

PEMANFAATAN KARBON AKTIF SEKAM PADI SEBAGAI ADSORBEN PHENANTRENA DALAM SOLID PHASE EXTRACTION

RINAWATI^{1*}, AGUNG ABADI KISWANDONO¹, NI LUH GEDE RATNA JULIASIH¹, DAN FERDIAN DICKY PERMANA¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung
Jl. Sumantri Brojonegoro No. 1 Bandar Lampung

*alamat email korespondensi: rinawati@fmipa.unila.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah : Diterima pada 24 November 2019 Diterima setelah direvisi pada 27 Desember 2019 Diterbitkan pada 30 Desember 2019	Teknik ekstraksi fase padat (<i>solid phase extraction</i> , SPE) telah banyak menggantikan ekstraksi cair-cair karena sifatnya yang lebih ramah lingkungan dengan menggunakan volume pelarut lebih sedikit, waktu yang cepat dan proses yang mudah. Namun demikian, selama ini adsorben yang umum digunakan pada SPE adalah silika atau polimer dari bahan kimia yang memerlukan teknologi tinggi sehingga harga SPE di pasaran relatif masih mahal untuk digunakan di laboratorium yang ada di Indonesia. Oleh karena itu dalam penelitian ini dipelajari pemanfaatan karbon aktif sekam padi untuk penentuan salah satu senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH), yaitu fenantrena. Limbah sekam padi diketahui dapat dimanfaatkan menjadi karbon aktif sebagai alternatif adsorben unggulan dari limbah pertanian yang terbarukan, murah dan melimpah di Indonesia termasuk di Lampung. Faktor yang mempengaruhi ekstraksi SPE seperti waktu ekstraksi, massa adsorben, konsentrasi adsorbat dan pH akan dievaluasi. Uji kinerja metode SPE untuk penentuan PAH akan ditentukan berdasarkan parameter akurasi, presisi dan linearitas. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum untuk waktu ekstraksi adalah 60 menit, massa konsentrasi adsorbat 10 ppm, massa adsorben 25 mg pada pH 3. Hasil uji kinerja analitik menggunakan parameter akurasi, presisi, dan linearitas telah memenuhi syarat keberterimaan yang menunjukkan bahwa metode SPE sebagai preparasi sampel untuk menentukan fenantrena di perairan dapat digunakan.
Kata Kunci: SPE; adsorben; karbon aktif; fenantrena, PAH	
Keywords: <i>SPE; adsorbent; activated carbon; phenantrena, PAH</i>	<i>Solid phase extraction (SPE) techniques have replaced liquid-liquid extraction extensively because they are more environmentally friendly by using fewer solvent volumes, quick time and easy processes. However, the commonly adsorbents used are silica or polymers from chemicals that require high technology so that the SPE price on the market is still relatively expensive to be used in laboratories of Indonesia. Therefore, this study aimed to use of activated carbon of rice husk for determining phenanthrene, one of the polycyclic aromatic hydrocarbon compounds. Rice husk has been used as activated carbon as excellent alternative adsorbent from renewable, inexpensive and abundant agricultural waste which is available in Indonesia, including in Lampung Province. Factors affecting SPE extraction such as extraction time, mass of adsorbent, adsorbate concentration and pH will be evaluated. The SPE method performance test for PAH determination will be determined based on parameters of accuracy, precision, linearity, detection limits and quantification limits. The results showed the optimum conditions for extraction time were 60 minutes, the mass of the adsorbate concentration was 10 ppm, the mass of the adsorbent was 25 mg at pH 3. The results of the analytical performance test using the parameters of accuracy, precision, linearity, detection limit and quantification limit had met the acceptance requirements which showed that SPE method as sample preparation can be used to determine phenanthrene in aqueous environment.</i>

PENDAHULUAN

Fenantrena merupakan salah satu polutan organik PAH yang banyak menarik perhatian karena sifatnya yang sangat beracun, mutagenik, dan karsinogenik. Selain itu senyawa ini bersifat persisten, dapat mengalami bioakumulatif, dan tersebar luas di lingkungan [1, 2]. *Environmental Protection Agency* (EPA USA) telah memasukkan PAH dalam daftar polutan organik utama karena

sifatnya yang banyak membahayakan lingkungan. Pemerintah Indonesia melalui Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 51 tahun 2004 telah memasukkan PAH sebagai salah satu parameter untuk menentukan kualitas air laut, baik untuk keperluan pelabuhan, wisata, mau pun biota laut.

Mengingat dampak negatif yang ditimbulkan oleh PAH yang tersebar dalam berbagai media lingkungan, maka perlu dilakukan pemantauan kadar PAH. Penentuan kadar PAH di

lingkungan merupakan analisis yang sulit karena berada pada rentang konsentrasi yang rendah dan matriks yang kompleks. Oleh karena itu diperlukan teknik ekstraksi sekaligus pemekatan yang efisien, ekonomis, cepat, mudah dan ramah lingkungan. Hal ini disebabkan karena umumnya pencemar senyawa-senyawa organik tersebut berada pada rentang konsentrasi yang rendah, bahkan kelumit, dan bersifat volatil atau semivolatil sehingga memerlukan metode analisis yang sensitif, akurat, cepat, dan limit deteksi yang rendah. Umumnya penentuan PAH dilakukan dengan instrumen canggih seperti kromatografi gas atau kromatografi cair. Namun, kemampuan instrumen tersebut untuk mendeteksi sampel dengan konsentrasi rendah pada sampel dengan matriks yang kompleks sangat tergantung pada preparasi sampel sebelumnya [3].

Selama ini preparasi sampel untuk menganalisis PAH di perairan dilakukan dengan teknik ekstraksi cair-cair. Hasil ekstraksi kemudian dimurnikan dengan menggunakan kolom kromatografi, dipekatkan, diuapkan, dan diidentifikasi dengan instrumen lain. Teknik preparasi sampel ini memerlukan jumlah pelarut yang banyak dan proses preparasi yang lama sehingga berpotensi menimbulkan pencemaran dan hilangnya analit selama analisis. Untuk mengatasi teknik cair-cair tersebut telah dikembangkan berbagai teknik ekstraksi seperti teknik ekstraksi padat (*solid phase extraction*, (SPE), *stir bar sorptive extraction* (SBSE), *matrix solid phase dispersion* (SPD), *single drop microextraction* (SDME) dan *solid phase microextraction* (SPME). Berbagai teknik ekstraksi yang dikembangkan tersebut bertujuan agar ekstraksi yang digunakan lebih ramah lingkungan (*green chemistry extraction*) dengan cara menghilangkan atau mengurangi jumlah pelarut, biaya dan waktu, serta potensi kehilangan analit selama proses ekstraksi dan pemurnian [4, 5].

Prinsip dasar dari teknik ekstraksi fase padat atau SPE adalah proses kesetimbangan partisi antara analit yang terjerap pada fase padat dan larutan sampel. Fase padat berfungsi sebagai adsorben, yang merupakan komponen utama dalam teknik ini yang diletakkan dalam kolom kaca atau plastik (*cartridge*) berukuran pendek atau dalam bentuk cakram (*disk*). Saat ini salah satu teknik teknik SPE yang lain yaitu *dispersive* SPE menggunakan adsorben yang tersebar pada larutan sampel yang mengandung analit target. Apabila dibandingkan dengan SPE sebelumnya, teknik *dispersive* SPE berlangsung lebih cepat, mudah dilakukan, dan menggunakan pelarut yang lebih sedikit [5, 6]. Pada adsorben ini proses isolasi, penghilangan pengotor, pemekatan dan pemurnian berlangsung. Sampai saat ini umumnya SPE yang

tersedia di pasaran menggunakan adsorben silica C18, material karbon, polimer yang difungsionalisasi dengan harga yang relatif mahal bagi laboratorium pengujian polutan organik di Indonesia. Karena itu penelitian untuk memperoleh material adsorben baru yang memiliki selektifitas tinggi sangat perlu dilakukan [6].

Di sisilain, beberapa studi telah menunjukkan penggunaan berbagai material limbah pertanian yang digunakan sebagai adsorben polutan lingkungan dengan bermacam-macam kondisi [9, 10, 11, 12, 13]. Limbah pertanian yang berlimpah yang ada di Indonesia termasuk di Provinsi Lampung adalah sekam padi. Sebagai salah satu negara dengan makanan pokoknya beras, Indonesia telah memproduksi padi 70,85 juta ton/tahun. Jika kadar sekam padi terhadap padi sekitar 20%, maka terdapat limbah 12,6 juta/tahun. Potensi limbah sekam padi yang besar ini masih belum optimal pemanfaatannya. Limbah sekam padi merupakan material terbarukan yang kaya akan seluloosa yang dapat dikonversi menjadi karbon aktif [11, 12]. Mengingat ketersediaan bahan baku sekam padi yang terbarukan dan melimpah, dan kemampuannya sebagai prekursor karbon aktif yang dapat mengadsorpsi PAH, maka dalam penelitian telah diaplikasikan karbon aktif sekam padi sebagai adsorben SPE untuk menentukan polutan organik PAH.

EKSPERIMEN

Material

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah sekam padi, NaOH 25%, HCl 1 N (37%, analysis grade), ZnCl₂ 10%, Metanol (HPLC grade), aquabides, air suling dan larutan standar fenantrena.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain adalah peralatan gelas, pH meter, Shaker, kertas saring biasa, siever, oven, Furnace, neraca analitik, Centrifuge, SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray*), FTIR (*Fourier Transform InfraRed*), dan spektrofotometer UV-VIS (*Ultra Violet-Visible*).

Prosedur

Penyiapan Adsorben

Metode pembuatan adsorben meliputi tahap penghilangan silika, karbonisasi dan aktivasi kimia. Penghilangan silika pada sekam padi dilakukan dengan mengekstraksi silika menggunakan zat kimia berupa NaOH 25 % sehingga memperoleh hasil larutan natrium silikat

dan residu berupa sekam padi yang sudah tidak mengandung silika. Selanjutnya sekam padi yang sudah tidak mengandung silika tersebut dibuat karbon aktif dengan cara karbonisasi menggunakan furnace pada suhu 300°C selama 2 jam. Setelah itu material yang sudah dikarbonisasi tersebut, dihaluskan dan diaktivasi kimia menggunakan garam seng klorida 30 % secara berlebih selama 3 jam. Selanjutnya karbon dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam untuk menguapkan seluruh kandungan air lalu didinginkan dalam desikator. Kemudian karbon dipanaskan kembali dengan menggunakan furnace pada suhu 400°C selama 1 jam. Setelah itu, karbon aktif diayak menggunakan Siever dengan ukuran 100 mikrometer untuk memperoleh ukuran yang homogen.

Karakterisasi Senyawa

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui bentuk morfologi dan komposisi dalam adsorben.

Optimasi Konsentrasi, Kadar Adsorben dan Waktu Kontak

Adsorben karbon aktif sebanyak 0,3 g dimasukkan ke dalam tabung SPE 50 ml dengan temperatur 25°C. Blanko sampel ditambah dengan PAH phenantrena standar serta dimasukkan ke tabung SPE, selanjutnya dicuci dengan pelarut pencuci dan dielusi dengan pelarut organik untuk mendesorpsi PAH. Kemudian eluatnya dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Cara yang sama dilakukan seperti tahap di atas dengan menggunakan variasi rentang pH 3, 5, 7, 9 dan 11, variasi waktu kontak pada rentang waktu 20, 40, 60, 80, 100, dan 120 menit.

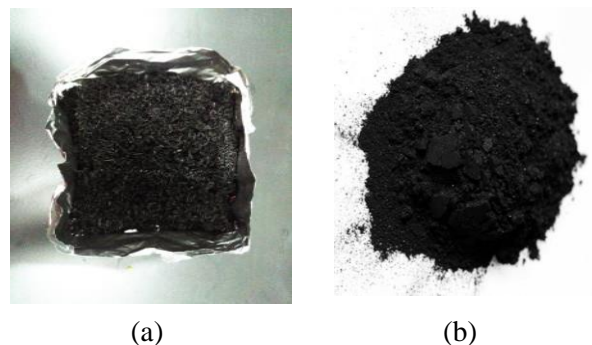
Uji Kinerja Ekstraksi SPE

Parameter linieritas ditentukan dengan mengukur larutan kerja standar dengan rentang konsentrasi 0,5-3 mg/L. Kemudian membuat kurva kalibrasi dengan memplot intensitas terhadap konsentrasi standar sehingga diperoleh koefisien regresi dari kurva kalibrasi. Parameter presisi dilakukan menggunakan ulangan sampel sebanyak 6 kali. Teknik spiking sampel digunakan untuk menentukan parameter akurasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

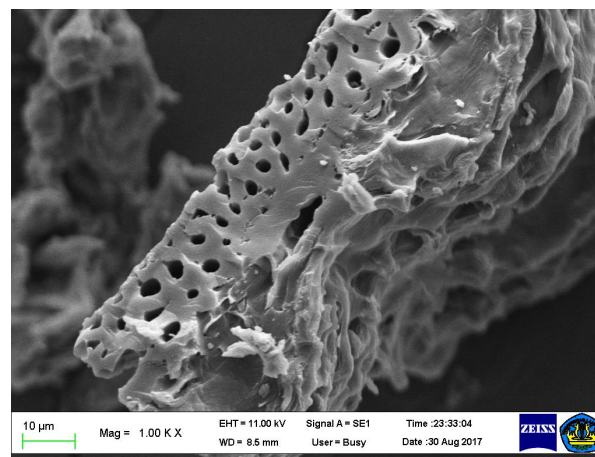
Karakterisasi Senyawa

Sekam padi yang telah dikarbonisasi dapat dilihat pada **Gambar 1 (a)** dan telah menjadi karbon aktif pada **Gambar 1 (b)**.



Gambar 1, Sekam padi (a) hasil karbonisasi, (b) karbon aktif

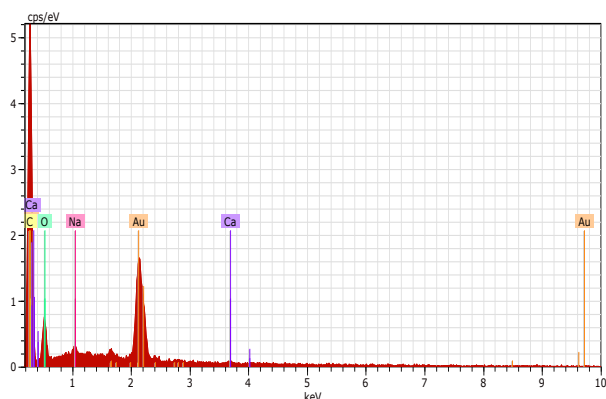
Sekam padi yang telah menjadi karbon aktif ini kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM seperti terlihat pada **Gambar 2**. Hasil analisis menunjukkan bahwa telah terbentuk pori-pori pada seluruh permukaan karbon aktif sekam padi. Pori terdistribusi secara merata dengan ukuran yang beragam pada rentang 5-200 µm.



Gambar 2. Hasil SEM karbon aktif sekam padi

Komposisi karbon aktif dianalisis menggunakan SEM-EDX seperti terlihat pada **Gambar 3**. Hasil tersebut menunjukkan bahwa komposisi karbon aktif terdiri dari unsur karbon, oksigen dan unsur pengotor kalsium dan natrium berturut-turut sebesar 87,47%; 11,06%; 0,74%; dan 0,73%. Hasil ini mengindikasikan proses karbonisasi telah berjalan dengan baik dengan mengubah hampir semua senyawa organik pada sekam padi menjadi karbon. Proses aktivasi fisika dan kimia berikutnya membuat pori-pori menjadi

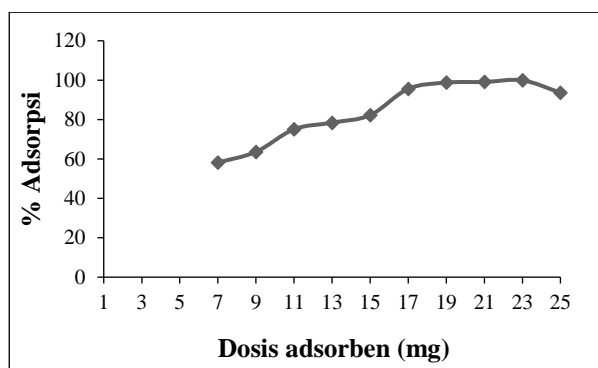
lebih terbuka dan jumlahnya dapat bertambah dari sebelumnya.



Gambar 3. Hasil SEM-EDX karbon aktif sekam padi

Optimasi Kadar Adsorben, Konsentrasi, dan Waktu Kontak

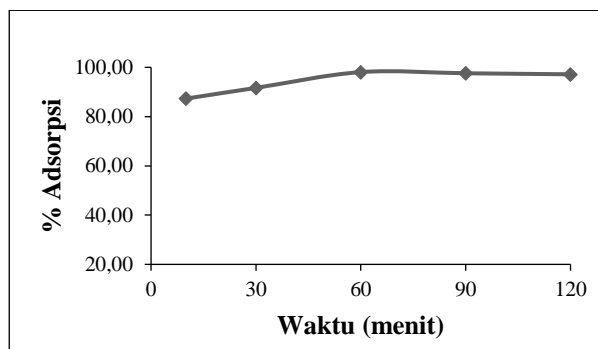
Hasil optimasi kadar adsorben dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Optimasi kadar adsorben

Berdasarkan grafik di atas dapat dilihat bahwa penambahan dosis adsorben 7 mg sampai 23 mg jumlah fenantrena yang terserap semakin meningkat hingga titik optimum sebesar 99,93%. Sedangkan pada dosis 25 mg mengalami penurunan yang diakibatkan pori-pori pada adsorben sudah mulai jenuh.

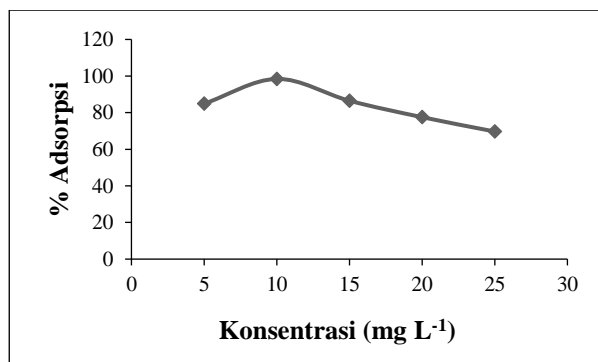
Laju adsorpsi antara adsorben terhadap fenantrena berperan untuk menentukan kondisi optimum interaksi fenantrena dalam larutan dan keadaan kesetimbangannya terhadap adsorben. Interaksi fenantrena terhadap adsorben karbon aktif dipelajari dengan menentukan waktu optimum interaksi fenantrena dan adsorben pada dosis optimum. Hasil adsorpsi fenantrena oleh karbon aktif yang didasarkan pada waktu disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Optimasi waktu kontak

Persen fenantrena yang teradsorpsi terhadap waktu interaksi mengalami peningkatan mulai 10 menit pertama hingga mencapai waktu optimum 60 menit, dan pada menit selanjutnya adsorpsi mengalami relatif stabil.

Optimasi konsentrasi fenantrena sebagai adsorbat dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Optimasi kadar adsorbat

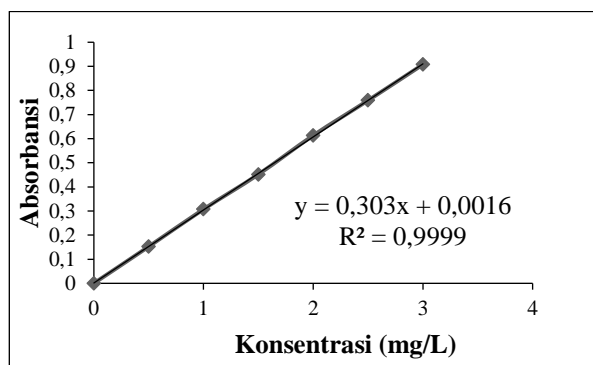
Hasil tersebut menunjukkan bahwa pada konsentrasi 5 - 10 mg/L adsorpsi mengalami peningkatan hingga titik optimum, namun pada konsentrasi 10-25 mg/L proses adsorpsi mengalami penurunan. Kecenderungan ini hampir sama dengan penelitian yang dilakukan oleh peneliti lainnya [8] dengan menggunakan karbon aktif yang berbeda sumbernya.

Uji Kinerja Ekstraksi

Linearitas

Linearitas menunjukkan kemampuan suatu metode untuk memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linearitas yang baik akan memberikan nilai koefisien korelasi mendekati angka 1. Nilai koefisien korelasi untuk penentuan kadar fenantrena dapat dilihat pada kurva kalibrasi yang disajikan pada Gambar 7. Hasil ini menunjukkan kurva kalibrasi yang digunakan memiliki linearitas

yang baik seperti yang terlihat pada nilai koefisien korelasi sebesar 0,999.



Gambar 7. Kurva kalibrasi fenantrena

Presisi

Presisi menunjukkan kedekatan antara ulangan hasil pengukuran yang satu dengan ulangan pengukuran yang lainnya pada sampel yang homogen. Teknik ini dapat dilakukan dengan melakukan beberapa pengulangan pengukuran satu sampel pada hari, analis dan kondisi yang sama (*repeatability*) atau minimal salah satu faktor tersebut berbeda (*reproducibility*). Syarat keberterimaan presisi metode tehnik *repeatability* dinyatakan dengan persen standar deviasi relatif (%RSD) harus lebih kecil dari persen standar deviasi Horwitz repeatability (%RSDr Horwitz). Persen RSD dari 6 ulangan menunjukkan nilai sebesar 10,87%. Hasil masih lebih kecil dari nilai %RSD Horwitz yang sebesar 11%.

Akurasi

Akurasi merupakan salah satu parameter verifikasi metode analisis yang menggambarkan kedekatan hasil pengukuran dengan nilai yang sebenarnya. Beberapa cara dapat digunakan untuk menyatakan akurasi diantaranya dengan menggunakan teknik *spike* atau persen perolehan kembali (% *recovery*). Teknik *spiked* bertujuan untuk mengevaluasi/melihat pengaruh matriks sampel terhadap analit dari larutan standar. Teknik ini dilakukan dengan penambahan larutan standar dengan jumlah tertentu pada larutan sampel. Menurut AOAC [13] bahwa nilai rentang maksimum persen *recovery* untuk kadar analit 1 mg/L adalah 80-110%. Akurasi hasil diperoleh nilai % *recovery* sebesar 80,38% yang berarti menunjukkan persen perolehan kembali pada adsorpsi ini masih memenuhi syarat keberterimaan.

SIMPULAN

Karbon aktif dari sekam padi telah berhasil digunakan sebagai adsorben potensial teknik SPE untuk mengekstraksi senyawa PAH di perairan diantaranya fenantrena.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Lampung (LPPM Unila) atas dukungan dana penelitian melalui skim DIPA BLU tahun 2019 dengan kontrak nomor: 2229/UN26.21/PN/2019.

REFERENSI

- [1] W. Yang, Y. Lang, and G. Li, "Cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils from Jiaozhou Bay wetland", *Chemosphere*, vol. 112, pp. 289-295, 2014.
- [2] Y. Zhang, S. Dong, H. Wang, S. Tao, and R. Kiyama, "Biological impact of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons (ePAHs) as endocrine disruptors", *Environmental Pollution*, vol. 213, pp. 809-824, 2016.
- [3] Y. Wen, L. Chen, J. Li, D. Liu, and L. Chen, "Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 59, pp. 26-41, 2014.
- [4] S. Armenta, S. Garrigues, and M. d. I. Guardia, "The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 2-8, 2015.
- [5] Rinawati, "Green Analytical Chemistry: Solid Phase Microextraction (SPME) dan Pressurized Fluid Extraction (PFE) untuk Penentuan Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)", *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 63-7, 2017.
- [6] L. Mijangos, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, L. Fernández, and O. Zuloaga, "Simultaneous determination of a variety of endocrine disrupting compounds in carrot, lettuce and amended soil by means of focused ultrasonic solid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction as simplified clean-up strategy", *Journal of*

- Chromatography A.*, vol. 1389, pp. 8-18, 2015.
- [7] A. Gholami, F. Bahrami, and M. Faraji, "Nano graphene oxide as solid phase extraction adsorbent coupled with dispersive liquid-liquid microextraction to determine ultratrace quantities of propranolol from urine samples", *Trends Journal of Sciences Research*, vol. 3, no. 2, pp. 82–89, 2018.
- [8] B. Buszewski dan M. S. Mlynska, "Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 3, pp. 198-213, 2012.
- [9] W. Guo, S. Wang, Y. Wang, S. Lu, and Y. Gao, "Sorption removal of phenanthrene from aqueous solutions using magnetic and non-magnetic rice husk-derived biochars", *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 5, pp. 172382, 2018.
- [10] C. Owabor, S. Agarry, and D. Jato, "Removal of naphthalene from aqueous system using unripe orange peel as adsorbent: effects of operating variables," *Desalination and Water Treatment*, vol. 48, no. 1, pp. 315-319, 2012.
- [11] R. Auliya, N. L. G. R. Juliasih, and R. Rinawati, "Pembuatan dan karakterisasi karbon aktif dari kulit pisang kepok (*Musa Paradisiaca L.*) sebagai adsorben senyawa Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Fenantrena," *Analit: Analytical and Environmental Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 126-138, 2018.
- [12] H. Gupta, "Removal of Phenanthrene from Water Using Activated Carbon Developed from Orange Rind", *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, vol. 3, no. 7, pp. 0248-0255, 2015.
- [13] S. M. Yakout, A. A. M. Daifullah, and S. A. El-Reefy, "Adsorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural wastes Adsorption Science and Technology," *Adsorption Science & Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 293-302, 2013.
- [14] S. M. Yakout, A. A. M. Daifullah, and S. A. El-Reefy, "Adsorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes," *Adsorption Science and Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 293-302, 2013.
- [15] V. Fierro, A. Basta, G. Muñiz, H. El-Saied, and A. Celzard, "Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid", *Jurnal Hazard Mater*, vol. 181, no. 1-3, pp. 27–34, 2010.
- [16] G. W. J. Latimer, *Official methods of analysis of AOAC International*, Maryland: AOAC, 2012.