

ADSORPSI ANION Cr(VI) OLEH BATU PASIR TERAKTIVASI ASAM DAN TERSALUT Fe₂O₃

I. A. Gede Widihati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi 3 jenis batu pasir (galian, laut warna hitam dan laut warna putih) tanpa dan dengan aktivasi H₂SO₄ tersalut Fe₂O₃ terhadap anion logam Cr(VI) dalam air. Urutan penelitian ini meliputi penentuan keasaman permukaan batu pasir dengan metode titrasi asam-basa, penentuan luas permukaan spesifiknya dengan metode metilen biru, serta penentuan waktu setimbang adsorpsi, penentuan isoterm adsorpsi, dan penentuan kapasitas adsorpsinya terhadap Cr(VI) dengan Spektrofotometer Serapan Atom.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa batu pasir laut putih teraktivasi H₂SO₄ 4 N tersalut Fe₂O₃ (AA₂) memiliki nilai keasaman permukaan paling tinggi (0,4741 mmol/g). Luas permukaan spesifik paling tinggi untuk batu pasir galian dimiliki oleh batu pasir kontrol (A) (30,8969 m²/g), sedangkan batu pasir laut putih AA₂ (30,1203 m²/g). Kapasitas adsorpsi batu pasir dalam menyerap Cr(VI) meningkat dengan adanya aktivasi H₂SO₄ tersalut Fe₂O₃, dengan kapasitas adsorpsi terbesar untuk batu pasir laut putih AA₂ sebesar 1,0601 mg/g. Energi bebas Gibbs adsorpsi (ΔG°_{Ads}) untuk Cr(VI) terhadap batu pasir laut putih sebesar -15,5053 kJ/mol sehingga dikategorikan sebagai adsorpsi kimia yang sangat lemah.

Kata kunci : batu pasir, aktivasi asam, tersalut Fe₂O₃, adsorpsi

ABSTRACT

The research is about adsorption of three sand type (river, black beach, and white beach) wated with Fe₂O₃ with and without H₂SO₄ activated Cr(VI) in water. The research covers the determination of surface acidity of sand by acid-base titration method, their specific surface area by blue methylene method, and of the adsorption, equilibrium adsorption isotherm, and adsorption capacities to Cr(VI) by atomic absorption spectrophotometer.

The results indicate that activated white beach sand (AA₂) has highest surface acidity (0.4741 mmole/g). The highest specific surface area is given by the sand control (A) (30.8969 m²/g), of beach sand is given by white to sand of AA₂ (30.1203 m²/g). Adsorption capacity of sand on Cr(VI) increases with H₂SO₄ activation. Higness capacities is shown by the white beach sand of AA₂ (1.0601 mg/g). Free energy adsorption (ΔG°_{Ads}) on Cr(VI) of white beach sand is -15.5053 kJ/mole indicating a weak chemical adsorption.

Keywords : sand, acid activation, Fe₂O₃-coated, adsorption

PENDAHULUAN

Batu pasir yang merupakan batuan sidemen *detritus*, menempati 30% dari seluruh batuan sidemen di permukaan bumi. Nilai ekonomi dari batu pasir jenis ini sangat tinggi, yang paling sederhana digunakan untuk bahan bangunan. Batu pasir mempunyai diameter 2,00-0,02 mm; memiliki porositas; dan permeabilitas yang tinggi. Karena memiliki porositas tinggi, maka sangat baik digunakan untuk reservoir minyak bumi, air, dan gas. Pada unit pengolahan air minum (proses penjernihan), batu pasir digunakan sebagai saringan (*filter*) (Dermatas dan Meng, 2004). Berdasarkan penelitian Edwards dan Benjamin (1989) serta Satpathy dan Chaudhuri (1997), batu pasir dapat digunakan sebagai penjerap (adsorben) logam berat yang terdapat pada limbah industri sebelum dibuang ke lingkungan perairan. Satpathy dan Chaudhuri (1997) memodifikasi batu pasir alam melalui Fe_2O_3 -*coated* (tersalut Fe_2O_3) dan memanfaatkannya sebagai adsorben limbah logam kadmium dan kromium. Hasilnya, bahwa batu pasir tersalut Fe_2O_3 memiliki luas permukaan spesifik pori yang lebih besar ($1,59\text{ m}^2/\text{g}$) daripada tanpa tersalut Fe_2O_3 ($0,04\text{ m}^2/\text{g}$) oleh karena terjadi peningkatan lipatan pada permukaan batu pasir dan terbentuknya situs aktif baru (Fe-oksida). Sumerta (2001) memanfaatkan batu pasir galian C tersalut Fe_2O_3 sebagai adsorben logam Pb dan terjadi peningkatan kemampuan adsorpsi terhadap logam tersebut dibandingkan tanpa tersalut Fe_2O_3 .

Untuk memperoleh adsorben dengan kemampuan adsorpsi yang tinggi, selain dilakukan dengan Fe_2O_3 -*coated* juga dapat dilakukan melalui aktivasi menggunakan larutan asam (H_2SO_4). Aktivasi tersebut bertujuan untuk meningkatkan luas permukaan spesifik pori dan situs aktifnya. Perlakuan aktivasi dengan menggunakan larutan asam dapat melarutkan pengotor pada material tersebut sehingga mulut pori menjadi lebih terbuka akibatnya luas permukaan spesifik porinya menjadi meningkat. Selain itu, situs aktifnya juga mengalami peningkatan oleh karena situs yang tersembunyi menjadi terbuka dan kemungkinan juga akan memunculkan situs aktif baru akibat reaksi

pelarutan. Peningkatan luas permukaan spesifik pori dan situs aktifnya akan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Hal ini dibuktikan dari penelitian Widjonarko, *et al.* (2003) yang menunjukkan bahwa aktivasi batuan alofan dengan aktivator H_2SO_4 dapat meningkatkan luas permukaan spesifik pori dan keasaman permukaannya (situs aktifnya). Selain itu, penelitian Fitriyah (2004) juga menunjukkan bahwa aktivasi pada lempung bentonit alam dengan aktivator H_2SO_4 dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dan keasaman permukaannya serta kemampuan adsorpsinya terhadap logam Pb(II) dan Cr(III) juga meningkat.

Adopsi dari hasil penelitian tersebut tentunya dapat dicobakan pada batu pasir, karena batu pasir memiliki mineral penyusun utama (SiO_2 dan Al_2O_3) yang sama. Pemanfaatan batu pasir sebagai adsorben logam berat, memiliki keuntungan ditinjau dari kelimpahannya yang besar di alam. Disamping itu, batu pasir yang terdapat di alam bervariasi, seperti batu pasir galian, batu pasir laut warna hitam dan batu pasir laut warna putih. Ketiga jenis batu pasir tersebut kemungkinan juga mempunyai kemampuan yang berbeda-beda dalam mengadsorpsi logam berat, namun tanpa modifikasi terlebih dahulu tentunya kemampuannya sebagai penjerap kurang maksimal. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi terkombinasi terhadap ketiga jenis batu pasir tersebut yaitu aktivasi dengan H_2SO_4 kemudian disalut Fe_2O_3 , sehingga diharapkan dapat meningkatkan kemampuan adsorpsinya terhadap Cr(VI). Mengingat, begitu pesatnya perkembangan industri yang diikuti oleh peningkatan bahan buangan (limbah cair) yang banyak mengandung logam toksik seperti kromium heksavalen (Cr(VI)), yang merupakan logam anion toksik dengan penanganan sangat sukar (selektif) dibandingkan logam kation toksik (Dermatas dan Meng, 2004). Limbah cair yang dihasilkan tersebut tentunya akan dibuang ke dalam lingkungan perairan sehingga dapat mencemari perairan. Bila terkonsumsi manusia (lebih dari $0,05\text{ mg/L}$) dapat menimbulkan keracunan dan gangguan pada organ vital seperti gangguan syaraf pusat dan kanker. Untuk menanggulangi pencemaran yang berlanjut di lingkungan maka perlu dilakukan penanganan

limbah cair, salah satunya dengan cara menjerap logam berbahaya sebelum dibuang ke lingkungan sehingga pencemaran oleh logam toksik dapat diminimalkan. Oleh karena itu, penelitian ini sangat perlu dilakukan.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah batu pasir galian yang diambil dari galian C Gunaksa (Kabupaten Klungkung), batu pasir laut warna hitam dari pantai Lebih (Kabupaten Gianyar), dan batu pasir laut warna putih dari pantai Kuta (Kabupaten Badung), Bali; air bebas ion (*deionized water*); dan akuades. Sedangkan bahan kimia dengan kualitas p.a. buatan E. Merck meliputi: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , HCl , NaOH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, metilen biru, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan indikator phenolphthalein (pp).

Peralatan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, ayakan (ukuran 0,25 mm dan 0,5 mm), *oven*, desikator, pengaduk magnet, kertas saring Whatman 42, kertas saring biasa, pengering rambut, timbangan analitik, dan tanur listrik. Peralatan instrumen meliputi spektrofotometer ultra violet - tampak, spektrofotometer serapan atom varian model Spect AA-30.

Cara Kerja

Preparasi Sampel

Batu pasir yang telah diambil dari lokasi (batu pasir laut warna hitam dan putih, serta batu pasir galian) terlebih dahulu diayak dengan ayakan 0,50 mm dan 0,25 mm. Batu pasir tersebut kemudian dicuci dengan air kran untuk menghilangkan pengotor yang mungkin melekat hingga benar-benar bersih, terakhir dibilas menggunakan akuades lalu disaring dengan kertas saring biasa. Selanjutnya, batu pasir dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120°C.

Aktivasi Batu Pasir dengan H_2SO_4

Ke dalam 3 buah gelas beaker, dimasukkan masing-masing 50 g serbuk batu pasir galian, lalu ditambahkan 250 mL larutan H_2SO_4 2,0; 4,0; dan 6,0 N sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Aktivasi dilakukan selama 24 jam kemudian disaring dan residu yang didapat dicuci dengan air panas (sampai terbebas dari ion sulfat atau tes negatif) lalu dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120°C. Setelah kering, batu pasir disimpan di dalam desikator. Perlakuan yang sama dilakukan terhadap batu pasir laut warna hitam dan putih.

Pembuatan Batu Pasir- Fe_2O_3 -coated

Disediakan 4 buah gelas beaker 100 mL, masing-masing diisi dengan 50 g serbuk batu pasir galian tanpa aktivasi, teraktivasi H_2SO_4 2,0; 4,0; dan 6,0 N dimasukkan ke dalam gelas beaker, lalu ditambahkan 5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan 25 mL aquades. Masing-masing campuran tersebut diaduk selama 2 menit kemudian dikeringkan pada suhu 110-120°C selama 20 jam. Untuk menghilangkan endapan pengganggu, masing-masing batu pasir yang telah tersalut Fe_2O_3 dibilas dengan 50 mL aquades sebanyak 3 kali, kemudian dikeringkan kembali ke dalam oven pada suhu 110-120°C. Setelah kering, batu pasir yang telah tersalut Fe_2O_3 disimpan dalam desikator. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk batu pasir laut warna hitam dan putih. Batu pasir termodifikasi tersebut ditentukan luas permukaan spesifik porinya dengan metilen biru dimana jumlah metilen biru yang terjerap diukur dengan spektrofotometri ultra violet - tampak dan keasaman permukaannya ditentukan dengan titrasi asam-basa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Keasaman Permukaan Batu Pasir

Keasaman permukaan merupakan jumlah asam total (asam Brønsted dan asam Lewis) pada permukaan padatan yang dinyatakan sebagai jumlah milimol asam perberat sampel. Penentuan keasaman permukaan batu pasir dilakukan dengan metode

titrasi asam basa. Titrasi merupakan bagian dari metode volumetri dimana situs asam batu pasir direaksikan dengan basa (NaOH) berlebih, dan sisa OH⁻ (yang tidak bereaksi dengan situs asam batu pasir) dititrasi dengan asam (HCl) sedemikian rupa sehingga jumlah zat-zat yang bereaksi ekuivalen satu sama lainnya. Ekuivalen

berarti bahwa zat-zat yang direaksikan tersebut tepat saling menghabiskan sehingga tidak ada yang tersisa. Keasaman permukaan dan jumlah situs aktif dari ketiga sampel batu pasir dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai Keasaman Permukaan dan Jumlah Situs Aktif Batu Pasir

Jenis Sampel		Keasaman (mmol/g)	Jumlah situs aktif (atom/g)
Batu pasir galian	A	0,3010	$1,8126 \cdot 10^{20}$
	A ₀	0,4174	$2,5136 \cdot 10^{20}$
	AA ₁	0,4609	$2,7755 \cdot 10^{20}$
	AA ₂	0,5309	$3,1971 \cdot 10^{20}$
	AA ₃	0,5742	$3,4578 \cdot 10^{20}$
Batu pasir laut hitam	A	0,4308	$2,5943 \cdot 10^{20}$
	A ₀	0,3576	$2,1535 \cdot 10^{20}$
	AA ₁	0,3742	$2,2534 \cdot 10^{20}$
	AA ₂	0,4275	$2,5744 \cdot 10^{20}$
	AA ₃	0,4841	$2,9152 \cdot 10^{20}$
Batu pasir laut putih	A	0,4042	$2,4341 \cdot 10^{20}$
	A ₀	0,3176	$1,9126 \cdot 10^{20}$
	AA ₁	0,4243	$2,5551 \cdot 10^{20}$
	AA ₂	0,4741	$2,8550 \cdot 10^{20}$
	AA ₃	0,4208	$2,5341 \cdot 10^{20}$

Keterangan :

Batu pasir tanpa perlakuan atau kontrol (A), batu pasir tanpa aktivasi tersulut Fe₂O₃ (A₀), batu pasir teraktivasi H₂SO₄ 2,0; 4,0; dan 6,0 N tersulut Fe₂O₃ (AA₁; AA₂; AA₃)

Data yang diperoleh (Tabel 1), keasaman permukaan batu pasir tanpa perlakuan (kontrol) berturut-turut dari batu pasir galian, batu pasir laut hitam dan batu pasir laut putih adalah 0,3010; 0,4308; dan 0,4042 mmol/g. Keasaman permukaan batu pasir meningkat dengan adanya aktivasi asam tersulut Fe₂O₃. Untuk batu pasir galian, keasaman permukaan meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi aktivator yang digunakan. Namun untuk batu pasir laut hitam, peningkatan keasaman permukaan baru terjadi pada aktivasi menggunakan H₂SO₄ 6 N (AA₃). Nilai keasaman permukaan batu pasir tersulut Fe₂O₃ (A₀) lebih kecil daripada batu pasir kontrol

(A) untuk sampel batu pasir laut hitam dan putih. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh tertutupnya situs asam yang ada akibat penyalutan Fe₂O₃. Adanya aktivasi dengan H₂SO₄ dapat mengurangi oksida alkali dan alkali tanah seperti Na₂O, K₂O, MgO, dan CaO karena telah terjadi substitusi ion H⁺, sehingga menyebabkan bertambahnya situs H⁺ (asam Brønsted) pada batu pasir. Aktivasi H₂SO₄ dengan konsentrasi tertentu pada batu pasir dapat menyebabkan larutnya aluminium (dealuminasi), yang pada akhirnya dapat membentuk situs asam Lewis Al³⁺.

Luas Permukaan Spesifik Batu Pasir

Analisis luas permukaan spesifik dilakukan dengan menggunakan metode metilen biru. Hasil perhitungan luas permukaan spesifik ketiga jenis sampel batu pasir dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Luas permukaan spesifik batu pasir

Jenis sampel		Luas permukaan spesifik (m ² /g)
Batu pasir galian	A	30,8969
	A ₀	26,2348
	AA ₁	28,0334
	AA ₂	29,4599
	AA ₃	29,3430
Batu pasir laut hitam	A	27,8009
	A ₀	27,3349
	AA ₁	25,7303
	AA ₂	22,2350
	AA ₃	26,7260
Batu pasir laut putih	A	25,2117
	A ₀	23,8510
	AA ₁	29,4688
	AA ₂	30,1203
	AA ₃	28,1285

Data Tabel 2 diperoleh bahwa luas permukaan spesifik A (kontrol) lebih besar dari A₀ (tersalut Fe₂O₃) untuk batu pasir galian, batu pasir laut hitam dan batu pasir laut putih. Hal ini kemungkinan disebabkan telah terjadinya penutupan pori akibat penyalutan Fe₂O₃, sehingga jumlah metilen biru yang diserap oleh batu pasir A₀ lebih sedikit daripada batu pasir kontrol (A). Adanya aktivasi H₂SO₄ menyebabkan pori pada batu pasir menjadi lebih terbuka, namun setelah penyalutan dengan Fe₂O₃ menyebabkan tertutupnya sebagian pori yang telah terbuka tersebut.

Kemampuan (Kapasitas) Adsorpsi Batu Pasir Tanpa dan Termodifikasi

Tabel 3 dapat dilihat bahwa untuk ketiga jenis batu pasir, kapasitas adsorpsi batu pasir kontrol (A) lebih besar daripada batu pasir tanpa

aktivasi tersalut Fe₂O₃ (A₀). Hal ini kemungkinan disebabkan telah tertutupnya pori batu pasir akibat penyalutan Fe₂O₃ sehingga situs aktif yang terdapat pada batu pasir juga ikut tertutup, akibatnya kemampuan batu pasir dalam menyerap Cr(VI) menjadi berkurang. Hal tersebut juga didukung data keasaman permukaan serta luas permukaan spesifik batu pasir kontrol (A) yang lebih besar dari batu pasir tanpa aktivasi tersalut Fe₂O₃ (A₀). Adanya aktivasi H₂SO₄ cenderung meningkatkan kapasitas adsorpsi batu pasir terhadap Cr(VI), walaupun ada beberapa kapasitas adsorpsinya yang menurun. Kapasitas adsorpsi tertinggi untuk batu pasir galian dimiliki oleh batu pasir laut putih AA₂ yaitu sebesar 1,0601 mg/g.

Tabel 3. Kapasitas Adsorpsi dan parameter isoterm adsorpsi Langmuir dari batu pasir

Jenis sampel		b(mg/g)	K(mol ⁻¹ L)	ΔG ^o _{Ads} (kJ/mol)
Batu pasir galian	A	2,1237	902,9160	-17,1443
	A ₀	2,0849		
	AA ₁	1,8970		
	AA ₂	2,1242		
	AA ₃	2,0086		
Batu pasir laut hitam	A	1,9869	1000,2820	-17,4022
	A ₀	1,7895		
	AA ₁	2,1721		
	AA ₂	2,1410		
	AA ₃	1,9869		
Batu pasir laut putih	A	0,6104	471,0816	-15,5053
	A ₀	0,4451		
	AA ₁	1,0032		
	AA ₂	1,0601		
	AA ₃	1,0030		

Energi adsorpsi untuk Cr(VI) oleh batu pasir galian, batu pasir laut hitam, dan batu pasir laut putih masing-masing sebesar - 17,1443

kJ/mol; - 17,4022 kJ/mol; dan - 15,5053 kJ/mol. Nilai negatif (-) menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi secara eksoterm (pembentukan ikatan baru). Secara teoritis energi adsorpsi untuk adsorpsi fisik adalah 0,42 – 4,20 kJ/mol dan untuk adsorpsi kimia \geq 20,90 kJ/mol. Dengan demikian proses adsorpsi batu pasir terhadap Cr(VI) dikategorikan sebagai adsorpsi kimia yang sangat lemah.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa kemampuan (kapasitas) adsorpsi batu pasir dalam menyerap Cr(VI) meningkat dengan adanya aktivasi H₂SO₄ tersalut Fe₂O₃, dengan kapasitas adsorpsi terbesar untuk pasir laut putih AA₂ sebesar 1,0601 mg/g. Energi bebas Gibbs adsorpsi (ΔG^0_{Ads}) untuk AA₂ adalah -15,5053 kJ/mol sehingga dikategorikan sebagai adsorpsi kimia yang sangat lemah.

Saran

Perlu dilakukan penelitian lanjutan terhadap kemampuan adsorpsi batu pasir teraktivasi H₂SO₄ tersalut Fe₂O₃ setelah tercuci kembali oleh asam dan basa berbagai konsentrasi serta kapasitas adsorpsinya terhadap logam campuran (adsorpsi kompetitif).

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah memberikan dana penelitian ini dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Dermatas, D. and Meng, X., 2004, Removal of As, Cr, and Cd by Adsorptive Filtration, *Global Nest. The Int. J.*, 5 (1) : 73-80
- Edwards, M. and Benjamin, M., 1989, Adsorptive Filtration Using Coated Sand: A New Approach for Treatment of Metal-Bearing Wastes, *J. Water Pollut*, 61 : 1523-1533
- Fitriyah, 2004, Studi Adsorpsi-Desorpsi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terhadap Pb(II) dan Cr(III), *Skripsi*, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Denpasar
- Satpathy, K. and Chaudhuri, M., 1997, Treatment of Cadmium-Plating and Chromium-Plating Wastes by Iron Oxide-Coated Sand, *Environ. Sci. Technol*, 31 : 1452-1462
- Sumerta, I K. P., 2001, Kemampuan Adsorpsi Batu Pasir yang Dilapisi Besi Oksida (Fe₂O₃) untuk Menurunkan Kadar Pb dalam Larutan, *Skripsi*, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Denpasar
- Widjonarko, D. M., Pranoto, dan Cristina, Y., 2003, Pengaktifan H₂SO₄ dan NaOH Terhadap Luas Permukaan dan Keasaman Alofan, *Alchemy*, 2 (2) : 60-68