

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa PAH sebagai Cemaran dalam Air

Kelompok senyawa PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) memiliki struktur kimia yang terdiri dari 2 atau lebih cincin aromatik dengan berbagai konfigurasi. PAH ditemukan sebagai senyawa aromatik polisiklis teralkilasi atau produk metabolitnya di lingkungan. PAH dapat terbentuk melalui dekomposisi termal senyawa organik yang mengandung karbon dan hidrogen. Mekanisme pembentukan ini terdiri dari pirolisa atau pembakaran yang tidak lengkap dan karbonisasi. Setelah terbentuk, PAH dapat mengalami reaksi pirolitik lanjut untuk membentuk senyawa PAH yang lebih besar melalui kondensasi antar molekul dan siklisasi. Senyawa-senyawa PAH bersifat hidrofobik, yaitu tidak larut dalam air atau kelarutannya dalam air sangat rendah.

US-EPA (*Environment Protection Agency* Amerika Serikat), telah membuat daftar prioritas beberapa senyawa PAH yang harus diperhatikan seperti tercantum dalam Tabel 2.1 (Richardson, 1996).

Tabel 2.1 Daftar beberapa senyawa PAH yang harus diperhatikan (PAH₁₆)

No.	Senyawa PAH	Formula	Berat Molekul
1	<i>Naphtalene</i>	C ₁₀ H ₈	128,16
2	<i>Acenaphthylene</i>	C ₁₂ H ₈	152,2
3	<i>Acenaphthene</i>	C ₁₂ H ₁₀	154,21
4	<i>Fluorene</i>	C ₁₃ H ₁₀	166,22
5	<i>Phenanthrene</i>	C ₁₄ H ₁₀	178,22
6	<i>Anthracene</i>	C ₁₄ H ₁₀	178,22
7	<i>Fluoranthene</i>	C ₁₆ H ₁₀	202,26
8	<i>Pyrene</i>	C ₁₆ H ₁₀	202,26
9	<i>Benzo(a)anthracene</i>	C ₁₈ H ₁₂	228,29
10	<i>Chrysene</i>	C ₁₈ H ₁₂	228,29
11	<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	C ₂₀ H ₁₂	252,32

12	<i>Benzo(k)fluoranthene</i>	$C_{20}H_{12}$	252,32
13	<i>Benzo(a)pyrene</i>	$C_{20}H_{12}$	252,32
14	<i>Dibenzo(a,h)anthracene</i>	$C_{22}H_{14}$	278,36
15	<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	$C_{22}H_{12}$	276,34
16	<i>Indenol(1,2,3-cd)pyrene</i>	$C_{22}H_{12}$	276,34

PAH merupakan senyawa-senyawa yang bersifat toksik dan karsinogenik. Sejumlah penelitian terhadap binatang menunjukkan terbentuknya tumor ketika binatang-binatang tersebut terpapar PAH melalui makanan, udara, dan kulitnya. Tikus betina yang sedang hamil melahirkan bayi tikus yang cacat dan menderita kekurangan berat badan ketika mengkonsumsi PAH sebanyak 308 ppm selama 10 hari (US-EPA, 1994). Meskipun demikian, efek paparan PAH terhadap manusia belum dapat terindikasi.

2.1.1 Sumber pencemaran PAH

Pada dasarnya sumber pencemaran PAH dapat dibagi menjadi 2 kategori, yaitu :

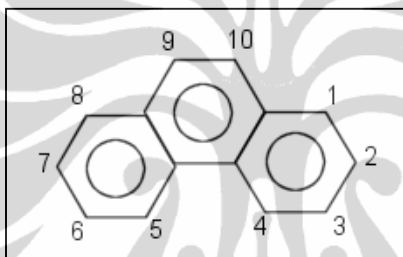
- Sumber tetap, misalnya industri, pembangkit listrik dan panas, insinerasi, pembakaran terbuka, pembakaran untuk pemanasan di rumah-rumah, dll.
- Sumber bergerak, misalnya kendaraan bermotor, transportasi pengangkutan minyak mentah, dll.

Sumber pencemaran di setiap negara berbeda, misalnya di Belanda diketahui 40% pencemaran PAH berasal dari industri kayu terimpregnasi, 10% dari sektor domestik, dan sisanya berasal dari sumber-sumber lain.

Sumber pencemaran PAH di perairan adalah tumpahan minyak mentah atau produk minyak dari kapal tanker, pengeboran minyak atau area penyimpanan minyak, air larian dan air hujan yang menyerap PAH dari udara dan mengekstrak PAH dari tanah, penyimpanan batubara, dan buangan limbah industri. Selain itu, pelapis pipa jaringan distribusi air minum yang terbuat dari material berbasis tar dan batu bara dapat terkikis dan larut dalam air, yang selanjutnya akan terminum oleh konsumen.

2.1.2 Phenanthrene

Senyawa PAH yang digunakan sebagai senyawa model pada penelitian ini adalah *phenanthrene*. *Phenanthrene* adalah senyawa PAH yang paling sederhana dan merupakan salah satu senyawa dari kelompok PAH₁₆. *Phenanthrene* merupakan salah satu senyawa PAH dengan kemampuan larut dalam air yang baik. Secara umum semakin besar molekul PAH maka kelarutannya dalam air semakin berkurang (ToxProbe,n.d.). Baku mutu *phenanthrene* dalam air berdasarkan aturan 40 CFR part 442 yang dikeluarkan oleh US-EPA adalah 0,34 ppm (US-EPA, 2000). *Phenanthrene* adalah padatan yang menyerupai kristal tidak berwarna, tetapi kadang kala berwarna kuning. Struktur molekul *phenanthrene* dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur molekul *phenanthrene*

Phenanthrene banyak digunakan dalam pembuatan zat warna, plastik, pestisida, bahan peledak, dan obat-obatan. Karakteristik *phenanthrene* dapat dilihat pada Tabel 2.2 di bawah ini.

Tabel 2.2 Karakteristik *Phenanthrene*

No.	Karakteristik	Besaran
1	Titik didih	336-340°C
2	Titik leleh	97-101°C
3	<i>Specific gravity</i>	1,06-1,07
4	Kelarutan di air	1-1,6 mg/L
5	LD ₅₀ , oral rat*	1,8 gm/kg
6	LD ₅₀ , oral mouse*	700 mg/kg

Sumber : Faust, 1993 dan MSDS of Phenanthrene

dari <https://fscimage.fishersci.com/msds/96981.htm> (*)

2.2 Komposit magnetit-silika

Komposit magnetit pada silika saat ini banyak mendapat perhatian karena dapat dimanfaatkan dalam bermacam-macam aplikasi. Ada beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam pembuatan material komposit magnetit pada silika, salah satunya adalah pembuatan komposit nanomagnetik yang dienkapsulasi oleh silika dengan metode *water in oil microemulsion* (Gao, *et al*, 2003). Permukaan material komposit magnetit pada silika ini dapat dimodifikasi dengan bermacam-macam gugus fungsi sesuai dengan keperluannya. Pada penelitian yang dilakukan oleh Gao, *et al*, komposit magnetit pada silika diaplikasikan untuk mengimobilisasi enzim, dengan cara memodifikasi permukaan material komposit dengan *3-aminopropyl-triethoxysilane* (Gao, *et al*, 2003).

Pembuatan komposit magnetit pada silika dengan metoda sol-gel memperlihatkan bahwa rasio volume alkohol/air dan jenis alkohol yang digunakan mempengaruhi bentuk partikel yang dihasilkan (Deng, *et al*, 2005). Penggabungan metode sol-gel dengan suhu pengeringan yang relatif rendah menghasilkan komposit magnetit pada silika berbentuk *hollow microsphere*, dan diaplikasikan untuk mengadsorpsi senyawa-senyawa organik. (Shen, *et al*, 2007).

2.2.1 Silika

Silika adalah salah satu material yang banyak terdapat di alam, misalnya dalam bentuk pasir kuarsa, bebatuan, dan tanah lempung (*clay*). Silika alami ini diproses secara kimia menjadi sumber silika langsung (*direct silica sources*), seperti sodium silikat, silikon tetraklorida, dan alkoksisilan. Silika yang telah diproses kemudian diproses lebih lanjut untuk menghasilkan produk-produk industri seperti *silica gel*, *precipitated silica*, *silica sol*, dan *fumed silica* (Barik, T.K., *et al*, 2008).

Silika dapat dibuat dengan beberapa metode, antara lain metode *non-ionic reverse microemulsion* dan *inverse microemulsion*. Pada metoda pertama, sintesis nano partikel silika dibuat melalui hidrolisis TEOS (Tetraethoxysilane; $\text{Si}(\text{OEt})_4$) melalui pengendalian katalis basa dalam suatu *non-ionic reverse microemulsion*. Sintesis partikel diawali dengan mikroemulsi satu fasa yang jernih, tetapi selama

reaksi berlangsung terjadi perubahan kestabilan fasa sehingga mikroemulsi satu fasa berubah menjadi dua fasa. Reaksi pembentukan silika pada metode ini dapat dilihat pada persamaan reaksi di bawah ini.



Partikel silika yang terbentuk pada metode ini bersifat *poly disperse* dalam dua fasa tersebut. Kestabilan dispersi ini dapat bertahan sampai berbulan-bulan setelah preparasi partikel tersebut (Arriagada, F.J. dan Osseo-Asare, K., 1992).

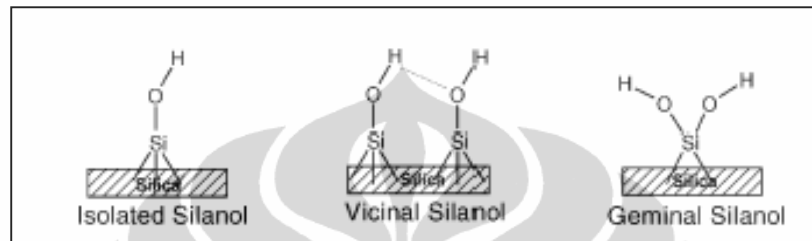
Metode kedua dapat dilakukan dengan menggunakan bahan baku sodium ortosilikat dalam sistem mikroemulsi air dalam minyak yang mengandung sikloheksan dan surfaktan non ionik. Partikel silika yang dihasilkan metode ini berukuran 5-20 nm. Ukuran partikel dalam sistem mikroemulsi ini tergantung pada nilai pH dan konsentrasi sodium ortosilikat. Partikel silika berbentuk sferis dapat terbentuk pada rentang nilai pH yang lebar (pH 2-11). Partikel silika yang terbentuk pada kondisi basa memiliki keseragaman ukuran yang lebih baik, tetapi silika yang memiliki nilai luas permukaan besar ($350-400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) hanya terbentuk pada kondisi asam (Gan, L.M., *et al*, 1996).

Pada umumnya partikel silika bersifat memiliki luas permukaan yang besar dan dapat disintesis dari bahan baku yang harganya relatif rendah, yaitu sodium meta silikat. Selain itu, silika banyak digunakan karena memiliki gugus fungsi silanol yang dapat diaktivasi dengan berbagai gugus fungsi (Deng, *et al*, 2005).

Permukaan silika dengan luas permukaan spesifik yang besar memegang peranan penting dalam proses adsorpsi dan pertukaran ion. Pada permukaan silika terdapat gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) seperti terlihat pada Gambar 2.2. Struktur gugus silanol terdiri dari 3 macam bentuk, yaitu :

- *Isolated silanol*, dimana tiga tangan atom silikon membentuk ikatan dengan struktur bulk, sedangkan tangan keempat berikatan dengan gugus – OH

- *Vicinal/bridged silanol*, dimana dua gugus isolated silanol berikatan dengan dua atom silikon yang berbeda dan membentuk jembatan melalui ikatan hidrogen
- *Geminal silanol*, dimana dua gugus –OH terikat pada satu atom silikon. Pada struktur ini pun dapat terbentuk ikatan hidrogen.



Gambar 2.2 Struktur gugus silanol

Sumber : (Jal, Patel, dan Mishra, 2004)

Gugus *isolated silanol* lebih mudah melepaskan gugus –OH daripada jenis silanol lainnya. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa rasio *isolated silanol* dan silanol yang memiliki ikatan hidrogen adalah 19 : 81. meskipun demikian senyawa *trichlorosilane* lebih banyak bereaksi dengan gugus silanol yang memiliki ikatan hidrogen. Banyaknya gugus silanol menyebabkan permukaan silika dapat diaktivasi dengan berbagai gugus fungsi.

Beberapa keuntungan menggunakan silika sebagai matriks komposit magnetit pada silika adalah dapat mencegah tarik-menarik di antara partikel-partikel magnetik, yang dapat memperbaiki dispersi partikel-partikel tersebut dalam media cair. Selain itu, silika juga melindungi partikel-partikel tersebut dalam kondisi asam, sehingga tidak terjadi *leaching*.

Silika yang akan digunakan dalam percobaan ini adalah silika jenis aerosil dari Degussa. Silika aerosil adalah senyawa silikon dioksida (SiO_2) murni yang dibuat dengan cara menguapkan silikon tetraklorida, kemudian mengoksidasi uap tersebut dengan H_2 dan O_2 pada temperatur tinggi. Partikel silika ini dipilih karena memiliki struktur amorf yang merupakan adsorben yang efektif terhadap beberapa cemaran karena luas permukaan spesifik (reaktif) yang tinggi (Cundy, et al., 2008). Silika aerosil banyak diaplikasikan sebagai *free-flow agent* pada pembuatan *toner*,

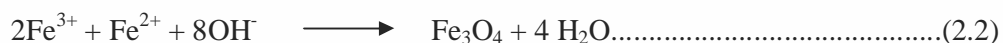
makanan, dan farmasi serta sebagai pengendali *rheology* pada pembuatan cat, *coating*, *adhesive*, dan plastik. Selain itu, silika aerosil pun banyak digunakan pada pembuatan film, keramik, penyangga katalis, dan kaca.

2.2.2 Magnetit

Oksida besi terdiri dari beberapa jenis senyawa, tergantung pada jenis prekursor dan kondisi reaksinya. Sebagai contoh, pemakaian prekursor FeCl_3 pada kondisi kaya oksigen dan nilai pH 9,5 dapat terbentuk senyawa hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), sedangkan pada nilai pH 11,5 akan terbentuk goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Kedua jenis oksida besi ini dapat diaplikasikan sebagai adsorbent timbal, tembaga, dan seng (Moller, *et al*, 2002). Contoh senyawa oksida besi lainnya adalah maghemit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dan magnetit (Fe_3O_4).

Senyawa magnetit, Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), berwarna hitam dengan struktur berbentuk inversi spinel, dan mengandung ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} (Horak, *et al*, 2007). Pada umumnya magnetit memiliki sifat adsorpsi yang kurang baik, kecuali partikel magnetit yang berskala nano (Qu, 2008). Bersama maghemit, magnetit memiliki saturasi magnetisasi tertinggi, yaitu antara $80 - 100 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ sehingga banyak diaplikasikan dalam sistem pemisahan secara magnetis. Magnetit dalam komposit magnetit-silika berperan pula dalam melakukan prekonsentrasi senyawa organik, dalam hal ini PAH, sebelum terjadi proses penjerapan. Suatu laporan penelitian mengatakan bahwa tetesan minyak seberat $3,1\text{E}-3 \text{ g}$ dan koloid yang mengandung partikel magnetik dengan konsentrasi 3% dimasukkan ke dalam air. Partikel magnetik tersebut memiliki intensitas magnetis sebesar $105 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, dapat melakukan prekonsentrasi minyak (Jakabsky, Michal, dan Slavomir, 2000).

Preparasi magnetit dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu ko-presipitasi dengan menggunakan basa, termolisa prekursor organometalik, hidrotermal, dan proses sol-gel. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah ko-presipitasi menggunakan basa. Secara umum, sintesis pembentukan magnetit dengan metode ini digambarkan oleh persamaan reaksi berikut :



Metode ini tergantung pada jenis dan konsentrasi garam, jenis basa, penambahan *chelating agent*, temperatur, laju penambahan dan masa *aging*. Pada umumnya jenis garam yang digunakan adalah garam klorida, dan basa yang digunakan adalah NH_4OH . Peningkatan nilai pH secara cepat pada rentang pH 8,5-10 sangat penting. Penambahan basa yang lambat dapat menghasilkan material non-magnetik berwarna kecoklatan, yaitu besi hidroksida. Penggunaan basa kuat seperti NaOH dapat menghasilkan material non-magnetik pula. Temperatur yang umumnya digunakan pada proses presipitasi dan masa *aging* adalah $25\text{-}80^\circ\text{C}$ untuk menghasilkan ukuran partikel yang sangat kecil. Presipitat magnetik yang diperoleh berwarna hitam (magnetit). Selanjutnya magnetit dicuci berulang kali dengan etanol dan air, kemudian dikeringkan. Setelah dikeringkan, magnetit disimpan dalam *furnace* untuk proses kalsinasi.

2.2.3 Pembuatan komposit magnetit-silika

Pada dasarnya ada empat metode untuk membuat material komposit magnetit- pada silika, yaitu (1) proses sol-gel, dalam proses ini silika disintesa pada koloid nanomagnetik dalam campuran alkohol basa dan air; (2) pembentukan nanomagnetik secara in-situ di dalam pori-pori silika yang telah dibentuk sebelumnya dengan menggunakan senyawa logam (garam, kompleks, atau alkoksida) sebagai sumber partikel magnetik; (3) aerosol pyrolysis terhadap prekursor yang terdiri dari campuran silikon alkoksida dan senyawa logam pada suhu tinggi; dan (4) metode mikroemulsi air dalam minyak (*W/O microemulsion*), pada metode ini digunakan surfaktan non ionik sebagai suspensi partikel nanomagnetik, sedangkan silika dibentuk dari hidrolisa dan kondensasi *tetraethyl orthosilicate* (TEOS) (Deng, *et al*, 2005). Kelebihan metode pertama adalah kondisi reaksi yang relatif sedang, *low cost*, dan bebas dari penggunaan surfaktan (Deng, *et al*, 2005). Pada penelitian ini akan digunakan metode pembentukan magnetik secara in situ dalam pori-pori silika karena sintesis partikel silika merupakan permasalahan tersendiri.

2.3 Fungsionalisasi komposit

Fungsionalisasi komposit adalah proses modifikasi permukaan komposit dengan berbagai gugus fungsi, tergantung pada aplikasi yang diinginkan. Apabila aplikasi yang diinginkan adalah sistem biologi, seperti proses imobilisasi enzim, fungsionalisasi dapat dilakukan dengan menggunakan *3-aminopropyl-triethoxysilane* (Gao, et al, 2003). Aplikasi pada penyisihan logam berat dapat dilakukan dengan melakukan fungsionalisasi permukaan silika dengan *3-chloropropyltrimethoxysilane*, kemudian direaksikan lagi dengan senyawa amida (Jal, Patel, dan Mishra, 2004). Pada penelitian ini, diharapkan fungsionalisasi terjadi pada permukaan silika sebagai fasa kontinyu pada komposit yang diperoleh. Ada pun senyawa yang akan digunakan untuk memfungsionalisasi permukaan komposit adalah senyawa silan.

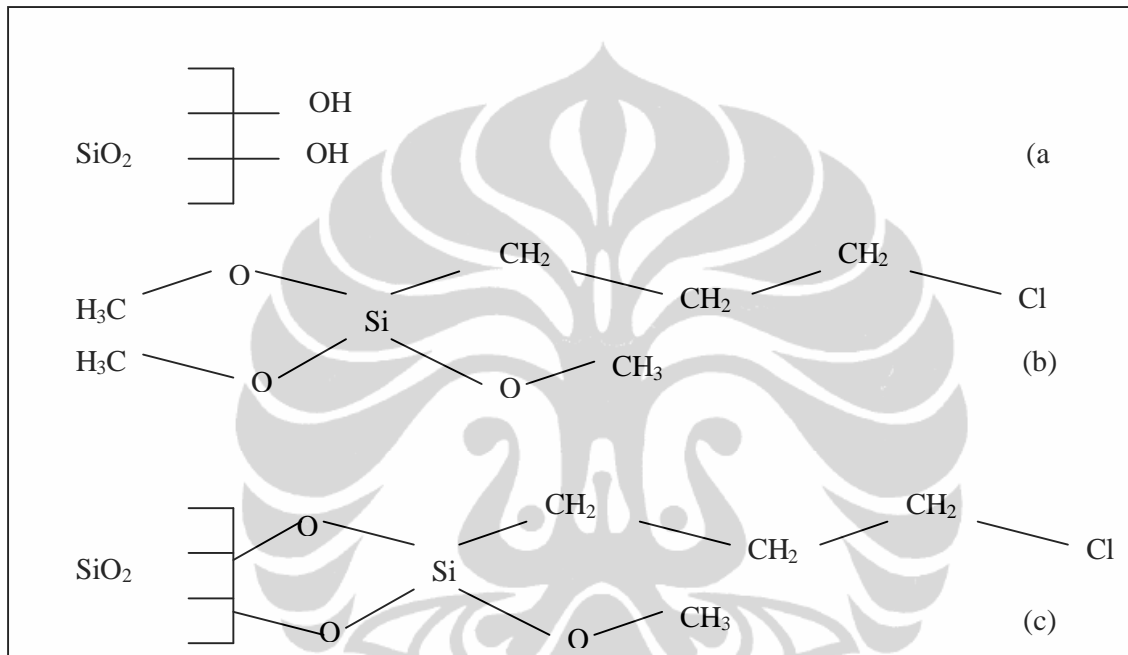
2.3.1 Senyawa silan

Silan adalah monomer dari senyawa-senyawa silikon yang memiliki 4 gugus fungsi yang melekat pada atom silikon. Keempat gugus fungsi ini berupa gugus non reaktif, gugus organik reaktif, atau gugus anorganik reaktif. Struktur dasar senyawa silan adalah $R'-Si(OR)_3$. Silan memiliki kemampuan yang unik, yaitu mampu mengikat senyawa anorganik dan organik secara bersamaan. Bagian $Si(OR)_3$ berikatan dengan senyawa anorganik, sedangkan bagian organofungsional (R') berikatan dengan senyawa organik (Goyal, 2006). Karakteristik silan yang unik ini menyebabkan silan banyak digunakan pada proses modifikasi permukaan material.

Gugus alkoksi (OR) dapat bereaksi dengan senyawa anorganik (dalam hal ini silika) dan membentuk ikatan kovalen, sehingga diperoleh jenis ikatan siloksan (Si-O-Si). Antara gugus organofungsional dan senyawa organik dapat terjadi reaksi polimerisasi pada kondisi tertentu. Contoh gugus alkoksi adalah metoksi, etoksi, dan asetoksi, sedangkan contoh gugus organofungsional adalah alkil, aril, vinil, amino, epoksi, dan lain-lain.

Jenis senyawa silan sangat bervariasi, tergantung kepada tujuan penggunaan senyawa tersebut. Berbagai karakter spesifik dapat ditambahkan pada atom silikon sesuai tujuan yang diinginkan. Salah satu senyawa silan terpenting

adalah *methylchlorosilane*, yang menjadi dasar semua reaksi kimia silikon. *Methylchlorosilane* pun merupakan bahan baku *poly dimethyl siloxane* yang merupakan oligomer hidrofobik yang mampu menyerap PAH. Penelitian ini menggunakan *chlorosilane* pula, yaitu *3-chloropropyltrimethoxysilane*. Struktur kimia permukaan silika, *3-chloropropyltrimethoxysilane*, dan permukaan silika yang telah terfungsionalisasi dapat dilihat pada Gambar 2.3 dibawah ini.



Gambar 2.3 (a) silika, (b) *3-chloropropyltrimethoxysilane*, dan (c) silika terfungsionalisasi oleh *3-chloropropyltrimethoxysilane*

2.4 Uji adsorpsi isoterm

Uji adsorpsi isoterm adalah percobaan adsorpsi suatu sorbat pada suatu sorben pada temperatur konstan. Selama proses adsorpsi berlangsung, terjadi penurunan konsentrasi sorbat dalam cairan atau penurunan tekanan jika proses terjadi pada fasa gas. Besarnya penurunan konsentrasi atau tekanan ini tergantung pada suhu, sifat adsorbat, sifat adsorben, dan konsentrasi sorbat atau tekanan gas (Castellan, 1972).

Ada beberapa persamaan yang dapat menggambarkan kondisi ini, di antaranya persamaan Freundlich dan Langmuir (Castellan, 1972). Persamaan-

persamaan ini dapat memberikan jumlah maksimal sorbat yang dapat teradsorpsi pada suatu adsorben. Freundlich menghubungkan jumlah material yang diserap dan konsentrasi material di larutan dengan persamaan :

$$m = kc^{1/n} \dots\dots\dots(2.3)$$

dengan m adalah rasio antara berat material yang terserap dan berat sorben yang digunakan; c adalah konsentrasi larutan; serta k dan n merupakan konstanta. Dengan membuat plot antara log m dan log c, maka nilai k dan n dapat diperoleh. Persamaan Freundlich tidak dapat digunakan bila konsentrasi sorbat terlalu tinggi.

Persamaan Langmuir diwakili oleh persamaan 2.4 di bawah ini :

$$m = \frac{bKp}{1 + Kp} \dots\dots\dots(2.4)$$

Dengan m adalah rasio antara berat material yang terserap dan berat sorben yang digunakan, p adalah tekanan (untuk fasa cair : p diganti dengan c, yaitu konsentrasi), serta K dan b sebagai konstanta. Dengan membuat plot antara 1/m dan 1/p, maka nilai K dan b dapat diketahui. Setelah nilai K diketahui, maka fraksi permukaan sorben yang tertutup sorbat dapat diketahui melalui persamaan :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \dots\dots\dots(2.5)$$

Pada tekanan rendah, $Kp \ll 1$, $\theta = Kp$

Pada tekanan tinggi, $Kp \gg 1$, $\theta = 1$

Permukaan sorben hampir seluruhnya tertutupi oleh lapisan monomolekular pada tekanan tinggi, perubahan pada tekanan akan sedikit mempengaruhi jumlah material yang diserap.