

Adsorpsi Simultan Ion Cd(II) pada Abu Dasar Batubara Teraktivasi

Chairil Anwar^{1,*}, Dwi Putra Wijaya², Nurharis Munandar², Ridho Bonaventura²,
Fajar Y.S.T. Hutagalung²

¹Program Studi Pengolahan Limbah Industri, Politeknik AKA Bogor, Bogor, Jawa Barat 16154

²Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sam Ratulangi, Manado, Sulawesi Utara 95115

*Corresponding author: Chem2chairil@gmail.com

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi simultan ion Cd(II) menggunakan abu dasar batubara teraktivasi. Penelitian dilakukan dengan mengaktivasi abu dasar batubara menggunakan HCl pekat. Karakterisasi abu dasar batubara teraktivasi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer infra merah dan difraktometer sinar-X. Parameter yang dipelajari meliputi pengaruh pH dan variasi waktu kontak. Mekanisme adsorpsi diketahui melalui desorpsi dengan menggunakan pelarut aquades dan KNO₃. Konsentrasi ion logam yang tersisa setelah adsorpsi dan desorpsi ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa abu dasar batubara teraktivasi telah terbentuk dengan baik. Kondisi optimum adsorpsi ion logam Cd(II) abu dasar batu bara teraktivasi adalah pH 5 dan waktu kontak 60 menit. Parameter kinetika adsorpsi abu dasar teraktivasi mengikuti persamaan kinetika pseudo orde dua dengan nilai konstanta laju pada ion Cd (II) 0,209 dan 1,734 g.mg⁻¹.min⁻¹. Model isoterm adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dengan konstanta kesetimbangan sebesar 13125,6 L.mol⁻¹. Kapasitas adsorpsi sebesar 1,0433 x 10⁻⁵ dan melibatkan energi adsorpsi sebesar 23,49. Mekanisme adsorpsi simultan ion Cd(II) dipengaruhi oleh berbagai interaksi yaitu: mekanisme pemerangkapan (28,26), mekanisme pertukaran ion (23,06).

Kata kunci: abu dasar batubara; adsorpsi; ion Cd(II)

Simultaneous Adsorption of Cd(Ii) Ions on Activated Coal Bottom Ash

Abstract

The research on the simultaneous adsorption of Cd(II) ions on activated coal bottom ash as an adsorbent has been carried out. The research was conducted by activating the coal bottom ash using concentrated HCl. Activated and dithizone-immobilized coal bottom ash were characterized using Fourier Transform Infra-Red (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) analysis. Parameters of metal adsorption examined in this study include the effect of pH and interaction time. Desorption was examined to understand the mechanisms of adsorption by using H₂O and KNO₃. The concentration of metal ions remaining in the solution after adsorption and desorption was determined using an atomic absorption spectrophotometer. The result showed that activated coal bottom ash has been carried out. The optimum conditions for Cd(II) adsorption using coal bottom ash are at pH 5 with 60-minute contact. The Adsorption kinetics follow the pseudo-second-order model with the Cd (II) rate constant of 0,209 and 1.734 g.mg⁻¹.min⁻¹. The Isoterm of adsorption follows the Langmuir Model with an equilibrium constant is 13125.6 L.mol⁻¹. Adsorption capacity is 1.0433 x 10⁻⁵ with energy 23.49. The simultaneous adsorption mechanism of Cd(II) is formed by various interactions such as physical adsorption (28,26) and the mechanism of ion exchange (23.06).

Keywords: Coal bottom ash; adsorption; Cd(II)

PENDAHULUAN

Keberadaan logam berat dalam sistem perairan menjadi masalah lingkungan yang serius karena sifatnya beracun, mengakibatkan akumulasi dalam tubuh, dan non-biodegradable. Salem et al, (2000) melaporkan bahwa pencemaran lingkungan perairan disebabkan adanya pelarutan logam berat di udara oleh air hujan dan kemudian terbawa ke sungai. Menurut Volesky (2001) salah satu logam berat yang menempati urutan teratas sebagai logam berat yang sering mencemari lingkungan, khususnya lingkungan perairan adalah Kadmium.

Logam kadmium dapat meningkat jumlahnya dalam lingkungan karena proses pembuangan sampah industri maupun penggunaan minyak sebagai bahan bakar (Pacyna, 1987). Disamping itu, daerah pertambangan seperti pertambangan seng (Zn), timbal (Pb) maupun tembaga (Cu) selalu mengandung kadmium sebagai bahan sampingan. Kadmium dapat masuk kedalam tubuh melalui makanan dan minuman atau partikel debu yang tercemar kadmium (Manahan, 2001). Keracunan kadmium yang kronis dapat menyebabkan penyakit yang serius seperti kegagalan fungsi ginjal dan deformasi tulang seperti penyakit itai-itai yang pernah terjadi pada tahun 1912 di Jepang. Menurut Badan Standar Nasional, kadar maksimum kadmium dalam air minum adalah $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$.

Abu dasar (*bottom ash*) merupakan limbah padat yang diperoleh dari hasil pembakaran batubara disamping abu layang (*fly ash*). Berdasarkan hasil penelitian Gorme et al., (2010) bahwa adanya mineral kuarsa (SiO_2) dan mullit (Al_2O_3) dalam sampel abu dasar batubara menunjukkan adanya silikon dan aluminium. Mineral tersebut mirip dengan mineral yang ditemukan dalam zeolit yang telah dikenal sebagai adsorben yang baik untuk mengadsorpsi logam berat. Di sisi lain, ditizon (difeniltiokarbazon) merupakan salah satu senyawa pengompleks organik yang memiliki atom donor lebih dari satu (atom S, N) dan dalam berbagai penelitian menunjukkan selektifitas yang baik terhadap beberapa ion logam seperti Ag, Hg, Cu (Friedeberg, 1955); Cd, Ni (Manzoori dan Karimnezhad, 2004); dan Pb (Rajesh dan Manikandan, 2008), imobilisasi abu dasar batubara dengan ditizon diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektivitas abu dasar batubara terhadap ion Cd(II).

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Analytik Jena contrAA 300, Spektrometer Infra Merah Shimadzu model FTIR 8201, Difraktometer Sinar X Rigaku miniflex 600, alat-alat gelas laboratorium kualitas Pyrex (gelas beker, corong gelas, labu ukur, gelas arloji), penyaring Buchner, pengaduk magnetik, seperangkat alat refluks, ayakan 250 mesh, kertas saring whatman 42, neraca analitis (Metler AE 200), pH meter (TOA Electronics Model HM-5B). Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain : Abu dasar batubara PLTU Pacitan; Etanol 99 % (Merck); HCl pekat 37% (Merck); Kadmium(II) Sulfat ($\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); Kalium Nitrat (Merck) KNO_3 0,1 M akuades dan akuabides.

Prosedur Penelitian

Aktivasi Abu Dasar Batubara

Abu dasar batubara yang akan diaktivasi ditumbuk dan diayak dengan ukuran 250 mesh. Proses aktivasi dilakukan dengan cara merefluks 20 gram abu dasar batubara dalam 120 mL HCl pekat yang telah diencerkan (1:1) selama 4 jam. Campuran disaring dan dicuci dengan akuabides sampai filtrat netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada 1600°C selama 6 jam. Hasil aktivasi dikarakterisasi dengan alat XRD dan FTIR (Handayani, 2014).

Pengaruh pH Larutan

Larutan campuran Cd(II) sebanyak 30 mL masing-masing konsentrasi 50 ppm ditambahkan 0,1 gr abu dasar teraktivasi. pH larutan divariasikan pada pH 3-7. Proses adsorpsi dilakukan selama 60 menit. Adsorben disaring dan kandungan logam dalam filtrat dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom (Handayani, 2014).

Pengaruh Variasi Waktu Adsorpsi

Larutan campuran Cd(II) sebanyak 30 mL dengan konsentrasi 50 ppm ditambahkan 0,2 gram abu dasar teraktivasi pada larutan pH optimum. Proses adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu 5; 15; 30; 45; 60 dan 90 menit. Adsorben disaring dan kandungan logam dalam filtrat dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom (Handayani, 2014).

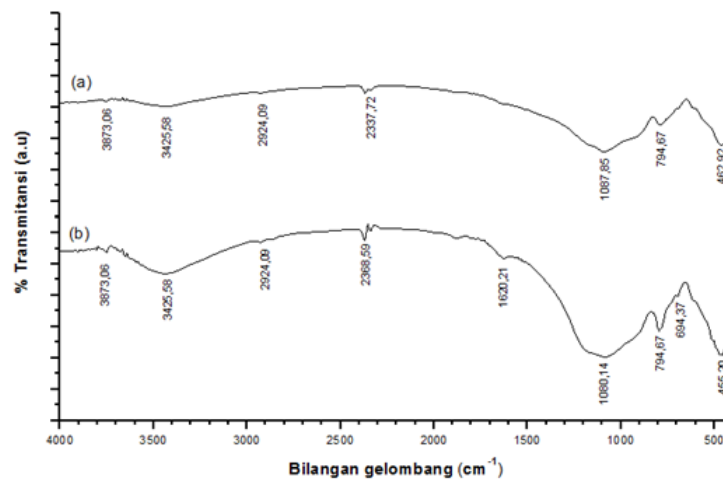
Mekanisme Adsorpsi

Endapan yang telah diadsorpsi, dikeringkan selanjutnya untuk dilakukan proses desorpsi menggunakan pelarut H₂O dan KNO₃ untuk mengetahui mekanisme reaksi desorpsi (Handayani, 2014).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivasi Abu Dasar Batubara

Karakterisasi dasar sebelum dan setelah aktivasi menggunakan spektrofotometer inframerah bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsional yang ada pada adsorben. Spektra infra merah sebelum dan setelah aktivasi disajikan pada gambar 1.



Gambar 1. Spektra infra merah (a) abu dasar batubara sebelum aktivasi dan (b) abu dasar batubara setelah aktivasi

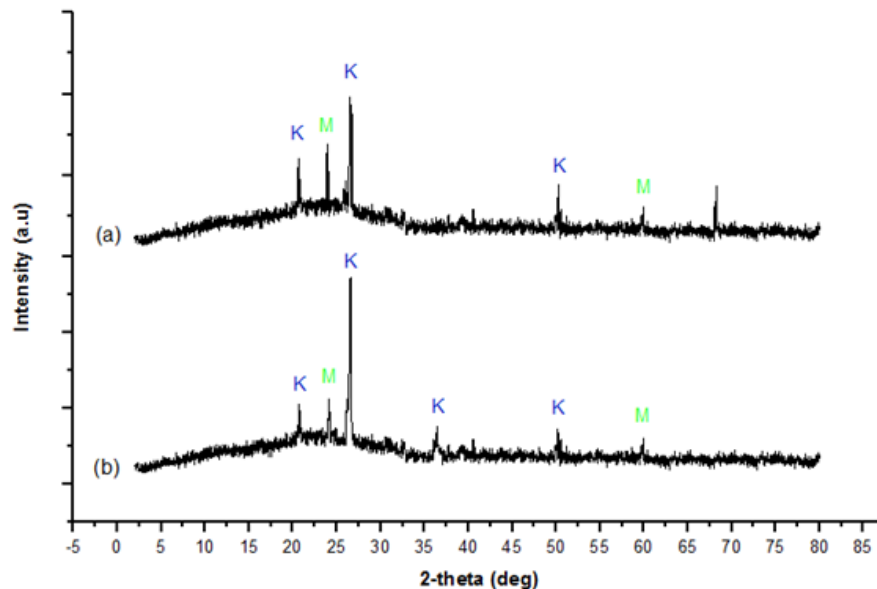
Spektra pada Gambar 1. menunjukkan adanya serapan lebar pada bilangan gelombang 3425 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya vibrasi ulur OH pada Si-OH dan molekul air dalam abu dasar batubara. Serapan ini diperkuat dengan adanya vibrasi tekuk O-H pada bilangan gelombang 1620 cm⁻¹. Bilangan gelombang 1087 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur Si-O dari gugus Si-O-Si dan Si-O-Al dari abu dasar.

Karakterisasi abu dasar batubara sebelum dan setelah aktivasi dilakukan pula dengan menggunakan difraktometer sinar-X yang bertujuan untuk mengetahui jenis mineral penyusun abu dasar batubara. Difraktogram pada abu dasar batubara sebelum dan setelah aktivasi disajikan pada gambar 2.

Berdasarkan data JCPDS no.46-1045, puncak yang muncul pada d-spacing 4,25; 3,33; 2,49 dan 1,82 Å merupakan puncak kuarsa (SiO₂) sedangkan berdasarkan data JCPDS no.15-0776, puncak yang muncul pada d-spacing 3,69; 2,49; 2,28 dan 1,54 Å merupakan puncak mullit (Al₂O₃).

Berdasarkan data difraktogram, dapat diinterpretasi bahwa mineral kuarsa dan mullit muncul pada abu dasar sebelum aktivasi dan setelah aktivasi. Mineral kuarsa lebih mendominasi daripada mineral mullit pada abu dasar teraktivasi. Selain itu puncak kuarsa

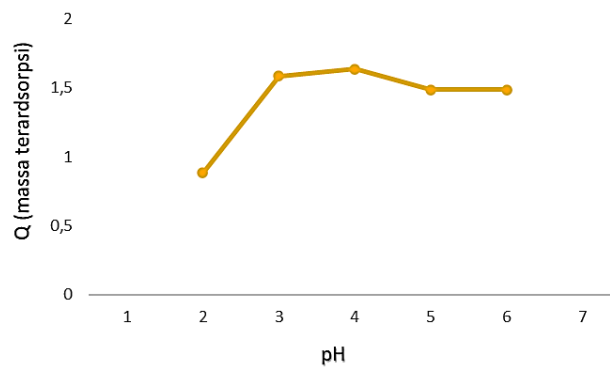
terlihat lebih tinggi dari pada puncak mullit. Semakin tinggi suatu puncak pada difraktogram XRD maka kristalinitas zat juga semakin meningkat. Dengan demikian mineral kuarsa memiliki derajat kristalinitas yang lebih tinggi dan merupakan komponen penyusun yang paling dominan dibandingkan dengan mullit. Berdasarkan difraktogram juga dapat disimpulkan bahwa proses aktivasi tidak merusak struktur kristalinitas abu dasar batubara. Terdapat puncak yang terdeteksi pada 2θ sebelum aktivasi yaitu 62,28 yang ternyata tidak muncul lagi pada difraktogram abu dasar teraktivasi. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh hilangnya pengotor oksida logam bebas yang dapat mengganggu proses adsorpsi.



Gambar 2. Difraktogram (a) abu dasar sebelum aktivasi dan (b) abu dasar setelah aktivasi

Pengaruh pH Larutan

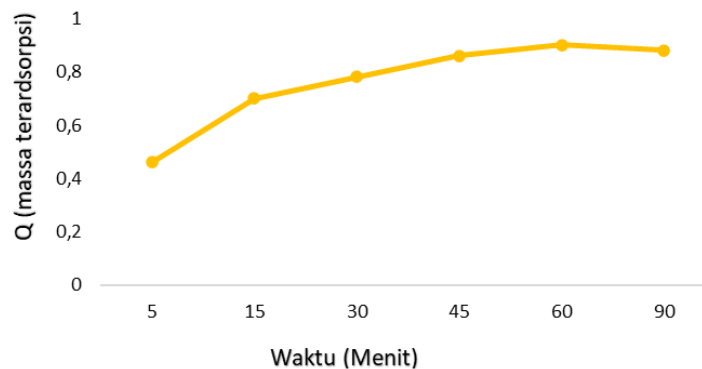
Hasil penelitian adsorpsi ion logam Cd(II) dengan menggunakan adsorben abu dasar batubara teraktivasi dan abu dasar teraktivasi disajikan pada Gambar 3. Data hasil variasi pH menunjukkan bahwa pada pH yang berbeda, jumlah ion logam yang teradsorpsi juga berbeda. pH larutan ini dapat mempengaruhi kapasitas adsorpsi dari adsorben terhadap ion logam. Gambar 3. menjelaskan bahwa terjadi peningkatan jumlah ion logam yang teradsorpsi dengan meningkatnya pH larutan adsorpsi ion logam Cd(II) terhadap abu dasar teraktivasi. pH larutan optimum baik untuk adsorben aktivasi maupun imobilisasi ditizon terjadi pada pH 5. Handayani (2014) menyatakan bahwa logam Cd(II) dalam larutan dengan pH di bawah 7 spesiasinya berada dalam bentuk kation logam dengan bilangan oksidasi $+2$ (M^{2+}). Pada pH 7 adsorpsi ion logam Cd(II) mengalami penurunan. pH larutan mempengaruhi kemampuan adsorben dalam mengikat kation logam. Pada kondisi optimum jumlah ion logam yang berinteraksi dengan situs aktif dari adsorben mencapai jumlah maksimum. Hal ini disebabkan pada pH tersebut jumlah ion H^+ dalam larutan semakin berkurang, sedangkan keberadaan ion OH^- masih belum cukup untuk mengendapkan ion logam.



Gambar 3. Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion Cd(II)

Pengaruh Variasi Waktu Adsorpsi

Kajian pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cd(II) dilakukan dengan menggunakan abu dasar batubara teraktivasi diinteraksikan dengan larutan campuran logam Cd(II) dengan konsentrasi ion logam 50 ppm pada pH optimum 5. Adsorben yang diinteraksikan sebanyak 0,2 gr. Variasi waktu interaksi dilakukan pada rentang 5-90 menit. Konsentrasi logam yang tersisa setelah adsorpsi ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Hasil penelitian adsorpsi ion logam Cd(II) dengan menggunakan adsorben abu dasar batubara teraktivasi dengan variasi waktu interaksi disajikan pada Gambar 4. berdasarkan gambar tersebut terlihat bahwa waktu interaksi mempengaruhi jumlah ion logam yang dapat diserap oleh suatu adsorben. Jumlah ion logam yang teradsorpsi meningkat seiring dengan meningkatnya waktu adsorpsi hingga mencapai waktu optimum.



Gambar 4. Pengaruh waktu interaksi terhadap jumlah ion Cd(II) teradsorpsi pada adsorben abu dasar teraktivasi

Gambar 4 menunjukkan waktu optimum adsorpsi Cd(II) pada abu dasar aktivasi adalah 60 menit. Peningkatan jumlah adsorpsi ini disebabkan oleh adanya kesempatan yang lebih lama untuk terjadinya interaksi antara situs adsorben ion logam dalam larutan. Kinetika orde reaksi pada Adsorpsi Cd(II) dapat dilihat pada Tabel 1.

Waktu optimum menunjukkan bahwa telah tercapai kesetimbangan dalam interaksi antara ion logam dengan situs aktif pada adsorben sehingga saat tercapai kesetimbangan jumlah ion yang teradsorpsi akan sama dengan jumlah ion logam yang terdesorpsi. Pada waktu interaksi yang lebih lama adsorpsi cenderung tetap atau bahkan turun disebabkan kondisi permukaan adsorben yang telah jenuh sehingga adsorben tidak dapat menyerap ion logam

lagi walaupun waktu interaksi semakin bertambah. Adapun penurunan adsorpsi kemungkinan disebabkan lepasnya kembali logam akibat pengadukan.

Tabel 1. Konstanta laju pseudo-satu (k_1) dan pseudo-dua (k_2) pada adsorpsi Logam Cd(II)

Adsorben abu dasar Teraktivasi	Orde pseudo-satu Lagergren		Orde pseudo-dua Ho	
	k_1	R^2	k_2	R^2
	0,0353	0,9022	0,2088	0,9982

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1)$$

$$\frac{1}{q_e} = 1,0586 ; q_e = \frac{1}{1,0586}$$

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = \frac{1}{h} = 5,3671 \rightarrow h = \frac{1}{5,3671}$$

$$h = k_2 q_e^2 \rightarrow k_2 = \frac{h}{q_e^2}$$

$$k_2 = \frac{1}{5,3671} (1,0586)^2 ;$$

$$\mathbf{k_2 = 0,2088 \quad R^2 = 0,9982}$$

Parameter kinetika adsorpsi Cd(II) pseudo orde 2 Ho dapat dilihat seperti pada persamaan 1. Waktu optimum menunjukkan bahwa telah tercapai kesetimbangan dalam interaksi antara ion logam dengan situs aktif pada adsorben sehingga saat tercapai kesetimbangan jumlah ion yang teradsorpsi akan sama dengan jumlah ion logam yang terdesorpsi. Pada waktu interaksi yang lebih lama adsorpsi cenderung tetap atau bahkan turun disebabkan kondisi permukaan adsorben yang telah jenuh sehingga adsorben tidak dapat menyerap ion logam lagi walaupun waktu interaksi semakin bertambah. Adapun penurunan adsorpsi kemungkinan disebabkan lepasnya kembali logam akibat pengadukan.

Mekanisme adsorpsi

Pada penelitian ini, selain mempelajari kapasitas adsorpsi abu dasar teraktivasi terhadap ion logam Cd(II) juga dipelajari jenis interaksi yang terjadi antara ion logam dan adsorben. Desorpsi sekuensial dilakukan secara bertahap menggunakan pelarut aquades dan KNO₃. Desorpsi menggunakan aquades dilakukan untuk mengetahui adanya ikatan Van der Waals yang terjadi antara adsorben dan logam. Berdasarkan hasil desorpsi yang dilakukan didapatkan banyaknya ion Cd(II) yang dapat didesorpsi dengan aquades adalah 28,26 %. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses adsorpsi Cd(II) terjadi melalui interaksi fisika yaitu melalui ikatan Van der Waals. Ikatan Van der Waals merupakan ikatan yang dihasilkan dari interaksi dipol-dipol yang diakibatkan perpindahan elektron antar molekul.

Berdasarkan hasil desorpsi yang dilakukan menggunakan KNO₃ diperoleh jumlah ion Cd(II) yang dapat didesorpsi adalah 23,07 %. Desorpsi menggunakan pelarut KNO₃ bertujuan untuk mengetahui adanya ikatan ion dan pertukaran Kation yang terjadi antara KNO₃ dengan logam Cd(II). Ikatan yang terjadi melalui pertukaran ion merupakan ikatan yang kuat karena itu digunakan pelarut KNO₃ untuk melepaskan ion Cd(II).

KESIMPULAN

Material adsorben abu dasar teraktivasi telah berhasil disintesis. Kondisi optimum adsorpsi simultan ion Cd(II) pada abu dasar batubara teraktivasi berada pada pH 5 dengan massa waktu kontak selama 60 menit. Adsorpsi simultan ion logam Cd(II) pada abu dasar batubara teraktivasi mengikuti kinetika orde pseudo-dua dengan konstanta laju sebesar 0,9622 serta mengikuti model isoterm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi abu dasar teraktivasi

$1,0433 \times 10^{-5}$ yang melibatkan energi adsorpsi sebesar $23,49 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mekanisme adsorpsi simultan ion Cd(II) dipengaruhi oleh berbagai mekanisme, yaitu mekanisme pemerangkapan 28,26 % dan mekanisme pertukaran ion 23,06 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Badan Standar Nasional, 2009. SNI 7387-2009. Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan.
- Friedberg, H. 1995. Separation and Determination of Microgram Quantities of Silver, Mercury, and Copper with Dithizone, *Anal. Chem*, **27** (2).
- Gorme, J.B., Maniquiz, M.C., Kim, S.S., Son, Y.G., Kim, Y.T. and Kim, L.H, 2010. Characterization of Bottom Ash as an Adsorbent of Lead from Aqueous Solutions, *Environ. Eng. Res*, 15(4), 207-213
- Handayani, T., 2014. Adsorpsi ion Pb(II) dan Cd(II) pada abu dasar batubara terimobilisasi ditizon, Tesis, FMIPA, UGM, Yogyakarta
- Manzoori, J.L. and Karim-nezhad, G., 2004. Development of a Cloud Point Extraction and Preconcentration Method for Cd and Ni Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination, *Anal. Chim. Acta*, **521**, 173-177.
- Pacyna, J. M. 1987. Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. In: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in The Environment*. Hutchinson and Meema (Ed). John Willy & Sons, 69-87.
- Rajesh, N. And Manikandan S., 2008. Spectrophotometric Determination of Lead after Preconcentration of Its Diphenylthiocarbazon Complex on an Amberlite XAD-1180 Column, *Spectrochim Acta A*. **70**:754-757.
- Salem, H., M., Eweida, A., Eweida dan Azza, F., 2000. Heavy Metals in Drinking Water and Their Environmental Impact on Human Health, ICHM, Cairo University, Egypt, 542-556
- Volesky, B., 2001. Detoxification of Metal-bearing Effluents: Biosorption for the next Century, *J. Hydrometallurgy.*, **59**, 203-21.