

IMOBILISASI BIOMASA COCODUST DENGAN SILIKA GEL SEBAGAI ADSORBEN ION Cd(II) DAN Pb(II) DALAM LARUTAN

R. Tri Endah W.*

Abstract

It has been studied cocodust immobilization with silika gel as adsorbent of heavy metal Cd(II) and Pb(II) ions in solution using batch metode. Adsorbent material characterizations obtained were performed with using Scanning Electron Microscope (SEM)-Energy Dispersive X-ray Spectrophotometer (EDS) to observe surface morphology of adsorbent and element composition existed in material resulted from immobilization. Analisis of adsorbent material functional group was carried out with using IR and determination of Cd(II) and Pb(II) ions concentration was applied with using atomic adsorption spectrofotometer (AAS). Adsorbent characterization result by infrared spectrophotometer (IR) shows that functional group of $-OH$, $C=O$, $Si-O-Si$, and $C-H$ are exist on adsorbent. In addition, adsorbent characterizations by SEM-EDS proves the existency of Si, O, and C element on adsorbent. Adsorption process of Cd(II) and Pb(II) ions is optimum at pH 6 with contact time of 60 minutes. Adsorption process of Cd(II) and Pb(II) ions on cocodust biomass tends to follow second orde pseudo kinetic and Freundlich adsorption isotherm model with concentration of Cd(II) and Pb(II) ions adsorbed each 17.91 and 23.64 mg g⁻¹.

Keywords : Adsorption, Cocodust, Immobilization, and Heavy Metal.

Pendahuluan

Di Indonesia banyak industri yang memiliki hasil samping seperti logam berat. Limbah industri penghasil logam berat seperti produksi batere, paduan logam, pertambangan, pembuatan keramik merupakan penghasil logam berat seperti timbal,

* Penulis merupakan Magister Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung dan merupakan Guru Mata Pelajaran Kimia di Sekolah Menengah Atas Negeri (SMAN) 5 Kota Metro.

kadmium, dan raksa. Logam-logam itu tergolong logam berbahaya (Kadirvelu et al., 2008).

Logam berat tidak dapat diuraikan di lingkungan tetapi dapat terakumulasi pada jaringan tubuh manusia yang dapat menyebabkan gangguan psikologi secara signifikan seperti kerusakan pada sistem gugup dan komposisi darah, produksi energi dan kerusakan tidak seimbang pada alat vital tubuh (Wahi et al., 2009).

Beberapa teknik yang dapat digunakan untuk memisahkan logam berat dari limbah industri, antara lain menggunakan arus listrik, penguapan, reaksi redoks, pemisahan menggunakan membran cair, pertukaran ion, pengendapan secara kimia, dan adsorpsi (Park et al., 2007). Dari beberapa metode tersebut, metode adsorpsi merupakan salah satu teknik yang murah dan prosesnya relatif sederhana (Gupta and Rastogi, 2008). Oleh karena itu banyak industri berinvestasi dalam penelitian untuk memperoleh adsorben yang murah serta memiliki kelimpahan yang tinggi dan kapasitas adsorpsi besar, sehingga efektif untuk menurunkan kadar logam berat dalam air yang telah terpolusi logam berat.

Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan. Variasi adsorben seperti silika gel, alumina, resin polimer sintetik, dan material yang berisi karbon dapat digunakan sebagai metode adsorpsi (Gupta et al., 2006).

Penelitian mengenai aktivasi cocodust sebagai adsorben juga telah banyak dilakukan. Fatemeh et al., (2013) telah menggunakan cocodust sebagai pengadsorpsi logam Ni^{2+} dan Zn^{2+} . Pada penelitian ini cocodust dimodifikasi menggunakan pelarut asam dan dinetralkan dengan basa. Essient et al., (2011) menggunakan cocodust sebagai pengadsorpsi logam $Cd(II)$. Kadirvelu and Namasivayam (2002) menggunakan cocodust sebagai adsorben logam $Cd(II)$. Cocodust adalah spons gambut seperti residu dari pengolahan kelapa gambut, terdiri dari serat pendek sekitar 2-13% dari total gabus seperti partikel mulai dari ukuran butiran debu halus. Cocodust sangat mudah menyerap cairan dan gas, karena madu sisir seperti struktur jaringan mesocarp yang memberikan luas permukaan yang tinggi per satuan volume. Cocodust atau serbuk sabut kelapa merupakan bahan lignoselulosa, memiliki

kombinasi selulosa dan hemiselulosa seperti: lignin dan pektin yang bertindak sebagai pengikat. Hal yang paling penting dari cocodust dari pada gambut adalah kemudahan pembasahan, tidak seperti gambut yang menjadi semakin sulit untuk membasahkan kalau mengering atau cenderung menjadi hidrofobik di alam (Essient et al., 2011).

Keberadaan polihidroksi pada lignin dan selulosa ini dapat dimanfaatkan sebagai adsorben berupa senyawa penukar ion. Lignin merupakan senyawa yang mudah didegradasi oleh jamur seperti deuteromycetes, basidiomycetes, dan ascomycetes (Hataka, 2001). Oleh karena itu, untuk meningkatkan kestabilan biomasa cocodust sebagai adsorben sehingga tidak mudah terdegradasi, maka dilakukan immobilisasi dengan matriks pendukung seperti silika gel. Pemilihan silika gel sebagai pendukung matriks karena sifat silika gel yang mudah diproduksi, memiliki gugus fungsi seperti silanol (-OH) dan siloksan (Si-O-Si) yang dapat dimodifikasi (Fahmiati et al., 2006).

Pada penelitian ini akan dilakukan modifikasi biomasa cocodust dengan silika sebagai matriks pendukung dari prekursor tetraetilortosilika (TEOS). Hasil immobilisasi biomassa cocodust diharapkan memiliki kapasitas yang besar terhadap ion Cd(II) dan Pb(II) serta stabil secara kimia. Oleh karena itu adsorben hasil immobilisasi akan dikarakterisasi meliputi identifikasi gugus fungsi dan morfologi permukaan. Lebih lanjut adsorben tersebut akan diuji kemampuan adsorpsinya melalui serangkaian proses adsorpsi meliputi kajian pH interaksi, waktu optimum, pengaruh konsentrasi ion Cd(II) dan Pb(II) untuk menentukan laju dan kapasitas adsorpsi.

Pembahasan

Cocodust

Pohon kelapa, *cocos nucifera* tergolong plantae orde Arecales dalam famili Aceceaceae (Palm family), dan genus *cocos*. Cocodust adalah serbuk dari sabut kelapa, bahan lembut yang jatuh dari kulit buah kelapa (*cocoos nucifera* L) saat itu robek selama pengolahan sabut. Serat kelapa digunakan untuk pembuatan tali, karpet, tikar, dan produk lainnya. Debu sabut kelapa (cocodust) memiliki hara yang rendah, hal ini disebabkan bahan tetap tersedia sebagai limbah produk tetapi tidak ada nilai industri sehingga

biasanya dibakar atau dibuang tanpa kontrol (Vidhana and Somasiri, 1997). Namun di negara-negara maju, cocodust dikompresi menjadi batu bata atau bal dibungkus dan dikirim untuk dijual (Evans et al., 1996). Cocodust digunakan untuk persiapan media tanam bersih untuk budidaya beberapa tanaman hias atau tanaman (Reynolds, 1974).

Beberapa properti dan komposisi bahan lignoselulosa ini telah didokumentasikan dalam literatur (Tejano, 1985; Joseph and Sarma, 1997; Abad et al., 2002). Cocodust meliputi selulosa, hemiselulosa, dan ekstraktif seperti pektin dan tanin. Senyawa-senyawa ini membuat cocodust berguna sebagai adsorben atau penukar ion alami karena didalamnya terdapat gugus hidroksil dan kelompok karboksil. Lignoselulosa merupakan bahan terbesar produk sampingan pertanian, telah digunakan sebagai biosorben atau penukar ion untuk menghilangkan kation/anion dari larutan, seperti tongkol jagung, ampas tebu, kulit kacang, pisang empulur, dan kulit jeruk (Randall et al., 1994; Low et al., 1995; Igwe and Abia, 2003; Krishnani et al., 2004; Perez - Marin, 2007).

Cocodust telah dilakukan uji menggunakan metode standar meliputi kelembaban, abu, lignin, selulosa, pH, kapasitas tukar kation, derajat pembengkakan dan kelarutan dalam beberapa pelarut. Kadar air dan kapasitas penukar kation (CEC) ditentukan dengan menggunakan metode standar Tanigami (Tanigami et al., 2007). Kadar abu ditentukan menurut dengan metode standar Asosiasi Official Analytical Chemistry (AOAC, 1975) sedangkan tingkat penyerapan air dan kelarutan ditentukan dengan menggunakan prosedur penukar kation dari Vasudevan and Sarma (1979). Kehadiran lignin dan selulosa dalam cocodust ditentukan dengan menggunakan solusi phloroglucinol dan Metode Hierberman - Storch (Browning, 1990). Lignin dan selulosa yang tinggi dengan kadar abu yang rendah adalah karakteristik dari produk samping cocodust umumnya disebut sebagai bahan lignoselulosa. Temuan ini sesuai dengan studi sebelumnya pada cocodust (Tejano et al., 1979; Festin dan Jose, 1985; Abad et al., 2002; Carrijo et al., 2002).

Lignin dan selulosa dalam cocodust lebih tinggi dibandingkan dengan produk samping pertanian lainnya, seperti pada tongkol jagung, jerami padi, ampas tebu, dan tangkai kapas. Selulosa pada masing-masing, jerami padi adalah 37,2; ampas tebu

46,2; kapas tangkai 42,8 %, sedangkan kadar lignin masing-masing adalah 12,2; 20,2; dan 27,3 % (Nada et al., 2002).

Lignin dan selulosa merupakan biopolimer yang mengandung gugus-gugus hidroksil fenolik, karboksilat, amino, kelompok sulfat yang dapat menghilangkan logam ion berat dan kontaminasi lainnya dari air limbah/limbah (Tan et al., 1993; Veglio and Beolchini, 1997; Gaballah et al., 1997).

Kadar abu cocodust adalah 9,0 % yang relatif sama dengan nilai yang dilaporkan dari penelitian 6,0-8,3 % (Tejano et al., 1985; Festin and Jose, 1989). Kadar abu yang rendah dari cocodust menunjukkan bahwa ekstraktif rendah dengan sedikit atau tanpa lilin dan resin bila dibandingkan dengan lignoselulosa non kayu lainnya bahan seperti batang pisang (*Musa paradisiaca*) dari 55,80 %. Produk samping pertanian memiliki daya penukar ion kecil jika dalam bentuk yang tidak dimodifikasi (Anirudhan and Unnithan, 2007). Tingkat penyerapan cocodust dalam air adalah dalam kisaran 65-85 % selama 24 jam dan tergantung pada kontak waktu dengan pelarut. Tingkat penyerapan melihat keadaan dasar cocodust sebagai penukar ion menunjukkan kecenderungan yang sama dalam kisaran 100-200% (Vasudevan and Sarma, 1979). Tingkat penyerapan adsorben/resin merupakan syarat penting digunakan sebagai penukar ion (Tanigami et al., 2007). Abad et al., (2002) melaporkan kisaran pH 5,2 - 6,3 dan kapasitas pertukaran 3,17-6,98 mmol g⁻¹ dari 13 sumber sampel cocodust yang berbeda. Besarnya kapasitas penukar kation adalah ukuran kuantitas ion yang ditukar, hal ini tergantung pada jumlah kelompok aktif per satuan berat dari resin. Semakin tinggi jumlah ion tukar yang semakin besar nilai kapasitas tukar, sifat di atas cocodust bersama dengan porositas dan kapiler tinggi alam menunjukkan potensinya sebagai bahan yang berguna untuk adsorben atau reaksi pertukaran ion. Pelarut terbaik untuk ekstraksi cocodust ditemukan oleh Israel et al., (2011) dengan perbandingan aseton dan air (70: 30).

Lignin

Lignin merupakan polimer kompleks alkohol aromatik yang dikenal sebagai monolignols. Hal ini paling sering berasal dari kayu dan merupakan bagian integral dari sekunder dinding sel dari tanaman dan beberapa ganggang. Istilah ini diperkenalkan pada

tahun 1819 oleh de Candolle dan berasal dari kata Latin *lignum*, yang berarti kayu. Ini adalah salah satu yang paling berlimpah polimer organik pada Bumi, hanya dilampaui oleh selulosa, menggunakan 30% dari nonfosil karbon organik, dan merupakan dari seperempat hingga sepertiga dari massa kayu kering. Sebagai biopolimer, lignin sangat heterogenitas dan sedikit struktur primer, seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Fungsinya yang paling sering dicatat adalah dukungan melalui penguatan kayu (xilem sel) di pohon. Kayu tersusun dari komponen kimia yang paling utama adalah karbohidrat dan lignin yang dapat terbentuk sebagai hubungan struktur monomer. Lignin digambarkan sebagai gabungan acak tiga dimensi dari monomer fenilpropana. Polimerisasi Lignin diawali dengan oksidasi kelompok hidroksida fenol dari fenilpropana.

Selulosa

Selulosa merupakan senyawa organik dengan rumus $(C_6H_{10}O_5)_n$, sebuah polisakarida terdiri dari rantai linear dari beberapa ratus hingga lebih dari sepuluh ribu β (1 \rightarrow 4) terkait D-glukosa unit. Selulosa tidak memiliki rasa, tidak berbau merupakan hidrofilik dengan sudut kontak dari 20-30, tidak larut dalam air dan sebagian besar organik pelarut adalah kiral dan biodegradable. Hal ini dapat dipecah menjadi unit-unit kimia glukosa dengan memperlakukannya dengan asam pekat pada suhu tinggi.

Banyak sifat selulosa tergantung pada panjang rantai atau derajat polimerisasi, jumlah unit glukosa yang membentuk satu molekul polimer. Selulosa dari pulp kayu memiliki panjang rantai khas antara 300 dan 1.700 unit. Kapas dan serat tanaman lainnya serta selulosa bakteri memiliki panjang rantai mulai dari 800 sampai 10.000 unit molekul dengan panjang rantai yang sangat kecil yang dihasilkan dari pemecahan selulosa dikenal sebagai cellodextrins, berbeda dengan rantai panjang selulosa, cellodextrins biasanya larut dalam air dan pelarut organik.

Tanaman mengandung selulosa biasanya ditemukan dalam campuran dengan hemiselulosa, lignin, pektin, dan zat lainnya, sedangkan selulosa bakterial cukup murni, memiliki kandungan air yang lebih tinggi dan kekuatan tarik tinggi karena panjang rantai yang lebih tinggi.

Immobilisasi Biomassa Pada Matriks Silika dari TEOS

Tetraetilortosilikat adalah senyawa kimia dengan rumus $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Sering disingkat TEOS, molekul ini terdiri dari empat kelompok etil melekat pada ion SiO_4^- yang disebut ortosilikat. Sebagai ion dalam larutan, ortosilikat tidak ada. TEOS dapat dianggap sebagai etil ester dari asam orthosilik, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ini adalah prototipe alkoksida.

Polisilikat dapat dibuat dari TEOS yang direaksikan dengan suatu asam. Reaksinya akan menghasilkan asam monosilikat, yang selanjutnya mengalami polimerisasi membentuk gel polisilikat (Hennisch, 1988). Proses ini disebut juga dengan proses sol gel.

Pada proses sol gel, tetrametilortosilikat (TMOS) dan TEOS sebagai penyedia senyawa silikon alkoksida. TEOS akan terhidrolisis dengan penambahan sejumlah tertentu air atau pelarut organik seperti metanol atau etanol, membentuk gugus silanol Si-OH sebagai intermediet. Gugus silanol ini kemudian terkondensasi membentuk gugus siloksan Si-O-Si . Reaksi hidrolisis dan kondensasi ini terus berlanjut hingga viskositas larutan meningkat dan membentuk gel (Brinker and Scherer, 1990).

Penggunaan proses sol gel untuk sintesis beberapa bahan hibrida anorganik-organik telah banyak dilakukan diantaranya yaitu dengan metode pembuatan hibrida silika terutama proses sol gel untuk tujuan adsorpsi (Terrada et al., 1983).

Mekanisme reaksi pembentukan hibridaaminosilika melalui proses sol gel yang paling mungkin terjadi adalah penyerangan atom O pada spesies anion silikat terhadap atom Si pada senyawa 3-APTMS (aminopropiltrimetoksisilan). Reaksi hidrolisis berlangsung dalam suasana asam, atom N dari gugus $-\text{NH}_2$ akan mengikat ion H^+ membentuk spesies $-\text{NH}_3^+$. Selain itu pada suasana basa akan menyebabkan kenaikan aktifitas anion silikat ($\equiv\text{SiO}^-$) yang bermuatan negatif terhadap atom Si yang relatif lebih bersifat elektropositif pada senyawa 3-APTMS sehingga anion silikat mempunyai kecenderungan untuk menyerang atom Si pada senyawa 3-APTMS (Buhani et al., 2010).

Pada penelitian yang akan dilakukan, memodifikasi cocodust menggunakan matriks silika untuk mengkaji proses adsorpsi pada ion $\text{Cd}(\text{II})$ dan $\text{Pb}(\text{II})$ dalam larutan. Spektrofotometer IR merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang

gelombang 0,75-1.000 μm atau pada Bilangan Gelombang 13.000-10 cm^{-1} . Aplikasi spektrofotometri ini digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Identifikasi senyawa organik, menghasilkan spektrum sangat spesifik. Spektrofotometri IR dilakukan untuk menentukan gugus fungsi suatu sampel.

Spektrofotometer IR adalah spektrofotometer yang memanfaatkan sinar IR dekat, yakni sinar yang berada pada jangkauan panjang gelombang 2,5-25 μm atau jangkauan frekuensi 400-4000 cm^{-1} . Sinar ini muncul akibat vibrasi atom-atom pada posisi kesetimbangan dalam molekul dan kombinasi vibrasi dengan rotasi menghasilkan spektrum vibrasi-rotasi (Khopkar, 2001).

Spektrum IR suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran (vibration) atau osilasi (oscillation). Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada pada keadaan vibrasi tereksitasi (excited vibrational state); energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan, bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berlainan. Dengan demikian spektrometer IR dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul.

Spektrofotometer SEM-EDS

Untuk melakukan karakterisasi material yang heterogen pada permukaan bahan pada skala mikrometer atau bahkan submikrometer serta menentukan komposisi unsur sampel secara kualitatif maupun kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan satu perangkat alat SEM-EDS. Pada SEM dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan (Goldstein et al., 1981).

Prinsip kerja SEM, dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen tersebut dan perlakuan pemanasan, sehingga dihasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda yang mengatur

intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari tabung sinar katoda dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta lebih banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya dicatat sebagai suatu foto.

Adapun langkah-langkah dalam uji SEM-EDS sebagai berikut: Sampel yang akan dianalisis disiapkan dan direkatkan pada spesimenholder (dolite, double sticy tape); Sampel yang telah dipasang pada holder kemudian dibersihkan dengan hand blower; Sampel dimasukkan dalam mesin coating untuk diberi lapisan tipis yang berupa gold-poladium selama 4 menit sehingga menghasilkan lapisan dengan ketebalan 200-400Å; Sampel dimasukkan ke dalam specimen chamber; Pengamatan dan pengambilan gambar pada layer SEM-EDS dengan mengatur pembesaran yang diinginkan; Penentuan spot untuk analisis pada layer SEM-EDS; dan Pemotretan gambar SEM-EDS.

Spektrofotometer SSA

Dalam proses adsorpsi, keberhasilan pembuatan adsorben tercetak ion dapat dilihat menggunakan SSA. Adsorben yang telah tercetak ion diharapkan mengandung konsentrasi ion logam yang kecil. SSA juga dapat digunakan untuk mengetahui kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi.

Pada prinsipnya metode analisis SSA mempunyai dua aspek, yaitu aspek kualitatif yang ditunjukkan oleh adanya serapan atom yang spesifik panjang gelombang tertentudan aspek kuantitatif didasarkan pada hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa banyaknya sinar yang diserap sebanding dengan banyaknya atom yang ada dalam nyala atomisasi. Pengamatan banyaknya sinar dibandingkan dengan intensitas radiasi sebelum diserap dengan intensitas radiasi setelah diserap oleh atom-atom pada tingkat energi dasar.

Metode analisis dengan SSA didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan ditingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah sangat khas. Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional emisi tergantung pada sumber eksitasi, bila eksitasi dilakukan secara termal maka akan tergantung pada temperatur sumber (Khopkar, 2001).

Ada 5 komponen dasar instrumen SSA adalah sebagai berikut: Sumber sinar, berfungsi untuk mengemisikan spektrum spesifik untuk analit yang akan diukur; Sel sampel, sebagai wadah analit yang akan diukur dengan emisi dari sumber sinar; Monokromator, untuk memonokromatisasikan cahaya dari nyala pembakar; Detektor, biasanya digunakan photomultiplier tube yang berfungsi untuk mengubah energi sinar menjadi energi listrik; dan Rekorder, merupakan sistem pembacaan data dari instrumen elektronik (Skoog et al., 2000).

Adsorpsi

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Adsorpsi menyangkut akumulasi atau pemutusan substansi adsorbat pada adsorben dan pada hal ini dapat terjadi pada antar muka dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat.

Adsorpsi merupakan proses Bergeraknya suatu komponen dari suatu fasa menuju permukaan fasa yang lain sehingga terjadi perubahan konsentrasi pada permukaan. Pada proses adsorpsi, adsorben merupakan zat yang mempunyai sifat mengikat molekul pada permukaannya. Sifat ini menonjol pada permukaan berpori (Dewi, 2006).

Adsorpsi merupakan proses akumulasi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar

molekul atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan. Gaya tarik-menarik dari suatu padatan dibedakan menjadi dua jenis gaya, yaitu gaya fisika dan gaya kimia yang masing-masing menghasilkan adsorpsi fisika (physisorption) dan adsorpsi kimia (chemisorption) (Oscik, 1982).

Adsorpsi fisika adalah proses interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya Van der Waals, sedangkan adsorpsi kimia terjadi jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Dalam proses adsorpsi melibatkan berbagai macam gaya yakni gaya Van der Waals, gaya elektrostatik, ikatan hidrogen serta ikatan kovalen. Untuk mengatasi masalah yang ditimbulkan oleh ion-ion logam terlarut terutama yang banyak berasal dari limbah industri dengan konsentrasi yang cukup tinggi, perlu dilakukan upaya untuk mengurangi kerugian yang muncul dengan cara meminimalkan kadar ion logam terlarut dalam limbah sebelum dilepaskan ke lingkungan. Salah satu upaya untuk menurunkan pencemaran ion logam berat adalah melalui metode adsorpsi (Alloway and Ayres, 1997).

Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain (Sawyer and Mc Carty, 1987): Sifat dan jenis adsorben; Temperatur; Sifat adsorbat; pH larutan; Waktu kontak; danj Konsentrasi adsorbat.

Pada umumnya akan meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding langsung. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan.

Adapun interaksi antara ion logam (adsorbat) dengan adsorben pada proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor:

1. Sifat logam dan ligan: Sifat ion logam yakni: (1) ukuran ion logam, makin kecil ukuran ion logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, (2) polarisabilitas ion logam, makin tinggi polarisabilitas ion logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, dan (3) energi ionisasi, makin tinggi energi ionisasi suatu logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil.

Sifat ligan yakni: (1) kebiasaan, makin kuat basa Lewis suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk, (2) polarisabilitas dan momen dipol, makin tinggi polaritas dan polarisabilitas suatu ligan makin stabil kompleks yang terbentuk, dan (3) faktor sterik, tingginya rintangan sterik yang dimiliki oleh ligan akan menurunkan stabilitas kompleks (Pearson dalam Miessler and Tarr, 2013).

2. Pengaruh pH system: Selain dari faktor interaksi ion logam dalam logam, pelarut, pH sistem juga berpengaruh dalam proses adsorpsi. Pada kondisi pH tinggi maka silika gel akan bermuatan netto negatif (kondisi larutan basa), sedangkan pada pH rendah (kondisi larutan asam) akan bermuatan netto positif sampai netral. Pada pH rendah, permukaan ligan cenderung terprotonasi sehingga kation logam juga berkompetisi dengan H⁺ untuk terikat pada ligan permukaan. Pada pH tinggi, dimana jumlah ion OH⁻ besar menyebabkan ligan permukaan cenderung terdeprotonasi sehingga pada saat yang sama terjadi kompetisi antara ligan permukaan dengan ion OH⁻ untuk berikatan dengan kation logam (Stum and Morgan, 1996).
3. Pelarut: Proses adsorpsi dapat ditinjau melalui sifat kepolaran baik dari adsorben, komponen terlarut maupun pelarutnya. Pada adsorpsi padat cair, mekanisme adsorpsi bergantung pada gaya interaksi antara molekul dari komponen larutan dengan lapisan permukaan adsorben dengan pori-porinya. Pelarut dapat ikut teradsorpsi atau sebaliknya dapat mendorong proses adsorpsi. Di dalam pelarut air umumnya zat-zat yang hidrofob dari larutan encer atau cenderung teradsorpsi lebih banyak pada adsorben dibanding zat hidrofil (Oscik, 1982).

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi dan rasio distribusi pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben hibrida amino silika dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_0 - C_e)V/W$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg g⁻¹), C₀ dan C_e menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol L⁻¹), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L) (Buhani, et al. 2012).

Penelitian mengenai kinetika kimia pada limbah sangat diperlukan sebagai pembuktian bahwa reaksi telah berlangsung sampai pada mekanisme reaksinya. Sangat penting memprediksi laju reaksi penyerapan. Proses adsorpsi biasanya diketahui dari tiga proses transportasi difusi; 1) dari larutan ke sekitar adsorbent. 2) dari sekitar adsorbent ke permukaan adsorbent, 3) dari permukaan ke bagian internal diikuti oleh ikatan ion logam terhadap bagian aktifnya. Analisa kinetika diperlukan untuk menguji proses mekanisme adsorpsi.

Dengan q_e adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg g^{-1}) pada waktu keseimbangan, q_t adalah m ion jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu t (menit), k_1 dan k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1 dan orde 2 (menit⁻¹).

Perubahan konsentrasi adsorbat oleh proses adsorpsi sesuai dengan mekanisme adsorpsinya dapat dipelajari melalui penentuan isoterm adsorpsi yang sesuai. Isoterm Langmuir dan Freundlich adalah dua diantara isoterm-isoterm adsorpsi yang dipelajari.

Meskipun terminologi adsorpsi pertama kali diperkenalkan oleh Kayser (1853- 1940), penemu teori adsorpsi adalah Irving Langmuir (1881-1957), Nobel Laureate in Chemistry (1932). Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu:

1. Adsorben mempunyai permukaan yang homogen dan hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat untuk setiap molekul adsorbennya. Tidak ada interaksi antara molekul-molekul yang terserap.
2. Hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi maksimum.
3. Semua proses adsorpsi dilakukan dengan mekanisme yang sama

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut:

C merupakan konsentrasi adsorbat dalam larutan, x/m adalah konsentrasi adsorbat yang terjerap per gram adsorben, k adalah konstanta yang berhubungan dengan afinitas adsorpsi dan x/m adalah kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben. Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dapat disajikan seperti pada Gambar 8.

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada adsorpsi Freundlich situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\text{Log } (x/m) = \log k + 1/n \log c.$$

Bagi suatu sistem adsorpsi tertentu, hubungan antara banyaknya zat yang teradsorpsi persatuan luas atau persatuan berat adsorben dengan konsentrasi yang teradsorpsi pada temperatur tertentu disebut dengan isoterm adsorpsi ini dinyatakan sebagai:

$$x/m = k.C^n$$

dalam hal ini:

x = jumlah zat teradsorpsi (gram) m = jumlah adsorben (gram)
C = konsentrasi zat terlarut dalam larutan, setelah tercapai kesetimbangan adsorpsi
n = kapasitas adsorpsi maksimum (mol g⁻¹) k = konstanta Freundlich (L mol⁻¹)
maka persamaan menjadi :

$$\log x/m = \log k + n \log c$$

Persamaan ini mengungkapkan bahwa bila suatu proses adsorpsi menuruti isoterm Freundlich, maka aluran log x/m terhadap log C akan merupakan garis lurus. Dari garis dapat dievaluasi tetapan k dan n.

Penelitian ini telah dilaksanakan di Laboratorium Kimia Anorganik FMIPA Universitas Lampung (Unila). Pengambilan biomasa cocodust di 22A Hadimulyo Metro, Lampung. Pengolahan Biomasa Cocodust dilakukan di Laboratorium Biomass Unila dan di Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM analisis menggunakan SSA merk Perkin Elmer seri 3110 dan IR merk Scimitar 2000 series, dan analisis morfologi menggunakan SEM- EDS merk JEOL-JSM-6510LV di Laboratorium MIPA ITB.

Simpulan

Dari penelitian yang dilakukan didapatkan:

1. Adsorpsi ion Cd(II) dan Pb(II) pada cocodust yang diimmobilisasi dengan silika optimum pada pH 6 dan waktu kontak 60 menit.
2. Kinetika adsorpsi cocodust termodifikasi terhadap ion logam Cd(II) dan Pb(II) mengikuti pseudo orde dua dengan konstanta laju (k_2) masing-masing sebesar 8,47 dan 111,55 g mg⁻¹ menit⁻¹.
3. Energi adsorpsi ion Cd(II) dan Pb(II) masing-masing sebesar 20,99 dan 25,46 kJ mol⁻¹.
4. Pola adsorpsi ion Cd(II) dan Pb(II) pada biomassa cocodust diimmobilisasi silika cenderung mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich.

Daftar Pustaka

- Alloway, B. J. And D. C. Ayres, 1997, *Chemical Principles of Environment Pollution*. 2nd edition. London: Blackie Academic & Profesional.
- AOAC, 1975, *Association of Official Analytical Chemist Method of Analysis*, 12th ed. USA: Benjamin Franklin Station. Washing D.C. William Horowitz
- Brinker, J and G. W. Scherer, 1990, *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*. London: Academic Press Limited.
- Browning B.L, 1990, *The Chemistry of Wood*. 4th ed. New York: International Science Publishers. Inc.
- Buhani, Suharso and Z. Sembiring, 2006, Biosorpsi Ion Logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada Biomassa Sargassum Duplicatum dengan Matrik Silika Gel. Indonesian Journal of Chemistry.
- Dewi, R., 2006, *Adsorpsi Nikel (II) Menggunakan Biomassa Daun Rumpun Gajah*, (*Pennisetum Purpuneum schumach*), Malang: Jurusan Kimia Universitas Brawijaya
- Dhawade. P and R. Jagtap, 2012, *Comparative Study of Physical and Thermal Properties of Chitosan-Sillica Hybrid Coatings Prepared by Sol-Gel Method*. Pelagia: Research Library

- Einollahipeer, F. and S. Pakzadtoochaei, 2013, *Removing Nickel and Zinc from Aqueous Environments Using Modified Cocopeat*. International Research Journal of Applied and Basic Science. 4 (11). 3434-3443.
- Fahmiati, Nuryono, Narsito, 2006, *Adsorption Thermodynamics of Cd(II), Ni(II), and Mg(II) on 3-Mercapto-1,2,4-Triazole Immobilized Silica Gel*. Indonesian Journal of Chemistry. 6(1). 52-55.
- Goldstein, J, 1981, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text For Biologists, Materials Scientists and Geologists*. Neew York: Plenum Press.
- Gupta, A. K., K. Ganeshan, and K.Sekhar, 2006, Desorptive Removal of Water Poisons From Contaminated Water by Adsorbent. Journal of Hazardous Materials. Vol 137, pp. 396 – 400.
- Hennisch, H.K., 1988, *Crystals in Gels And Liesegang Rings*, Melbourne: Press Syndicate of the University of Cambridge
- Israel. A. U., R. E. Ogali, O. Akaranta, and I. B. Obot, 2011, *Extraction and Characterzation of Coconut (cocos Nucifera L.) Coir Dust*. Songklanakarin Journal of Science and Technology. 33 (6). 717-724.
- Joseph, E. T and V. C. Sarma, 1997, *Coconut Fibre Morphology and Chemical Composition*. Journal of Food Science. 67(1), 420-424.
- Kadirvelu, K., C. Namasivayam, 2002, *Activated Carbon From Coconut Coirpith as Metal Adsorbent : Adorption of Cd(II) from Aqueous Solution*, Advances in Environmental Research. 7. 471-478.
- Kusuma, E.D., 2002, *Kajian Kinetika Adsorpsi Pada Tanah Pertanian Kaolit Sukamandi Jawa Barat*, Yogyakarta: FMIPA
- Li X.M, Y.R. Tang, Z.X. Xuan, Y.H. Liu and F. Luo. 2007. Study on The Preparation of Orange Peel Cellulose Adsorbents and Biosorption of Cd(II) From Aqueous Solution. Separation Purification Technology, 55, 69–75.
- Park, H. G., T. W. Kim, M. Y. Chae, I. K. Yoo, 2007, *Acrivated Carbon-containing Alginate Adsorbent for The Simultaneous Removal of Heavy Metals and Toxic Organics*. Process Biochemistry. (42). 1371-1377.
- Perez-Marin, A. B., Z. V.Mesequer, J. F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, and M. Llovens, 2007, *Removal of Cadmium from Aqueous*

- Solutions by Adsorption unto Orange waste.* Journal of Hazard Mater. B(139), 122–131.
- Sarkanen, K.V. and C.H. Ludwig, 1971. Lignin: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. ed. Sarkanen, K.V. and Ludwig, C.H. New York: Wiley-Interscience.
- Sawyer, C.N and P.L. Mc Carty, 1987, Chemistry for Engineering. 3rd Edition, New York: Mc Graw-Hill Book Company.
- Selvaraj K, V. Chandramohan and S. Pattebhi, 1997, *Removal of Hexavalent Chromium using Distillery Sludge.* Bioresource Technology. 89, 207-211.
- Skoog., A. Douglas, F. James Holler, A. Timothy, and Nieman, 2000, *Principles of Instrumental Analysis* Fifth ed. London: Saunders College Publishing.
- Srivastava. V., M. Shekhar, D. Gusain, F. Gode and Y. C. Sharma, 2013, *Application of a Heterogeneous Adsorbent (HA) for the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions: Kinetic and Equilibrium Modeling,* Arabian Journal of Chemistry.(13).00419-00454.
- Stumm, W. and J.J. Morgan, 1996, *Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters,* 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Tan, W. T; S. T. Ooi, and G. K. Lee, 1993, *Removal of Cr (VI) from Solution by Coconut Husk and Palm Pressed Fibres Environment.* Technology. 14(3), 277-282.
- Tanigami, T; H. Iwata, and T. Mori, 2007, *Ion Exchange Membrane based on poly (styrene sulphonic acid-co-N-(2-hydroxyethyl) acrylamide.* Journal of Applied Polymer Science. 103, 2788 – 2796.
- Tejano, E. A, 1985, *State of the Art of Coconut Coir Dust and Husk Utilization (general overview).* Philippine Journal of Coconut studies. 1:1-7.
- Vasudevan, P. and N. L. N. Sarma, 1979, *Composite Cation Exchangers.* Journal of Applied Polymer Science. 23,1443–1448.
- Veglio, F. and F. Beolchini, 1997, *Removal of metal by biosorption; a review.* Hydrometallurgy 44, 301-316
- Vidhana, A. L. P. and L. L.W.Somasiri, 1997, *Use of Coir Dust on the Productivity of Coconut on Sandy Soils.* Cocos 12, 54–71.

- Wahi. R, Z. Ngaini and V.U. Jok, 2009, *Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty fruit bunch*. World Applied Science Journal. 5, 84 – 91.
- Park G. P, W. K. Tae, Y. C. Myeoung and K. Y. Ik, 2007, *Activated Carbon Containing Alginate Adsorbent for the Simultaneous Removal of Heavy Metals and Toxic Organics*. Process Biochemistry. Vol 42. 1371-1377.
- Sembiring. Z, Buhani, Suharso, and Sumadi, 2008, *The Isothermic Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) Ions on Nannochloropsis Sp Encapsulated by Silica Aquagel*. Indonesia Journal of Chemistry. 2009, 9 (1), 1 – 5.