52	4.23	4.31
	0	6.85	6.45	6.4
KOH 0,1 M	0.2	8.18	8.21	8.18
	0.4	9.24	9.23	9.14
	0.6	9.76	9.65	9.54
	0.8	10.02	9.92	9.79
	1	10.24	10.09	9.94
	1.2	10.4	10.23	10.08

## Lampiran 9

### Data kurva kalibrasi surfaktan SDS

Konsentrasi SDS ( $\mu\text{M}$ )	Absorbansi
10	0.06834
300	0.09834
500	0.13957
1000	0.19182
3000	0.4261



## Lampiran 10

### Penentuan CAC dan CMC

Konsentrasi SDS awal ( $\mu\text{M}$ )	Absorbansi	Jumlah SDS terserap ( $\mu\text{mol/g}$ )
2000	0.25507	5.04
3000	0.22273	49.16
4000	0.22783	80.79
5000	0.13634	144.62
6000	0.06952	200.23
7000	0.06772	234.16
8000	0.133750	244.23
9000	0.06453	301.89
10000	0.04897	340.41

Contoh perhitungan:

Hasil absorbansi SDS sisa dimasukkan ke dalam persamaan kurva standar  $y = 0.0001x + 0.0702$  sebagai variabel  $y$  sehingga didapat variabel  $x$  yang merupakan konsentrasi.

Contoh: untuk absorbansi 0.25507

$$x = \frac{0.25507 - 0.0702}{0.0001} = 1848.7$$

Perhitungan konsentrasi SDS terserap:

Jumlah SDS awal ( $\mu\text{g}$ ) = konsentrasi SDS awal ( $\mu\text{M}$ ) x volume larutan (L) x Mr SDS



Jumlah SDS kesetimbangan ( $\mu\text{g}$ ) = konsentrasi SDS kesetimbangan ( $\mu\text{M}$ ) x volume larutan (L) x Mr SDS

Jumlah SDS terserap ( $\mu\text{g}/0.75 \text{ g alumina}$ ) = jumlah SDS awal ( $\mu\text{g}$ ) – jumlah SDS kesetimbangan ( $\mu\text{g}$ )

Jumlah SDS terserap ( $\mu\text{g}/\text{g alumina}$ ) = jumlah SDS terserap ( $\mu\text{g}/0.75 \text{ g alumina}$ ) :  
0.75 g

Konsentrasi SDS terserap ( $\mu\text{mol}/\text{g alumina}$ ) = jumlah SDS terserap ( $\mu\text{g}/\text{g alumina}$ ) :  
Mr SDS

Contoh: untuk konsentrasi SDS awal 2000  $\mu\text{M}$ :

$$\text{Jumlah SDS awal} = 2000 \mu\text{mol/L} \times 25 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 288.39 \text{ g/mol} \times 10^6 \mu\text{g/g} \times \frac{1 \text{ mol}}{10^6 \mu\text{mol}} = 14419.5 \mu\text{g}$$

$$\text{Jumlah SDS kesetimbangan} = 1848.7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}} \times 25 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 288.39 \text{ g/mol} \times 10^6 \mu\text{g/g} \times \frac{1 \text{ mol}}{10^6 \mu\text{mol}} = 13328.66 \mu\text{g}$$

$$\text{Jumlah SDS tererap} (\mu\text{g}/0.75 \text{ g alumina}) = (14419.5 - 13328.66) \mu\text{g} = 1090.835 \mu\text{g}$$

$$\text{Jumlah SDS terserap} (\mu\text{g}/\text{g alumina}) = \frac{1090.835 \mu\text{g}}{0.75} = 1454.447 \mu\text{g}$$

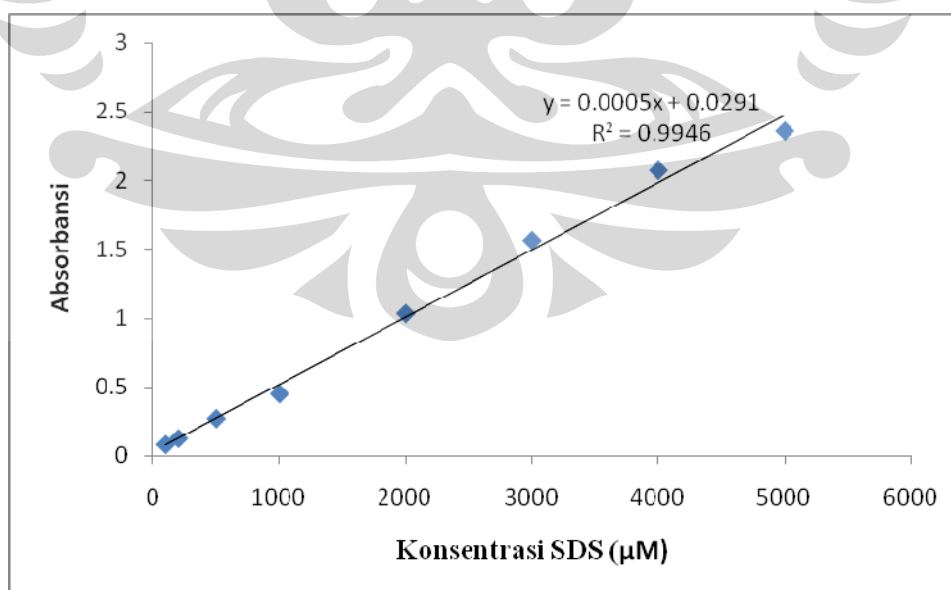
Konsentrasi SDS terserap ( $\mu\text{mol}/\text{g alumina}$ ):

$$1454.447 \mu\text{g} \times \frac{1 \text{ g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1 \text{ mol}}{288.39 \text{ g}} \times \frac{10^6 \mu\text{mol}}{1 \text{ mol}} = 5.04 \mu\text{mol/g}$$

## Lampiran 11

### Kurva kalibrasi SDS untuk penentuan pH optimum

Konsentrasi SDS ( $\mu\text{M}$ )	Absorbansi
100	0.079
200	0.123
500	0.268
1000	0.447
2000	1.031
3000	1.562
4000	2.07
5000	2.356



## Lampiran 12

### Penentuan pH optimum

Konsentrasi SDS awal = 7000  $\mu\text{M}$

pH	Absorbansi	Jumlah SDS terserap ( $\mu\text{mol/g}$ )
2	2.24762	42.716
3	1.3516	72.583
4	1.5949	64.473
5	1.5891	64.667
6	1.52895	66.672
7	1.45745	69.055

Perhitungan jumlah SDS terserap sama seperti perhitungan pada lampiran 10.

## Lampiran 13

### Penentuan desorpsi admisel

Konsentrasi SDS awal = 7000  $\mu\text{M}$

Absorbansi sampel = 0.05217

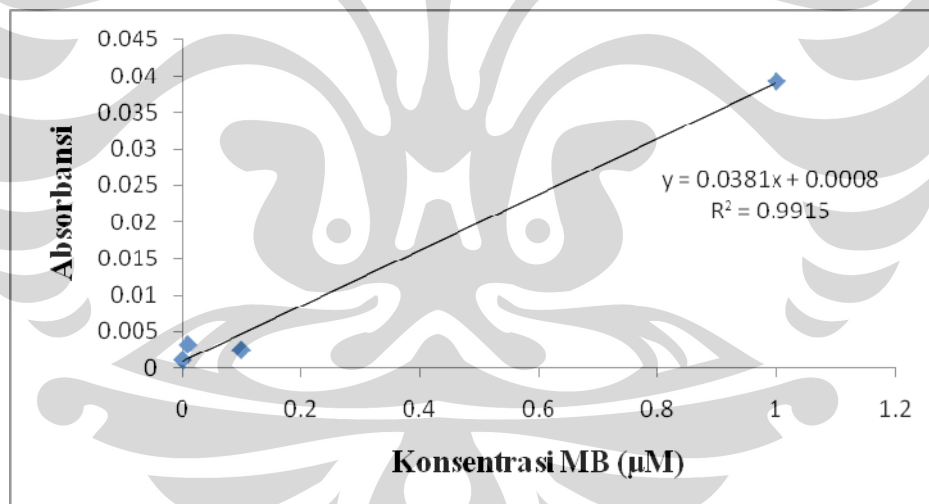
Konsentrasi SDS kesetimbangan (dari persamaan standar  $y = 0.0005x + 0.0291$ ) =  
46.14  $\mu\text{M}$

$$\% \text{ Desorpsi} = \frac{46.14 \mu\text{M}}{7000 \mu\text{M}} \times 100 \% = 0.66 \%$$

## Lampiran 14

### Data kalibrasi larutan standar *methylene blue*

Konsentrasi MB ( $\mu\text{M}$ )	Absorbansi
0.001	0.00101
0.01	0.00314
0.1	0.00241
1	0.03919



## Lampiran 15

### Data absorbansi sampel tanpa admisel

Konsentrasi $\text{NaAsO}_2$ (M)	Absorbansi MB Sisa
----------------------------------	--------------------

$1 \times 10^{-6}$	0.16504
$1 \times 10^{-5}$	0.17036
$1 \times 10^{-4}$	0.15372

## Lampiran 16

### Data kalibrasi DRS admisel-MB

Dari persamaan Kubelka Munk:

$$f = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{A \times c}{s}$$

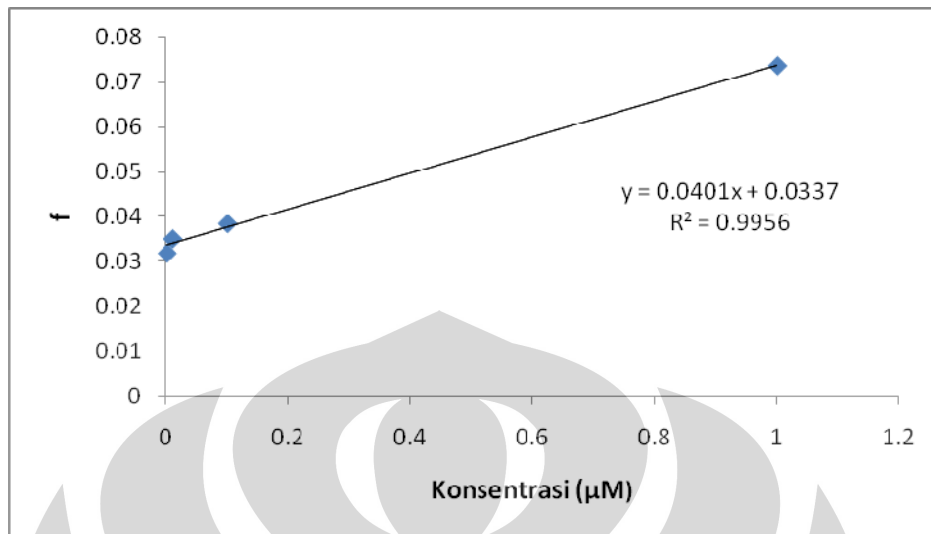
↓
↓

Sumbu y

Sumbu x

Pada panjang gelombang 663 nm (serapan maksimum MB) diperoleh data % R sebagai berikut:

Konsentrasi ( $\mu\text{M}$ )	% R	R	$f = \frac{(1-R)^2}{2R}$
0.001	77.719	0.77719	0.0319
0.01	76.772	0.76772	0.0351
0.1	75.845	0.75845	0.0385
1	68.285	0.68285	0.0737



### Lampiran 17

#### Data DRS sampel dengan admisel

Konsentrasi NaAsO <sub>2</sub> (M)	% R	f
$1 \times 10^{-6}$	54.059	0.1952
$1 \times 10^{-5}$	53.394	0.2034
$1 \times 10^{-4}$	49.068	0.2643

### Lampiran 18

#### Data DRS sampel dengan admisel dan nanopartikel perak

Konsentrasi NaAsO <sub>2</sub> (M)	% R	f
$1 \times 10^{-6}$	56.291	0.1697
$1 \times 10^{-5}$	52.177	0.2192
$1 \times 10^{-4}$	50.070	0.2490

