

## BAB II

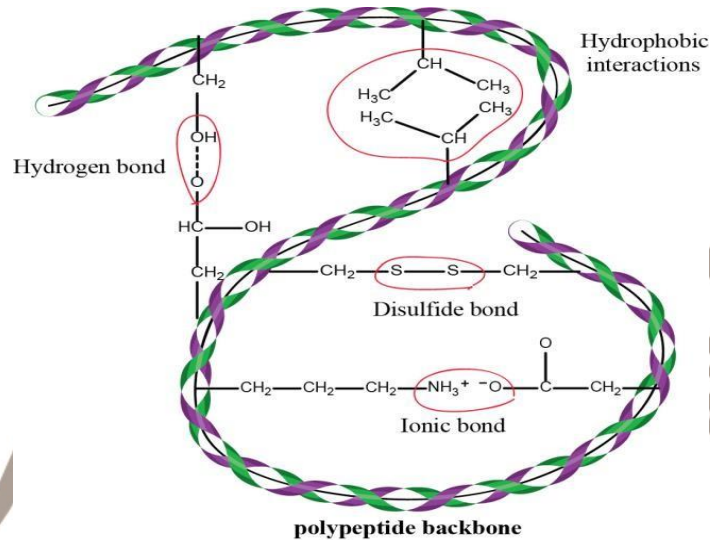
### TINJAUAN PUSTAKA

#### A. Keratin pada Bulu Unggas

Pemotongan hewan unggas menghasilkan sejumlah besar limbah bulu. Pembuangan limbah bulu yang tidak terkontrol dapat merusak lingkungan. Pandian dkk. (2012) menyatakan bahwa dalam bidang industri peternakan, bulu ayam akan menjadi limbah yang tidak digunakan. Limbah bulu ayam dapat menimbulkan dampak penurunan kualitas tanah karena bulu ayam sulit terdegradasi di lingkungan akibat adanya keratin atau *protein fibrous* berupa serat. Begitu pula sama halnya dengan permasalahan yang ada pada bulu itik.

Bulu unggas mengandung protein kasar, lemak kasar, dan serat kasar. Protein bulu unggas sebagian besar terdiri atas keratin yang digolongkan ke dalam protein serat. Protein serat ini kaya akan sulfur dan sistein. Sistein merupakan asam amino yang mengandung gugus fungsional berupa karboksilat, amina, dan sulfhidril (Nor et al, 2014). Keratin adalah produk pengerasan jaringan epidermal dari tubuh dan merupakan *protein fibrous* yang kaya akan sulfur dan banyak terdapat pada rambut, kuku, dan bulu (Haurowitz, 1984). Kebanyakan keratin di alam adalah  $\alpha$ -keratin (Wingrove & Caret, 1981). Keratin merupakan molekul protein yang mempunyai bentuk spiral, sehingga menghasilkan produk yang kuat, lunak (lentur), dan memiliki banyak serat. Sifat fisik dari keratin adalah tidak larut dalam air dan sulit larut dalam pemanasan alkali (Puastuti & Mathius, 2007). Keratin digunakan dalam film, serat,

pelapisan, dan digunakan dalam formula sebagai pengontrol sistem pelepasan, contohnya untuk bahan aktif seperti farmasi, agrokimia, dan bidang kosmetik (Mirdayanti, 2018)). Struktur keratin dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 2** Diagram ikatan antar dan intra molekuler dalam keratin. Berbagai ikatan kimia, misalnya ikatan hidrogen, ionik dan disulfida.

Kandungan bulu ayam terdiri dari 91% protein keratin, 1% lipid dan 8% air. Keratin pada bulu ayam sebagian besar disusun oleh asam amino sistein, glutamin, prolin, serin glisin, alanin, serin, sistein dan valin, serta sedikit lisin, metionin dan triptofan (Saravanan, 2012), Gupta *et al.* (2012) dan (Kamarudin *et al.*, 2017). Kandungan asam amino dari keratin bulu ayam selengkapnya tersusun terlihat pada Tabel 2.

SEKOLAH PASCASARJANA

**Tabel 2.** Kandungan asam amino pada bulu ayam

Asam Amino	Jumlah Kandungan (%)		
	Gupta <i>et al.</i> (2012)	Saravanan (2012)	Kamarudin (2017)
Arginin	6,57	4,30	1,08
Asam aspartate	4,76	6,00	7,59
Glutamin	9,18	7,62	12,41
Glisin	7,57	-	0,003
Theronin	4,11	4,00	2,19
Serin	13,57	16,00	12,28
Tirosin	1,85	1,00	1,42
Leusin	7,48	2,62	8,85
Isoleusin	4,93	3,32	5,88
Valin	7,24	1,61	6,79
Sistein	2,11	8,85	6,83
Alanin	3,66	3,44	3,82
Fenilalanin	4,11	0,86	5,34
Metionin	0,025	1,02	1,66
Prolin	1,01	12,0	11,47
Asparagin	-	4,00	3,32
Histidin	0,016	-	9,08

Keratin dapat didegradasi dengan memecah atau memutus ikatan disulfida dapat dilakukan dengan pemanasan tinggi (hidrotermal), perlakuan kimia, serta perlakuan biologis. Untuk perlakuan hidrotermal dilakukan pengaturan suhu dan tekanan yang tinggi, perlakuan kimia dilakukan dengan penambahan reagen seperti asam (HCl) dan basa (NaOH) (Cai & Zheng, 2009), sedangkan perlakuan biologis dapat dilakukan secara enzimatik dengan menggunakan enzim khusus seperti keratinase (Brandelli *et al.*, 2010).

SEKOLAH PASCASARJANA

## B. Ekstraksi Keratin

Metode utama yang digunakan untuk melarutkan dan mengisolasi keratin dari bahan-kaya keratin adalah reduksi (Yamauchi, 1996), oksidasi (Buchanan, 1997), iradiasi microwave (Zoccola, 2012), ekstraksi alkali (Tsuda & Nomura, 2014), ekstraksi uap (Tonin et al, 2006) , sulfitolisis (Kato et al, 2004) dan cairan ionic (Xie et al, 2005) , seperti terlihat pada Gambar 1. Metode ekstraksi alkali membutuhkan sejumlah besar bahan kimia alkali untuk hidrolisis dan asam untuk netralisasi. Rantai utama keratin rusak dan struktur terganggu dalam metode hidrolisis. Isolasi keratin dari wol dengan metode reduksi menggunakan agen pereduksi, seperti tiol (misalnya mercaptoethanol), dapat memecah ikatan sistin disulfida (R-S-S-R), dan pembentukan sistein (R-S-H). Penggunaan merkaptoetanol memiliki kerugian karena mahal dan dapat menjadi beracun dan berbahaya. Natrium sulfida digunakan sebagai pengganti bahan kimia lebih murah dari merkaptoetanol dan secara luas digunakan untuk ekstraksi keratin dari wol melalui sulfitolisis, dengan pembentukan sistein (R-S-H) dan sistein - sulfonat (R-S-S-O<sub>3</sub>H) situs stabil untuk keratin terlarut (Aluigi et al, 2014)

Metode oksidasi dengan bahan pengoksidasi seperti asam formiat atau perasetat adalah asam yang paling sering digunakan untuk membentuk asam sulfonat (RSO<sub>3</sub>H). Proses ini umumnya memakan waktu proses dengan lebih dari 24 jam waktu reaksi yang diperlukan untuk mendapatkan hasil yang maksimal. Tergantung pada ada atau tidak adanya ikatan disulfida dalam struktur keratin, beberapa subfraksi dapat diperoleh yang dapat memiliki sifat fisik yang berbeda.

### **B.1. Metode Reduksi**

Hasil ekstraksi 45-50% menggunakan urea, 2-mercaptoethanol dan sodium dodecyl sulfate (SDS), penggunaan SDS surfaktan meningkatkan tingkat ekstraksi dan juga meningkatkan stabilitas keratin yang diekstrak dalam larutan berair. Polipeptida keratin dapat agregat, dan sistein dapat teroksidasi ketika 2-mercaptoethanol dan urea dikeluarkan selama dialisis, oleh karena itu, penambahan surfaktan dapat mencegah agregasi rantai ini (Gambar 3). Telah dilaporkan bahwa oksidasi keratin lambat ketika sejumlah besar SDS digunakan dalam ekstraksi keratin. Schrooyen dkk mengamati bahwa hanya 67% dari SDS yang ditambahkan telah habis setelah 24 jam dialisis, dan 80% dari SDS telah habis setelah 65 jam, dan 20% dari SDS tetap di final extracted keratin. Perlu dicatat bahwa kehadiran residu surfaktan ini tidak menyebabkan dampak negatif pada keamanan keratin yang diekstraksi karena penulis tidak mengamati sitotoksitas sel fibroblast atau efek negatif pada daya cerna keratin oleh tripsin, tetapi residu SDS ini harus dipertimbangkan jika bahan dipertimbangkan untuk aplikasi makanan dan farmasi. Informasi tentang perilaku ikatan surfaktan untuk keratin penting untuk aplikasi keratin potensial; namun, interaksi ini bisa sangat rumit tergantung pada jenis sumber keratin, misalnya rambut, wol, kuku, kuku, karena struktur struktural, tersier dan sekunder, serta tingkat ikatan silang dari ikatan disulfida. Surfaktan kationik dan netral tidak seefektif surfaktan anionik (misalnya SDS). Beberapa studi awal melaporkan bahwa peningkatan konsentrasi tiol melebihi 0,5 M memiliki sedikit efek

pada ekstraksi keratin. Nakamura et al (2002) melaporkan metode modifikasi metode Yamauchi dengan menggabungkan tiourea dan urea dengan 2 mercaptoanoat (MEC) sebagai agen pereduksi. Metode yang dimodifikasi ini dikenal sebagai "metode Shindai" karena dikembangkan di Shinshu University dan mengusulkan bahwa kombinasi tiourea dan urea dengan MEC dapat menghilangkan protein lebih efektif dibandingkan dengan metode konvensional yang dikembangkan oleh Yamauchi et al (1996). Metode Shindai pada sumber keratin yang berbeda, seperti bulu ayam dan wol, dan hasil > 75% dibandingkan menggunakan metode Yamauchi, yaitu tanpa penggunaan thiourea. Metode Shindai efisien dalam semua sampel keratin yang diuji dan dengan demikian dapat digunakan untuk semua jenis keratin dari sumber yang berbeda.

## **B.2. Metode Alkalin**

Serat wol meningkat kekuatan sebesar 30% dari kekuatan serat aslinya oleh penambahan NaOH 38% (Harris, 1935). Penggunaan senyawa alkali yang kuat dapat mengurangi jumlah NaOH yang diperlukan untuk ekstraksi keratin. Keratin yang diperoleh dari bulu dan wol memiliki 7% dan 11-17% sistein memiliki kandungan yang berbeda dari situs hidrofobik dan hidrofilik (Tsuda & Nomura, 2014 dan Arai, 1983). Bulu ayam memiliki sekitar 60% konten hidrofobik (Tsuda & Nomura, 2014). Sistein adalah asam amino utama dalam wol, yang juga memiliki sifat gizi yang penting, namun sistein sangat sensitif terhadap keberadaan alkali dan terurai dengan sangat cepat. Melalui dekomposisi sistin ini, produk seperti asam oksalat dan piruvat

diproduksi. Sifat-sifat protein hidrolisat basa dari bulu ayam dan wol dipelajari oleh Tsuda dan Nomura (2014). Penggunaan 10 g/L larutan NaOH dan pemanasan sampel pada 120 °C selama 10 menit, hasil penelitiann menunjukkan bahwa struktur sekunder dari sampel keratin yang dihidrolisis dari bulu dan wol tetap utuh dan tidak rusak, tetapi sesuai dengan laporan sebelumnya, pengurangan yang signifikan dalam residu sistein diamati untuk kedua sumber keratin. bahwa metode alkalin dapat berguna untuk konversi keratin bulu untuk produk seperti film dan plastik biodegradabel, yang membutuhkan bahan fleksibel dan biodegradabel. Ekstraksi alkali memiliki dampak drastis pada kandungan asam amino dari protein keratin yang diperoleh dan hasil pemulihan protein dari metode ini juga sangat rendah.

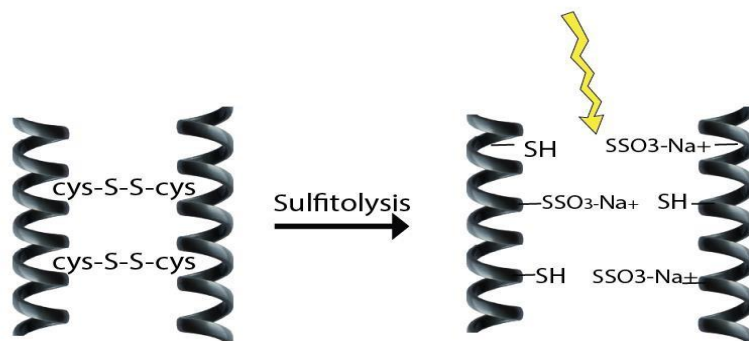
### **B.3 Metode Sulfitolysis**

Pengurangan ikatan disulfida menggunakan MEC telah menjadi metode standar untuk ekstraksi keratin dengan hasil keratin yang baik yang memiliki struktur terawat. Namun, MEC adalah bahan kimia beracun dan tidak diinginkan secara komersial dan lingkungan karena biaya tinggi dan masalah yang terkait dengan bau yang tidak menyenangkan dan secara alami beracun bagi lingkungan. Sodium sulfit dapat menjadi alternatif yang baik untuk memecah ikatan sulfida dan mengekstrak keratin. Metode ini memiliki dampak industri dan analitik yang besar pada pengolahan wol. Sulfitolysis (Gambar 1) dari residu sistin oleh sulfit memberikan sistein thiol dan residu S-sulfonasi (Reaksi 1). Natrium sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), bisulfit ( $\text{HSO}_3^-$ ), dan disulfit ( $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ) adalah senyawa sulfit utama yang ada dalam larutan berair dan

dapat digunakan untuk sulfitolisis. Laju reaksi ion sulfit dengan sistin lebih cepat daripada ion bisulfit dan konsentrasi sulfit ini. ion meningkat dengan meningkatkan pH hingga 9, yang akibatnya membuat reaksi sulfitolisis lebih cepat.  $\text{HSO}_3^-$  dominan dalam kondisi asam sementara  $\text{SO}_3^{2-}$  adalah spesies utama ketika  $\text{pH} > 7$ . Pada pH di atas 9, sistin sulfitolysis adalah reaksi reversibel (Gambar 2), dan laju sulfitolisis menurun karena gaya tolakan karboksilat anion pada ion sulfit, sedangkan pada  $\text{pH} < 9$  reaksi lebih kompleks dengan pembentukan bisulfit thiol dan anion S-sulfonat. Oleh karena itu, pH optimum harus dianggap memiliki tingkat maksimum dan kesetimbangan konstan. Telah disarankan bahwa ion bisulfit mungkin adalah spesies bertanggung jawab untuk sulfitolisis (Goddard & Michaelis, 1935)



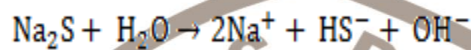
**Gambar 3** Reaksi Sulfitolisis cystin oleh sulfit



**Gambar 4.** Diagram skematis dari reaksi sulfitolisis yang memecah ikatan disulfida yang kuat dari serat keratin.

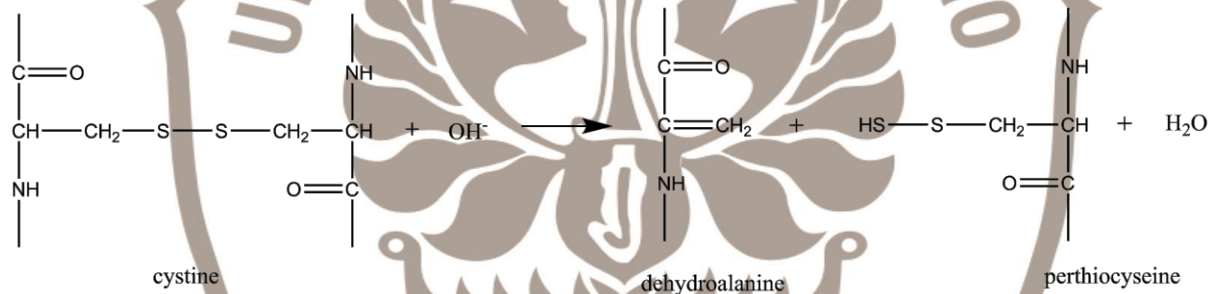


Sulfitolisis umumnya merupakan reaksi reversibel dan biasanya tidak berlanjut sampai selesai; namun, dengan adanya urea dan SDS, semua ikatan disulfida yang ada sekarang dapat dipisahkan. Mekanisme reaksi sulfit dengan struktur keratin rumit. Pertama, hidrosulfit dan ion hidroksil terbentuk dari reaksi natrium sulfit dengan air pada Gambar 4 (Poole et al, 2011).



**Gambar 5.** Reaksi Pembentukan ion hidrosulfit dan hidroksil dari reaksi natrium sulfit dengan air

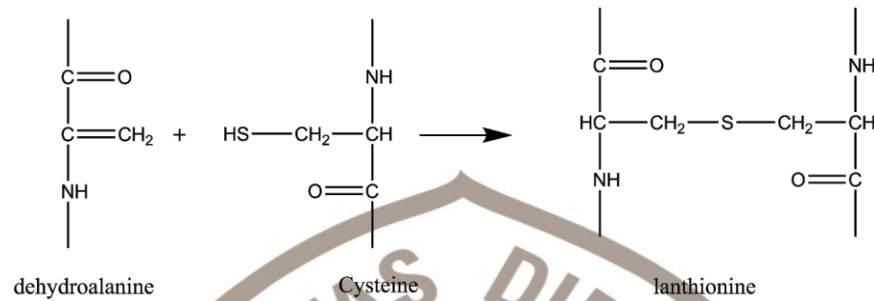
Langkah berikutnya, ion hidroksil memecahkan ikatan disulfid dan membentuk dehidroalanin dan perthiocysteine sebagai propos



**Gambar 6.** Ion hidroksil memecah ikatan sulfid dehidroalanin

dehidroalanin yang terbentuk pada Gambar 5, Reaksi ini sangat reaktif dan membentuk lanthionin dan lysinoalanine melalui hubungan silang dengan sistein dan lisin (Gambar 6). Reaksi pengikatan silang ini dapat meningkatkan sifat mekanik dari produk regenerasi akhir, namun demikian, perlakuan natrium sulfit dapat merusak tulang punggung protein, dan oleh karena itu, mengoptimalkan kondisi

ekstraksi merupakan langkah penting untuk mempertahankan struktur keratin.(Shavandi et al. 2008)

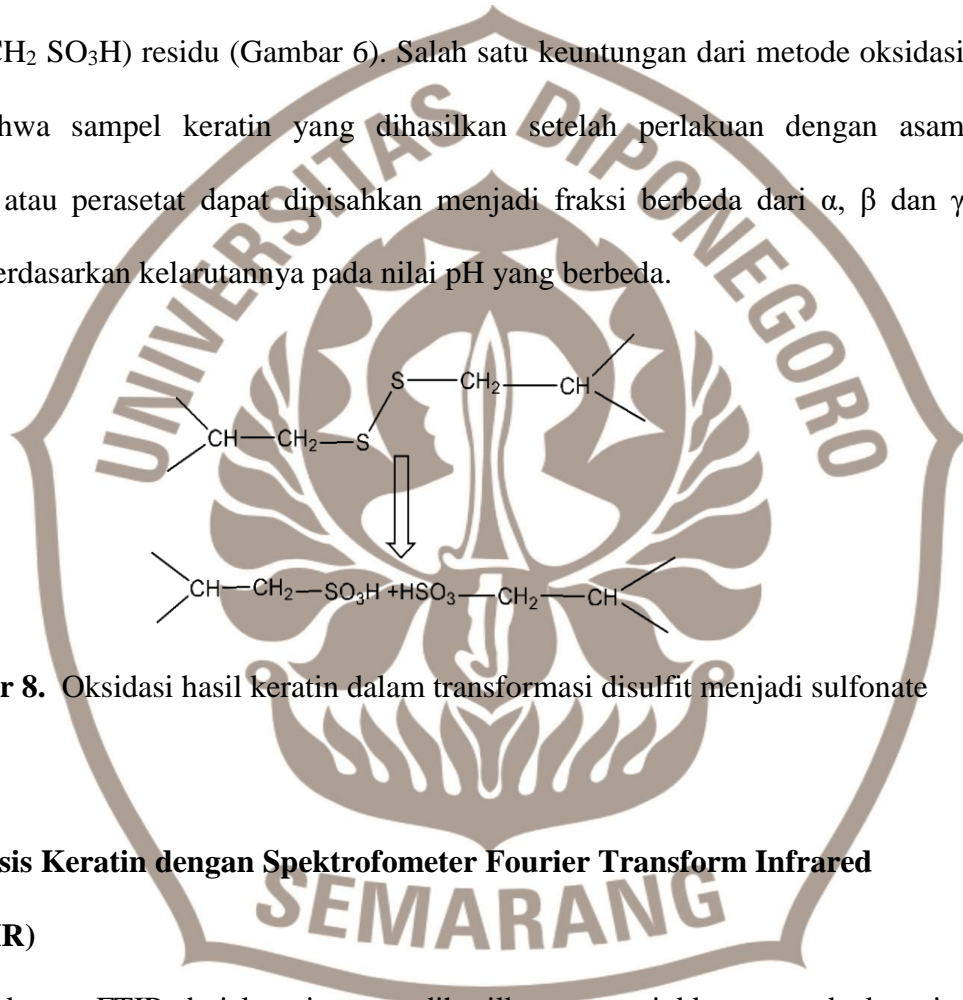


**Gambar 7.** Reaksi Pembentukan lanthioalanin oleh penambahan cystein ke dehydroalanin

#### B.4. Metode Oksidasi

Metode oksidasi dengan ekstraksi keratin oleh 2% asam perasetat selama 30 jam diikuti oleh amonia ringan (0,2 N) pengobatan dan akhirnya langkah presipitasi menggunakan HCl. Buchanan et al tahun 1977 menggunakan asam performat 2% dan memperoleh 6,6% keratin. Metode oksidasi relatif sama selama bertahun-tahun dan digunakan untuk mengekstraksi keratin dari wol dan rambut. Wol tidak berperilaku sebagai bahan kimia yang homogen selama ekstraksi dengan metode Earland & Knight., oleh karena itu, sebagian besar wol dilarutkan, tetapi residu keratin yang tidak larut dalam semua studi ditemukan, yang diyakini terutama  $\beta$ -keratin, metode tersebut terutama  $\alpha$ -keratin, yang diperoleh memiliki struktur kristal sebelum proses ekstraksi. Residu keratin yang tidak larut membentuk bahan seperti gel kental dan terutama terdiri dari  $\beta$ -keratin, yang terutama ditemukan di kutikula rambut. Telah dilaporkan bahwa bentuk lipatan  $\alpha$  dari keratin lebih mudah larut

daripada bentuk  $\beta$ . Perlakuan dengan asam perasetat mengoksidasi sebagian dari hubungan disulfid dari keratin dan mengubahnya menjadi gugus sulfonik hidrofilik pada rantai samping asam amino sistein yang bisa kompleks dengan air. Urutan Cys-Cys sering terjadi dalam keratin, dan sebagai hasil dari kerusakan disulfid, sisteinilsistein dipeptida dilepaskan dari woldan menghasilkan protein dengan asam cysteic ( $-\text{CH}_2 \text{SO}_3\text{H}$ ) residu (Gambar 6). Salah satu keuntungan dari metode oksidasi adalah bahwa sampel keratin yang dihasilkan setelah perlakuan dengan asam performik atau perasetat dapat dipisahkan menjadi fraksi berbeda dari  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\gamma$  keratose berdasarkan kelarutannya pada nilai pH yang berbeda.



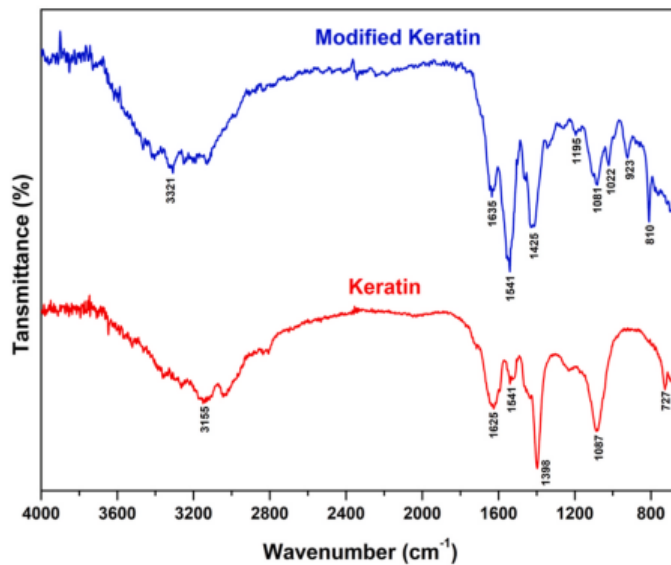
**Gambar 8.** Oksidasi hasil keratin dalam transformasi disulfid menjadi sulfonate

### B.5. Analisis Keratin dengan Spektrofometer Fourier Transform Infrared

#### (FTIR)

Spektrum FTIR dari keratin yang dihasilkan menunjukkan puncak dan pita karakteristik yang berbeda. Pita amida A, amida I, II, dan III berasal dari vibrasi ikatan amida yang khas pada ikatan peptida. Pita serapan pada  $3430\text{-}3280 \text{ cm}^{-1}$  dikaitkan dengan getaran regangan N-H yang menandakan amida A. Sebuah puncak

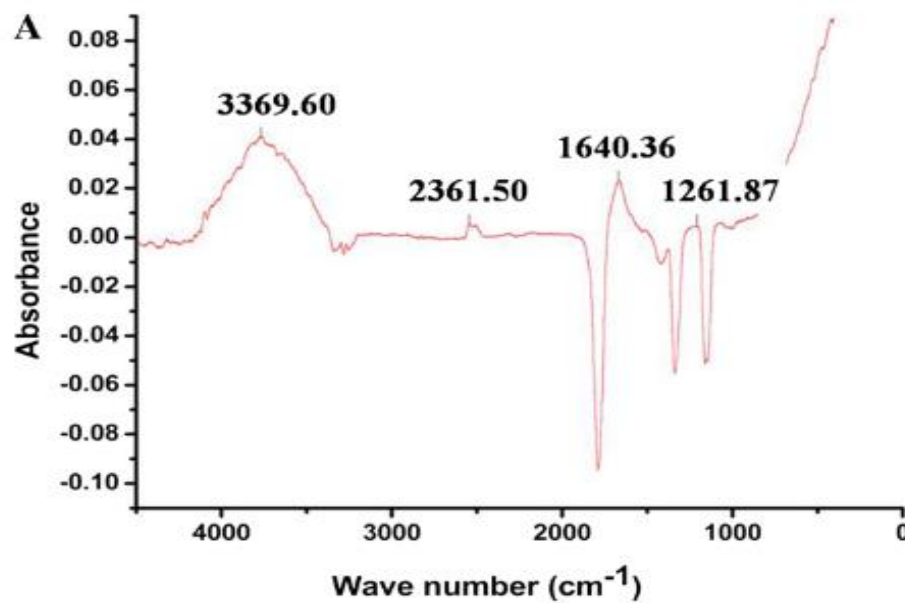
sekitar  $1625\text{ cm}^{-1}$  termasuk dalam getaran amida. Puncak serapan pada  $1541\text{ cm}^{-1}$  (bidang N-H lentur amida II).  $1398\text{ cm}^{-1}$  (pita amida III) dan  $1087\text{ cm}^{-1}$  (pita regangan C-N yang tajam (Patankar *et al.*, 2021). Gambar spektrum FTIR keratin I terlihat pada Gambar 8 berikut.



**Gambar 9.** Spektrum FTIR Keratin

Hasil penelitian mengenai keratin dari bulu ayam, menunjukkan bahwa pada bilangan gelombang  $1261$  dan  $1262\text{ cm}^{-1}$  menandai adanya kelompok asam karboksilat. Pita pada  $3369$  dan  $3376\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan gugus amida, sedangkan penyerapan  $2361\text{ cm}^{-1}$  dikaitkan dengan gugus amina (Kamarudin *et al.*, 2017). Penelitian keratin dari bulu ayam yang lain menunjukkan munculnya serapan dengan bilangan gelombang  $3294\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan rentang vibrasi ulur O-H simetris N-H, diperkuat dengan adanya N-H tekuk yang menyerap dekat  $1543\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ulur C-N memberikan serapan pada  $1242\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ulur C-H muncul pada serapan  $2931$

$\text{cm}^{-1}$  yang diperkuat serapan C-H tekuk pada  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . Adanya serapan  $1650 \text{ cm}^{-1}$  menandai terdapatnya serapan C=O, serapan  $1242 \text{ cm}^{-1}$  menandai vibrasi ulur rentangan dari C-O asam karboksilat. Pita O-H vibrasi ulur muncul pada serapan  $3387 \text{ cm}^{-1}$ , diperkuat serapan vibrasi tekuk O-H asam karboksilat memberikan serapan pada  $1396 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi ulur S-H muncul pada  $2345 \text{ cm}^{-1}$  sedangkan vibrasi tekuk C-S muncul pada  $671 \text{ cm}^{-1}$  (Sa'adah N, R. Hastuti, 2013). Gambar spektrum FTIR keratin dari bulu ayam terlihat pada Gambar 9.

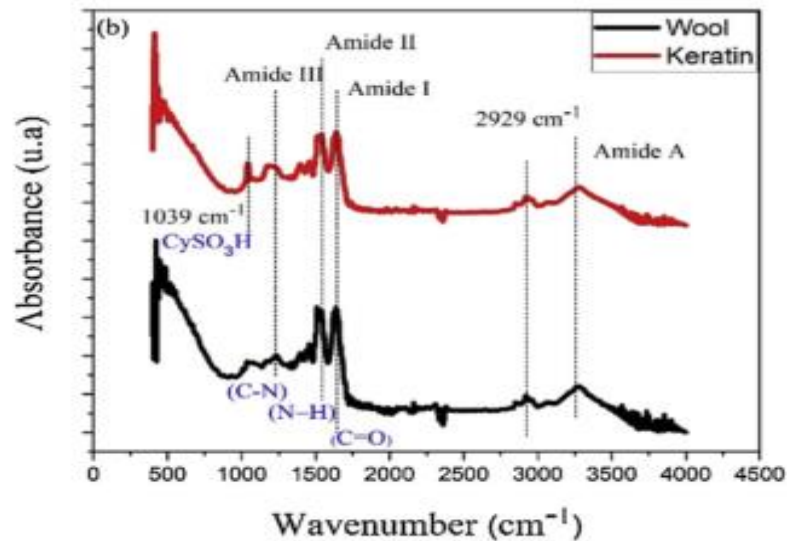


**Gambar 10** Spektrum FTIR Keratin dari Bulu Ayam

Penelitian keratin dari wol menunjukkan bahwa puncak antara  $3200$  dan  $3600 \text{ cm}^{-1}$  menyajikan getaran peregangan hidroksil ( $-\text{OH}$ ). Puncak i pada  $1720 \text{ cm}^{-1}$  disebabkan oleh adanya gugus karboksilat regangan  $\text{CO}_2$ , pita pada  $1620 \text{ cm}^{-1}$  ditetapkan ke grup fungsional C-C. Dua puncak adsorpsi sekitar  $1228 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1047$

$\text{cm}^{-1}$  ditetapkan masing-masing untuk epoksi  $\text{CO}_2$  dan alkoksi (Hammouche *et al.*, 2021), sedangkan penelitian keratin dari wol yang lain menunjukkan bahwa 3200 hingga  $2900 \text{ cm}^{-1}$  untuk menunjukkan peregangan O-H, N-H, dan C-H, dan spektral Amida I ( $1700\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ) dan Amida II ( $1545\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ) (Cardamone, 2010).

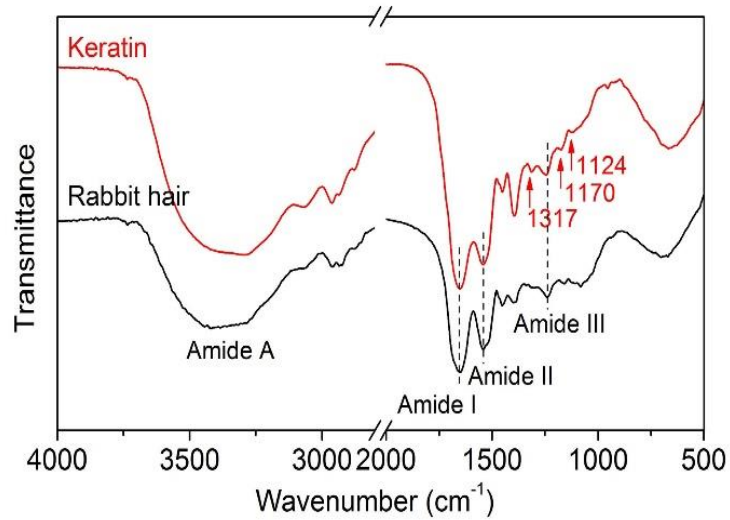
Gambar spektrum FTIR keratin dari wool terlihat pada Gambar 10.



**Gambar 11** Spektrum FTIR keratin dari wool

Spektrum FT-IR dari rambut kelinci menunjukkan penyerapan karakteristik pada  $\nu$  3420, 1650, 1543, 1240, dan  $685 \text{ cm}^{-1}$ , berturut-turut menunjukkan N-H lentur (II), amida III (C – N), dan amida IV. Keratin yang dimodifikasi *deep eutectic solvent* (DES) campuran *choline clorid* dan asam oksalat menunjukkan penyerapan amida I, yang mungkin berhubungan dengan jumlah yang lebih rendah dari crystallites  $\alpha$ -heliks. Selain itu, ikatan penyerapan lemah baru muncul di 1317, 1170, dan  $1124 \text{ cm}^{-1}$  penyerapan gugus NH hidrogen terikat (amida A, N-H peregangan),

amida I (C = O peregangan), amida II (N-H lentur), amida III (C-N peregangan), dan amida IV. Pita serapan muncul pada 1317, 1170, dan 1124 cm<sup>-1</sup>, yang terkait dengan rusaknya ikatan disulfida pada keratin dan membentuk SH (Wang *et al.*, 2018).



**Gambar 12.** Spektrum IR Keratin pada Rambut Kelinci

### C. Komposit

Komposit adalah perpaduan dari bahan yang dipilih berdasarkan kombinasi sifat fisik masing-masing material penyusun untuk menghasilkan material baru dengan sifat yang unik dibandingkan sifat material penyusun (Gibson F.R, 1994). Bahan komposit pada umumnya terdiri dari dua unsur, yaitu serat (*fiber*) sebagai pengisi dan bahan pengikat serat-serat tersebut yang disebut *matrik*.

Penggunaan serat sendiri yang utama adalah untuk menentukan karakteristik bahan komposit, seperti : kekakuan, kekuatan serta sifat-sifat mekanik lainnya. Sebagai bahan pengisi serat digunakan untuk menahan sebagian besar gaya yang bekerja pada

bahan komposit, matrik sendiri mempunyai fungsi melindungi dan mengikat serat agar dapat bekerja dengan baik terhadap gaya- gaya yang terjadi. Oleh karena itu untuk bahan serat digunakan bahan yang kuat, kaku dan getas, sedangkan bahan matrik dipilih bahan-bahan yang liat, lunak dan tahan terhadap perlakuan kimia.

Komposit dapat dikelompokkan sebagai berikut:

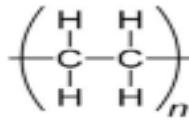
1. Komposit jenis serat yang mengandung serat-serat pendek dengan diameter kecil yang disokong oleh matriks yang berfungsi untuk menguatkan komposit, seperti serat tandan sawit, serat sintetis, kaca, atau logam.
2. Komposit jenis partikel yaitu partikel tersebar dan diikat bersama oleh matriks. Struktur Sandwich yaitu komposit yang tersusun dari 3 lapisan yang terdiri dari flat komposit sebagai kulit permukaan (*skin*) serta material inti(*core*) dibagian tengahnya berada diantaranya
3. Komposit struktur berdasarkan struktur komposit terbagi menjadi dua yaitu: struktur lamina dan struktur sandwich. Lamina yaitu komposit yang mengandung bahan pelapis yang diikat bersama antara satu sama lain dengan menggunakan pengikat (Premasingan, 2000).

### **C.1. Polietilen**

Polietilen adalah salah satu dari polyolefin yang paling banyak digunakan secara komersial disebabkan memiliki banyak sifat-sifat yang bermanfaat antara lain daya tahan terhadap zat kimia dan benturan yang baik, mudah dibentuk dan dicetak, ringan dan harganya yang relatif murah. Akan tetapi, PE memiliki permukaan yang



bersifat hidrofob karena ketahanannya terhadap bahan kimia dan energi dipermukaannya yang rendah telah membatasi pemanfaatan PE.



**Gambar 13.** Struktur Polietilen

Polietilen (PE) merupakan film yang lunak, transparan dan fleksibel, memiliki kekuatan benturan serta kekuatan sobek yang baik. Dengan pemanasan akan menjadi lunak dan mencair pada suhu 109-120°C. Berdasarkan sifat permeabilitasnya yang rendah serta sifat-sifat mekaniknya yang baik, polietilen memiliki ketebalan 0,001 hingga 0,01 inci yang banyak digunakan sebagai bahan dasar dalam industri plastik. Karena sifatnya yang termoplastik, polietilen mudah dibuat plastik dengan derajat kerapatan yang baik. Polietilen tidak larut dengan pelarut apapun pada suhu kamar, tetapi mengembang oleh hidrokarbon dan tetraklorometana, tahan terhadap asam dan basa kecuali asam nitrat pekat, rentan terhadap cahaya dan oksigen. Secara umum polietilen dibagi menjadi beberapa kelas diantaranya (Peacock, 2000) :

1. Polietilen dengan densitas tinggi atau High Density Polyethylene (HDPE).

Strukturnya lebih dekat dengan polietilen murni, yang terdiri dari molekul tidak bercabang dengan beberapa defek menuju bentuk linearnya, dengan

rendahnya tingkat defek dan dapat menghindari penggabungan, sehingga derajat kristalisasi yang tinggi tercapai. HDPE memiliki densitas 0,94-0,97

g/cm<sup>3</sup>. HDPE lebih kaku dan keras dibandingkan bahan dengan densitas

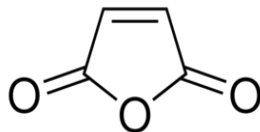
rendah, serta tahan korosi. Aplikasi HDPE misalnya papan pemotong makanan (talenan), dinding pelapis tahan korosi, pinggiran roda pipa dan perisai radiasi.

2. Polietilen dengan densitas rendah atau Low Density Polyethylene (LDPE), dinamakan LDPE karena terdiri dari konsentrasi substansial cabang dimana dapat menghindari proses kristalisasi, menghasilkan densitas yang relatif rendah. LDPE memiliki densitas 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>. Aplikasi LDPE misalnya sebagai tempat menyimpan makanan, peralatan laboratorium dan lapisan pelembab.
3. Linear Low Density Polyethylene atau polietilen linear (LLDPE) dengan densitas rendah terdiri dari molekul dengan tulang punggung polietilen linear yang ditempelkan dengan gugus alkil pendek secara random. LLDPE memiliki densitas 0,90-0,94 g/cm<sup>3</sup>.
4. Very Low Density Polyethylene atau polietilen dengan densitas sangat rendah dikenal sebagai polietilen dengan densitas ultra rendah, yang terbentuk dari polietilen linear densitas rendah dimana memiliki konsentrasi cabang rantai pendek lebih tinggi. Polietilen jenis ini memiliki densitas 0,86-0,90 g/cm<sup>3</sup>.

### **C.2. Maleic anhydride**

*Maleic anhydride* (2-5-furandion; *cis-butenedioik anhidrat*) dengan rumus umum C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan berat molekul 98,06 dapat dibuat dengan

mensublimasi asam maleat dan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dengan menurunkan tekanan. Skema struktur *Maleic anhydride* ditunjukkan pada Gambar 9.



**Gambar 14.** struktur kimia *Maleic anhydride*

Secara tradisional *Maleic anhydride* dibuat dengan mengoksidasi benzen atau senyawa aromatik. Karena harga benzen yang tinggi, sekarang pembuatan anhidrid maleat dilakukan dengan menggunakan n-Butana. *Maleic anhydride* larut dalam 100 gr pelarut pada suhu 25°C. *Maleic anhydride* digunakan pada proses sintesa diena (sintesa Diehls Alder), reaksi kopolimerisasi, pembuatan resin-Alkil dan bidang farmasi bersifat sangat iritatif. Umumnya senyawa dengan dua karbon ikatan rangkap dan karbon oksigen. *Maleic anhydride* dengan berat molekul 98,06 larut dalam air, meleleh pada temperature 57°C sampai 60°C, mendidih pada 202 °C dan *specific gravity* 1,5 (Gaylord, 1981) *Maleic anhydride* digunakan sebagai bahan kimia dalam sintesis asam fumarat dan tartaric, bahan kimia pertanian tertentu, pewarna celup, farmasi, dan resin dalam berbagai produk, juga digunakan sebagai co-monomer untuk resin poliester tak jenuh, bahan dalam agen pengikat yang digunakan untuk memproduksi kayu lapis.

### **C.3. Benzoyl Peroxide Sebagai Inisiator**

*Benzoyl Peroxide* merupakan senyawa peroksida yang berfungsi sebagai inisiator dalam proses polimerisasi dan dalam pembentukan ikatan silang dari berbagai material polimer. Senyawa peroksida ini dapat digunakan sebagai pembentuk radikan bebas. Peroksida organik seperti *Benzoyl Peroxide* diuraikan dengan mudah untuk menghasilkan radikal bebas *benzoyl*. *Benzoyl Peroxide* memiliki waktu paruh 0,37 jam pada suhu 100°C. Penambahan sejumlah zat pembentuk radikal akan memberikan ikatan polimer (Al-Malaika, 1997)

### **D. Spektrofometer Fourier Transform Infrared (FTIR)**

FTIR merupakan salah satu instrumen spektroskopi inframerah. FTIR lebih sensitif dan akurat misalkan dapat membedakan bentuk *cis* dan *trans*, ikatan rangkap terkonjugasi yang dalam spektrofotometer inframerah tidak dapat dibedakan. Spektra inframerah biasanya digunakan untuk analisis gugus fungsional utama senyawa organik. Oleh karena itu spektra inframerah dapat juga digunakan untuk merunut apakah suatu reaksi berlangsung karena reaksi senyawa organik adalah transformasi gugus fungsional (Sitorus, 2009).

Gambar yang menyatakan intensitas absorbansi lawan bilangan gelombang atau panjang gelombang disebut spektrum inframerah, sebagai pelengkap informasi dipakai tabel yang disebut tabel korelasi inframerah yang memuat informasi dimana berbagai gugus fungsional menyerap. Informasi yang disajikan dapat dilihat pada

Tabel 2 di bawah ini :

**Tabel 2.** Nilai serapan gugus fungsional

Gugus	Daerah Serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gugus	Daerah Serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )
N-H	3310-3500	S-H	2300-2700
O-H	3000-3700	C=O	1650-1850
C-H	2700-3000	C-N	1000-1350

(Jin & Bai, 2002).

Prinsip kerja FTIR adalah mendeteksi karakteristik vibrasi pada gugus fungsi kimia. Ketika sinar inframerah berinteraksi dengan sampel, ikatan kimia akan mengalami *stretching* ataupun *bending*. Daerah spektrum elektromagnetik inframerah terletak pada panjang gelombang yang lebih panjang bila dibandingkan dengan daerah sinar tampak, yang terletak dari panjang gelombang sekitar 400 nm hingga 800 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Kegunaan yang lebih penting dari spektrum inframerah adalah memberikan keterangan tentang molekul (Sastrohamidjojo, 1992).

### **E. Adsorpsi**

Adsorpsi merupakan proses penyerapan oleh suatu zat terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan padatan tanpa meresap ke dalam (Atkins, 1982). Bagian yang menempel biasa disebut dengan adsorbat sedangkan bagian tempat menempel atau terikat disebut dengan adsorben. Adsorpsi dipengaruhi oleh jenis permukaan suatu zat dan juga luas permukaannya. Adsorben yang cocok untuk proses adsorpsi molekul logam berat harus memenuhi beberapa syarat yaitu harga relatif murah dan mudah didapat, berkapasitas besar dan laju adsorpsi, selektivitas tinggi untuk

konsentrasi yang berbeda, dan efisien untuk menghilangkan berbagai zat warna sasaran (Crini & Badot, 2008).

Menurut jenisnya, adsorpsi terbagi menjadi dua yaitu adsorpsi secara fisika dan kimia:

1. Adsorpsi secara fisika

Merupakan adsorpsi yang didapati dengan metode Van der Waals, interaksi dipol dan ikatan hidrogen. Pada jenis ini, tidak terjadi pertukaran elektron antara adsorben dan adsorbat yang dikarenakan tidak diperlukan energi aktivasi pada saat adsorpsi dan waktu untuk mencapai keseimbangan yang relatif pendek sehingga dapat dikatakan tidak spesifik dan prosesnya cenderung reversibel.

2. Adsorpsi secara kimia

Merupakan adsorpsi yang hasilnya terjadi hubungan kimia antara molekul adsorben dan adsorbat, sehingga dikatakan memiliki spesifikasi dan prosesnya irreversibel dan menyebabkan perubahan pada sifat elektronik adsorben. Pada jenis ini dibagi menjadi dua macam menurut ikatannya, yaitu pengikatan adsorben dengan adsorbat oleh ikatan kovalen yang disebut adsorpsi kimia lemah dan pengikatan adsorben dengan adsorbat oleh ikatan ionik disebut adsorpsi kimia kuat (Mohamed, 2011).

SEKOLAH PASCASARJANA

### E.1. Isoterm adsorpsi

Proses adsorpsi dapat dipelajari dengan cara membuat salah satu faktor yang mempengaruhi adsorpsi berada dalam keadaan tetap. Tiga kondisi yang dapat dipilih ialah suhu tetap (isoterm), tekanan tetap (isobar), atau jumlah yang teradsorpsi dijaga tetap. Dari ketiga kondisi tersebut, penelusuran proses adsorpsi yang lebih mudah dilakukan pada kondisi isoterm. Terdapat beberapa model persamaan isoterm yang dapat digunakan untuk mengamati proses adsorpsi, diantaranya yaitu isoterm adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich* (Sugita *et al.*, 2009). Isoterm adsorpsi *Langmuir* didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu (a) adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (monolayer), (b) panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan, dan (c) semua situs dan permukaannya bersifat homogeny, sedangkan persamaan isoterm adsorpsi *Freundlich* didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun, adsorpsi *Freundlich* situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan isoterm adsorpsi *Langmuir* dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{maks}K_L} + \frac{1}{q_{maks}}C_e \dots\dots\dots (1)$$

Dimana,  $q_e$  = Banyaknya adsorbat yang teradsorpsi (mg/g)

$C_e$  = Konsentrasi larutan pada saat kesetimbangan (mg/L)

$K_L$  = Konstanta *Langmuir* dari energi adsorpsi yang diperoleh dari

slope dan intersept dengan memplotkan  $C_e/q_e$  terhadap  $C_e$

$q_{maks}$  = Kapasitas maksimum adsorpsi (mg adsorbat/q adsorben)

Untuk persamaan isoterm adsorpsi *Freundlich* dapat dituliskan sebagai berikut

:

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e \dots\dots\dots (2)$$

Dimana,  $q_e$  = Banyaknya adsorbat yang teradsorpsi (mg/g)

$C_e$  = Konsentrasi larutan pada saat kesetimbangan (mg/L)

$K_F$  dan  $1/n$  = Konstanta *Freundlich* dari kapasitas dan intensitas adsorpsi.

(Iftikhar *et al.*, 2009).

Persamaan persentase *Desorpsi*:

$$\% \text{ Desorpsi} = \frac{\text{Jumlah yang didesorpsi}}{\text{Jumlah yang diadsorpsi}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

Persamaan persentase adsorpsi:

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

Dimana,  $C_0$  = Konsentrasi awal larutan sampel (mg/L)

$C_e$  = Konsentrasi akhir larutan sampel (mg/L)

(Kumari & Sobha, 2016).

SEKOLAH PASCASARJANA



## E.2. adsorpsi pada sistem dinamis

Untuk menghitung kapasitas adsorpsi sistem dinamis, dihitung menggunakan persamaan model Thomas.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T q_o M}{Q} - \frac{K_T C_o}{Q} V \dots\dots\dots(5)$$

Dimana

- Co = konsentrasi influen (mg/L)
- Ce = konsentrasi efluen (mg/L),
- KTh = konstanta laju Thomas (mL/menit.mg),
- qo = kapasitas adsorpsi (mg/g),
- Q = laju alir influen (mL/menit),
- M = massa adsorben (g),
- Veff = volume efluen (L) (Nwabanne and Igbokwe, 2012).

## F. Air Asam Tambang (AAT)

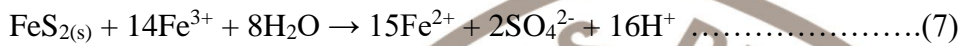
Oksidasi bahan pirit selama dan setelah penambangan menghasilkan asam sulfat dan ion logam. Produk-produk ini bereaksi dengan batuan induk dan air permukaan dan air tanah untuk menciptakan berbagai kimia air dari pH 2 hingga 8 dan konsentrasi ion yang meningkat. Perairan seperti itu secara tradisional disebut Air Asam Tambang (AAT) atau *Acid Mine Drainage* (AMD). Proses oksidasi pirit dan pengaruhnya terhadap sumber daya air telah dikenal selama berabad-abad (Nordstrom 2011; Seal dan Shanks 2008).

Air asam tambang terbentuk apabila mineral-mineral sulfida yang terkandung dalam batuan pada saat penambangan berlangsung bereaksi dengan air dan oksigen.

Oksidasi pirit ( $\text{FeS}_2$ ) akan membentuk ion ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sulfat, dan beberapa proton pembentuk keasaman sehingga kondisi lingkungan menjadi asam. Terjadinya air asam tambang diawali dari oksidasi pirit seperti digambarkan pada reaksi berdasarkan persamaan (5)-(8) (Nieto, 2006).



Oksidasi pirit oleh ion feri ( $\text{Fe}^{3+}$ ):



Oksidasi ion fero ( $\text{Fe}^{2+}$ ) oleh oksigen:

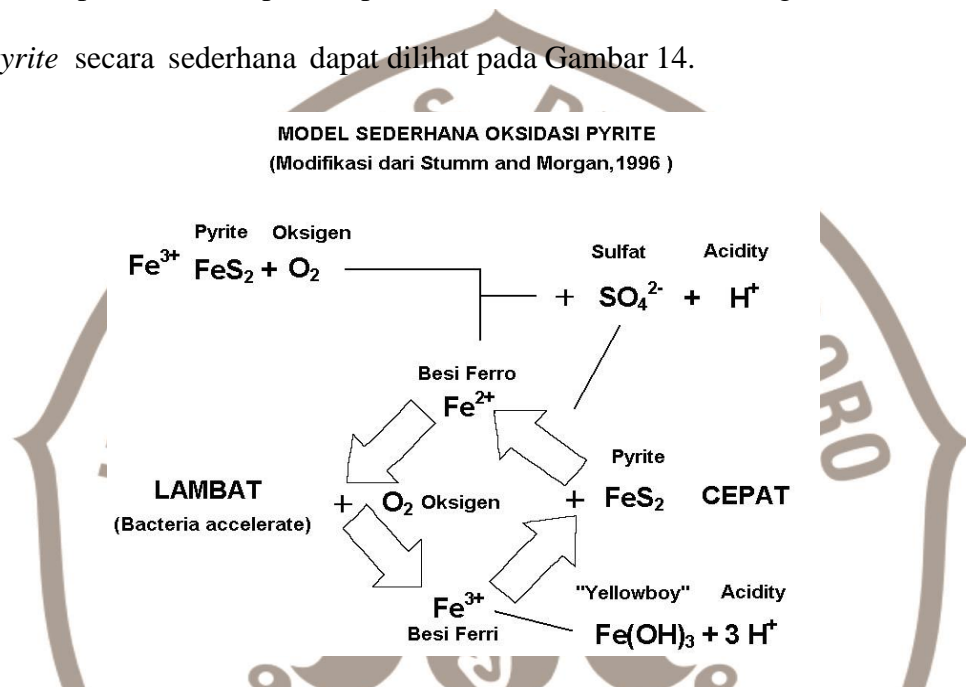


Pengendapan ion besi feri ( $\text{Fe}^{3+}$ ):



Reaksi logam Fe akan terakumulasi baik pada tanah maupun air. Di samping Fe juga dijumpai logam-logam lain seperti Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, dan lain-lain. Mineral sulfida umumnya terdapat pada lahan bekas tambang batubara selain pirit ( $\text{FeS}$ ) antara lain spalerit ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), milerit ( $\text{NiS}$ ), grinokit ( $\text{CdS}$ ), covelit ( $\text{CuS}$ ), kalkopirit ( $\text{CuFeS}$ ), dan lain-lain (Costelo, 2003). Reaksi oksidasi mineral sulfida dipengaruhi oleh sifat fisika dan kimia mineral sulfida, diantaranya adalah perbandingan stoikiometri kandungan logam dan sulfur dalam mineral sulfida dan ukuran permukaan mineral. Reaksi antara besi, oksigen dan air akan membentuk asam sulfat dan endapan besi hidroksida. Warna kekuningan yang mengendap di dasar saluran tambang atau pada dinding kolam pengendapan lumpur merupakan gambaran visual dari endapan besi hidroksida (*yellowboy*) (Nasir, Ibrahim and Arief, 2014)

Persamaan (7) akan berjalan hanya sampai tahap oksidasi *pyrite* karena konversi ion ferro ke bentuk ion ferri pada kondisi abiotik berjalan lambat pada pH lebih kecil dari 5 (Singer & Stumm, 1970). Bakteri pengoksidasi besi, terutama *Thiobacillus*, dapat mempercepat reaksi tersebut, dengan demikian aktivitas bakteri juga sangat berperan dalam proses pembentukan air asam tambang. Mekanisme oksidasi *pyrite* secara sederhana dapat dilihat pada Gambar 14.



**Gambar 15.** Mekanisme Dasar Oksidasi Pirit

Hasil penelitian analisis contoh air di PT. Jorong Barutama Greston dan di Pertambangan di desa Lemo, Kabupaten Barito Utara, Kalimantan Tengah menunjukkan bahwa pH dan kadar logam Fe dan Mn melebihi kadar ambang batas. Perbandingan hasil analisis contoh limbah air asam tambang terhadap standar baku mutu limbah cair untuk pertambangan dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Hasil analisis contoh limbah air asam tambang dan standar baku mutu limbah air asam tambang

No.	Parameter	Satuan	Hasil Analisis		Kadar Maksimum*
			Hakim, 2009	Irawan, 2016	
1.	pH	-	2,76	3,33	6,0-9,0
2.	Zat padat tersuspensi (TSS)	mg/L	-	107,67	200
3.	Besi (Fe)	mg/L	208	4,16	7
4.	Mangan (Mn)	mg/L	19,75	10,13	4
5.	Kadmium (Cd)	mg/L	-	-	0,05

Keterangan:

\* Peraturan Gubernur Kalimantan Selatan Nomor 036 Tahun 2008 tentang Baku Mutu Limbah Cair (BMLC) bagi Kegiatan Industri, Hotel, Restoran, Rumah Sakit, Domestik dan Pertambangan dan Kep.Men LH No.113 Tahun 2003 tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha dan Atau Kejiata Pertambangsn Batubara



SEKOLAH PASCASARJANA