

STUDI ADSORPSI ION FOSFAT OLEH BATU KAPUR BUKIT JIMBARAN

P. Suarya*, A. A. B. Putra, N. L. P. Mahadewi

*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali*

**Email:suaryadala@yahoo.com*

ABSTRAK

Keberadaan ion fosfat dalam lingkungan perairan dapat menimbulkan gangguan keseimbangan perairan yakni meningkatnya jumlah kesuburan tumbuhan air yang berakibat pada penutupan permukaan air. Sinar matahari akan terhalang dan pertukaran oksigen dalam air juga terganggu. Berbagai upaya untuk penghilangan ion fosfat telah dilakukan, adsorpsi merupakan salah satu metode alternatif yang menjanjikan untuk mengurangi ion-ion tersebut dari perairan karena efektivitas tinggi dan biaya yang diperlukan untuk penyiapan adsorbennya cukup murah. Penelitian ini bertujuan mempelajari selektivitas adsorpsi batu kapur terhadap ion fosfat. Hasil yang diperoleh dapat melengkapi data penggunaan batu kapur yang pada akhirnya dapat dijadikan acuan dalam pengelolaan air limbah yang terkontaminasi oleh ion fosfat. Parameter uji batu kapur untuk menyerap ion fosfat, diuji dengan kajian variasi waktu adsorpsi dan variasi konsentrasi ion fosfat. Hasil uji karakterisasi batu kapur sebelum dan sesudah aktivasi menunjukkan adanya peningkatan karakter batu kapur ditinjau dari : keasaman permukaan terjadi peningkatan dari 0,50 menjadi 1,40 mmol/g dan dari luas permukaan spesifik dari 12,66 menjadi 25,61 m²/g. Banyaknya fosfat yang teradsorpsi terhadap adsorben batu kapur teraktivasi pada waktu kontak optimum 15 menit sebesar 3,125 mg/g, dan konsentrasi optimum fosfat 70 ppm sebesar 3,094 mg/g. Pola isotermnya adalah Langmuir dengan hasil perhitungan nilai R² = 0,9981.

Kata Kunci: batu kapur, adsorpsi, ion fosfat, aktivasi, karakterisasi

ABSTRACT

The presence of phosphate ions in the aquatic environment can cause disturbance of water balance, such as the increase of fertility of aquatic plants resulting in water surface closure. Sunlight will be obstructed and the exchange of oxygen in water is also disrupted. Various attempts to remove phosphate ions have been carried out, adsorption is one of the promising alternative methods to reduce these ions from the waters because of the high effectiveness and the cost required for the preparation of the adsorbent is quite cheap. The general objective of this research was to study the selectivity of limestone in adsorbing phosphate ions. The results obtained can complement the data on the use of limestone which in turn can be used as a reference in the management of wastewater contaminated by phosphate ions. The ability of limestone in adsorbing phosphate ions was tested using the Batch method with an investigation on the variations of the adsorption time and the concentration of phosphate ions. Limestone characterization test results before and after activation showed an increase in limestone characteristics as follows: surface acidity increased from 0.50 to 1.40 mmol/g and the specific surface area increased from 12.66 to 25.61 m²/g. The amount of phosphate adsorbed to the activated limestone at the optimum contact time of 15 minutes was of 3.125 mg/g, and at the concentration of 70 ppm was of 3.094 mg/g following the Langmuir adsorption isotherm pattern with an R² value of 0.9981.

Keywords: activation, adsorption, characterization, limestone, phosphate ion

PENDAHULUAN

Upaya untuk menurunkan konsentrasi fosfat dalam air limbah telah banyak dilakukan diantaranya dengan teknologi biofilm (Dennys et al., 2010), selain itu dengan teknologi membran kithosan dari kulit udang galah (Yunarsih et.al., 2013), selanjutnya fitoremediasi fosfat

dengan menggunakan tumbuhan enceng gondok (Stefhany et al., 2013). Pengurangan kadar fosfat dengan metode adsorpsi juga telah dilakukan yaitu dengan menggunakan lempung aktif (Auliah, 2009) dan tanah halosisit (Masduqi, 2004). Hasil penelitian beberapa tahun terakhir, terfokus pada proses adsorpsi karena dinilai lebih efektif,

preparasinya mudah dan biaya yang relatif murah dibanding metode lainnya.

Berdasarkan penelitian Budi (2006), kalsit yang terdapat pada batu kapur dapat mengadsorpsi dan menurunkan kadar fosfat dalam limbah cair rumah sakit hingga 97,92%, selain itu penelitian Millero et al., (2000) mengatakan, kalsit (CaCO_3) dapat mengadsorpsi fosfat dalam air laut mencapai 80% dalam waktu kurang dari 30 menit karena adanya interaksi kuat antara Ca^{2+} dan PO_4^{3-} . Winarso et al., (2009) dalam penelitiannya, mengatakan bahwa kelebihan pemberian kapur (Ca) menyebabkan banyaknya fosfat terlarut diikat oleh Ca menjadi endapan kalsium fosfat. Penelitian Triyoko (2003) juga mengatakan bahwa larutan kapur efektif dalam menurunkan fosfat dalam limbah cair pada unit proses pengolahan limbah cair dengan dosis efektif 30 mL/L.

Pada penelitian ini akan dilakukan studi adsorpsi ion fosfat oleh batu kapur (CaCO_3) Bukit Jimbaran, dengan mempelajari mempelajari waktu adsorpsi dan kajian konsentrasi adsorbat.

MATERI DAN METODE

Bahan

Batu kapur yang diambil di daerah Bukit Jimbaran, Na_2HPO_4 , H_2SO_4 , ammonium molibdat, metilen biru, asam askorbat.

Peralatan

Timbangan analitik, ayakan 250 μm , oven, desikator, penggerus porselin, penangas air, hotplate, magnetik stirer, termometer, gelas ukur, gelas beaker, labu Erlenmeyer, labu ukur, pipet volume, pipet mohr, pipet tetes, bola hisap, spatula, stopwatch, dan spektrofotometer UV-Vis.

Cara kerja

Aktivasi Batu Kapur

Batu Kapur yang diperoleh di daerah Bukit Jimbaran, dibersihkan di air yang mengalir dan bagian membrannya dipisahkan, dibilas dengan akuades, kemudian dikeringkan di udara bebas. Setelah kering, batu kapur ini digerus dan diayak dengan ayakan 250 μm selanjutnya dioven dengan suhu 110-120 $^\circ\text{C}$ hingga

berat konstan. Sampel tersebut diberi kode (Ao). Serbuk adsorben batu kapur (Ao) sebagian dikalsinasi dengan suhu 1200 $^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Setelah dingin sampel disimpan dalam desikator dan diberi kode (AA).

Karakterisasi Batu Kapur

Penentuan Keasaman Permukaan

Keasaman permukaan batu kapur ditentukan dengan menimbang masing – masing sebanyak 0,1 gram batu kapur AO dan AA kemudian dimasukkan masing – masing ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan larutan NaOH 0,5 M sebanyak 10 mL sambil diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Larutan tersebut kemudian ditambahkan 1-2 tetes indikator phenolphthalein hingga larutan menjadi berwarna merah muda. Larutan dititrasi menggunakan larutan HCl 0,5 M hingga titik ekuivalen. Keasaman permukaan batu kapur dihitung menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$K_a = \frac{\text{mmol NaOH}_{\text{awal}} - \text{mmol NaOH}_{\text{bebas}}}{\text{berat sampel}}$$

(Kumar et al, 1995)

Penentuan Luas Permukaan

Sebanyak 0,1 gram serbuk batu kapur Ao dan AA ditambahkan ke dalam 20,0 mL larutan metilen biru 50 ppm, diaduk dengan waktu yang bervariasi: 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50 dan 60 menit. Larutan hasil pengocokan disaring dan diukur absorbansinya untuk mendapatkan berat teradsorpsi maksimum (mg/g) dan dimasukkan ke dalam persamaan berikut :

$$S = \frac{W_{\text{ads.N.a}}}{M_r}$$

(Lowell and Shields, 1984)

Adsorpsi ion fosfat

Penentuan waktu kontak optimum

Serbuk 0,5 g adsorben Ao dan AA masing-masing dimasukkan kedalam gelas Erlenmeyer yang berisi 25 mL larutan standar fosfat 70 ppm. Campuran ini diaduk dengan variasi waktu pengadukan: 0; 15; 30; 45 dan 60 menit. Pengukuran konsentrasi fosfat dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan kapasitas adsorben

Adsorben A0 dan AA sebanyak berat 0,5 gram dicampur dengan 25 mL larutan standar fosfat dan diaduk selama 30 menit. Konsentrasi larutan standar fosfat berturut-turut adalah: 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 dan 100 ppm. Filtrat yang diperoleh diukur dengan spektrofotometer UV Vis.

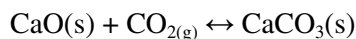
Data pola isoterm adsorpsi diterapkan ke persamaan linier isoterm adsorpsi Langmuir dan dengan memplot C terhadap C/m, sehingga dapat ditentukan kapasitas adsorpsinya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

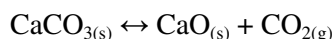
Aktivasi Batu Kapur

Aktivasi batu kapur dapat meningkatkan fungsinya sebagai adsorben yaitu dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dan keasaman permukaan sehingga daya adsorpsinya akan semakin meningkat. Aktivasi yang dilakukan dalam penelitian ini adalah aktivasi kimia dan fisika. Aktivasi kimia dengan asam sulfat dengan tujuan dapat melarutkan pengotor pada material tersebut sehingga mulut pori menjadi terbuka. Aktivasi fisika dengan kalsinasi 1200 °C bertujuan untuk membuka pori dan mengubah CaCO₃ menjadi CaO.

Proses karbonasi adalah proses pirolisis pada temperatur 400 – 900°C, dimana tujuan karbonasi adalah untuk menghilangkan zat – zat yang mudah menguap yang terkandung dalam bahan dasar. Adapun reaksi karbonasi eksotermik sebagai berikut :



Sedangkan aktivasi menurut Lowell (1984) adalah bagian dari proses pembuatan adsorben yang bertujuan untuk memperbesar ukuran dan distribusi pori serta memperluas permukaan adsorben dengan proses *heat treatment* pada temperatur 800 – 1200°C. Adapun reaksi dari proses kalsinasi endotermik sebagai berikut:



Karakterisasi Batu Kapur

Penentuan keasaman permukaan dengan metode titrasi asam basa

Nilai keasaman permukaan ditunjukkan pada Tabel 1. Keasaman permukaan batu kapur tanpa aktivasi adalah 0,5054 mmol/g dan meningkat menjadi 1,4047 mmol/g . Keasaman permukaan batu kapur meningkat dengan adanya aktivasi asam sulfat. Peningkatan keasaman permukaan disebabkan oleh terjadinya pembentukan situs aktif pada pori batu kapur. Pemanasan 1200°C berfungsi membuka pori-pori batu kapur dan merubah CaCO₃ menjadi CaO sehingga dapat mempermudah proses pelarutan pengotor-pengotor yang terperangkap di dalam pori batu kapur. Proses pemanasan juga akan akan membantu terbentuknya asam Bronsted dan asam Lewis. Terbentuknya situs asam Bronsted dapat disebabkan oleh adanya serah terima proton di dalam batu kapur karena berkurangnya jumlah molekul air pada CaO dan sebagian molekul air telah mengalami dehidrasi pada proses pemanasan. Pada pemanasan tinggi, permukaan batu kapur akan mengalami dehidroksilasi sehingga situs asam Bronsted berubah menjadi asam Lewis (Lowell, 1984).

Tabel 1. Nilai keasaman permukaan batu kapur (K_a)

Jenis adsorben	K _a (mmol/g)	Situs Asam (10 ²⁰ atom/g)
A0	0,5054 ± 0,0154	3,0435
AA	1,4047 ± 0,0258	8,4591

Keterangan : A0 = batu kapur alam
AA = batu kapur setelah aktivasi

Penentuan luas permukaan dengan metilen biru

Hasil pengukuran luas permukaan ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai Luas Permukaan Spesifik Batu kapur

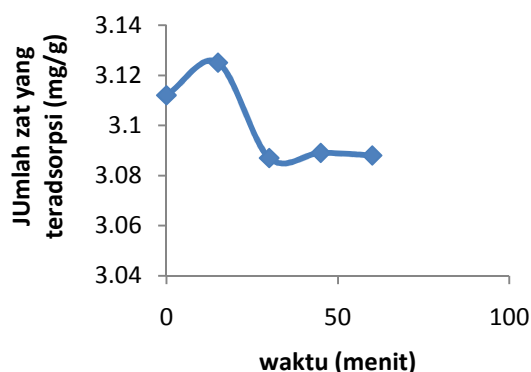
Sampel	Luas Permukaan (S m ² /g)
A0	12,6602
AA	25,6101

Pada Tabel 2 menunjukkan batu kapur yang teraktivasi H_2SO_4 2 M dan pemanasan $1200^{\circ}C$ memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dari pada batu kapur tanpa aktivasi. Luas permukaan batu kapur dengan aktivasi H_2SO_4 2 M dan pemanasan $1200^{\circ}C$ yaitu sebesar $25,6101 \text{ m}^2/\text{g}$. Luas permukaan pada batu kapur setelah diaktivasi meningkat dikarenakan adanya pembukaan pori batu kapur dan perubahan struktur batu kapur dari $CaCO_3$ menjadi CaO yang disertai terikatnya kation H^+ . Disamping itu fungsi penambahan asam sulfat dapat melepaskan pengotor-pengotor lainnya dari kisi-kisi struktur. Peningkatan luas permukaan berpeluang untuk memperbesar kemampuan adsorpsinyaterhadap ion fosfat.

Uji Daya Serap Batu Kapur Terhadap Fosfat

Penentuan waktu kontak optimum

Pengaruh waktu interaksi adsorpsi banyaknya fosfat yang terserap oleh adsorben dengan berbagai variasi waktu disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi banyaknya fosfat yang terserap

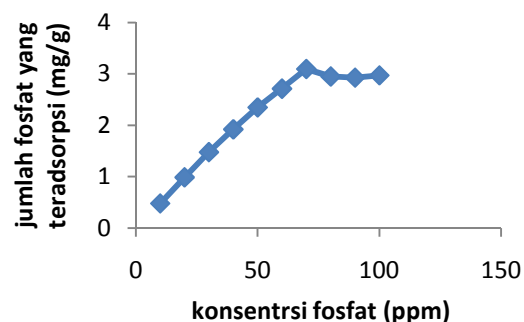
Berdasarkan gambar 1 di atas, dapat dilihat bahwa sampel batu kapur teraktivasi dengan adsorbat fosfat memiliki waktu setimbang sebesar 15 menit terhadap ion fosfat. Hal ini terlihat pada saat batu kapur diinteraksikan dengan anion fosfat dengan waktu lebih 15 menit terjadi penurunan banyaknya fosfat yang teradsorpsi. Batu kapur tidak mampu lagi mengadsorpsi fosfat, dan terjadi pelepasan fosfat yang sudah terikat.

Dari Gambar 1 diperlihatkan bahwa sampel batu kapur teraktivasi dalam

mengadsorpsi anion fosfat interaksi selama 15 menit terjadi peningkatan adsorpsi relative tajam, pada menit berikutnya adsorpsi terjadi menurun secara konstan. Hal ini menunjukkan bahwa waktu mengadsorpsi anion fosfat dalam jumlah maksimum diperkukan waktu 15 menit. Hasil ini cukup relevan dengan hasil penelitian (*Agnestisia R et al, 2012*) walupun adsorben yang digunakan berbeda. Dari hasil penelitian (*Agnestisia R et al, 2012*), menunjukkan bahwa waktu kontak optimum adsorpsi fosfat pada adsorben selulosa termodifikasi tercapai pada waktu 15 menit. Hal yang sama dengan penelitian (*Sinta, I.N., 2015*) menyatakan bahwa adsorpsi fosfat dengan lempung diaktivasi asam sulfat menghasilkan waktu kontak optimum yaitu 15 jam.

Konsentrasi optimum fosfat

Data pengaruh konsentrasi fosfat terhadap banyaknya fosfat yang teradsorpsi tiap gram lempung aktif (x/m) ditunjukkan Gambar 2.



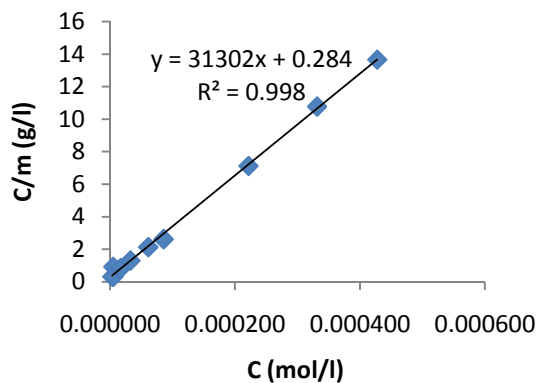
Gambar 2. kurva fosfat terhadap kapasitas variasi konsentrasi adsorpsi

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa pada konsentrasi 10 ppm sampai 70 ppm terjadi kenaikan adsorpsi. Hal ini dikarenakan semakin besar konsentrasi larutan fosfat maka semakin banyak partikel-partikel lempung yang bertumbukan dan berinteraksi dengan fosfat, sehingga kemampuan adsorpsinya meningkat. Konsentrasi fosfat optimum terjadi pada konsentrasi 70 ppm dengan kapasitas adsorpsi sebesar $3,094 \text{ mg/g}$. sedangkan pada konsentrasi diatas 70 ppm terjadi penurunan kemampuan adsorpsi. Hal ini dikarenakan permukaan batu kapur telah jenuh/penuh dengan fosfat, sehingga ada fosfat yang tidak terserap oleh batu kapur. Hal ini berbeda

yang dihasilkan pada penelitian (Auliah, 2009) menyatakan bahwa konsentrasi optimum fosfat sebesar 20 ppm.

Penentuan kapasitas adsorpsi

Pada penelitian ini digunakan model teori Langmuir dan isotherm Freundlich untuk menyatakan pola adsorpsi yang terjadi. Berdasarkan data yang diperoleh kurva pola isotherm yang didapatkan mengikuti isotherm Langmuir seperti yang disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3 Kurva isotherm Langmuir

Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan bahwa adsorpsi fosfat terhadap batu kapur mengikuti persamaan Langmuir karena koefisien liniernya (R^2) = 0,9981. Sehingga dapat diasumsikan bahwa situs aktif pada permukaan adsorben bersifat homogen yang berarti bahwa sebuah molekul fosfat menempati satu situs aktif dan tidak ada adsorpsi lebih lanjut yang dapat dilakukan pada situs tersebut. Semakin tinggi koefisien korelasi untuk model Langmuir memprediksi bahwa cakupan senyawa fosfat mungkin monolayer. Hal ini sama yang dihasilkan pada penelitian (Auliyah, 2009) menyatakan bahwa kapasitas adsorpsi lempung aktif sebesar 0,8197 mg/g yang mengikuti pola isotherm Langmuir dengan nilai $R^2 = 0,861$.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Waktu kontak optimum adsorpsi ion fosfat oleh adsorben batukapur. Bukit Jimbaran teraktivasi terjadi pada waktu 15 menit. Konsentrasi optimum adsorpsi ion fosfat terjadi pada konsentrasi fosfat 70 ppm dengan

jumlah fosfat yang teradsorpsi 3,094 mg/g adsorben.

Saran

Berdasarkan hasil penelitian, maka dapat disarankan untuk melakukan penelitian lebih lanjut untuk mempelajari pengaruh pH dan suhu.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada semua teman-teman, keluarga, dosen dan staff di program studi Kimia FMIPA Universitas Udayana yang telah membantu dan membimbing selama pengerjaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Agnestisia, R., Komari, N., Sunardi 2012, Adsorpsi fosfat menggunakan selulosa Purun Tikus (*Eleocharis dulcis*) termodifikasi heksadesiltrimetilamonium Bromida (HDTMABr), *Jurnal sains dan Terapan Kimia*, 6 (1): 71-86
- Auliah, A., 2009, Lempung Aktif sebagai Adsorben Ion Fosfat dalam Air, *Jurnal Chemicha*, 10(2): 14-23
- Hanrahan, G., Paulo, G., Matha, G., and Paul, W., 2002, Environmental Monitoring of Nutrients, Mc Graw-Hill, New York
- Hutagalung, Horas P, Dedi Setyapermana, dan Hadi Riyono, 1997, Metode Analisis Air Laut, Sedimen, dan Biota, LIPI, Jakarta
- Kumar, P., Jasra, R.V., and Bhat, T.S.G., 1995, Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonit Clay on Acid Activation, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (4) : 298-307.
- Lowell, S, and Shields, J.E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity, Powder Technology Series*, 2nd, Chapman and Hall, New York.
- Millero F., Huang F., Xiaorong Z, Xuewu L, and Jia Z Z, 2000, Adsorption and Desorption of Phosphate on Calcite and Arogonit in Seawater, *Aquatic Geochemistry*, 7, : 33-56
- Muhammad, M. dan Achmad, S., 1990, *Aplikasi Analisis Spektrofotometer UVVis*, Mecphiso Grafika, Jakarta

- Norma, I.N., Suarya,P., Santi, S.R., 2015, Adsorpsi Ion Fosfat oleh Lempung Teraktivasi Asam Sulfat, *Jurnal Kimia*, 9(2): 217-225
- Sastrohamidjojo, H., 1985, *Spektrofotometri*, Cetakan Kedua, Angkasa, Jakarta
- Stefhany C. A., Sutisna M., Pharmawati K., 2013, Fitoremediasi Fospat dengan Menggunakan Tumbuhan Enceng Gondok (*Eichhornia crassipes*) pada Limbah Cair Industri Kecil Pencucian Pakaian (Laundry), *Teknik Lingkungan Itenas*, 1(1)
- Triyoko S., 2003, Efektifitas Larutan Kapur [Ca(OH)₂] terhadap Penurunan Kadar Phosphat Limbah Cair pada Unit Proses Pengolahan Limbah Cair (IPLC) RSUP Dr. Soeraoji Tirto Negoro Klaten, *Skripsi*, Klaten
- Yunarsih N. M., Manuntun M., Dharma Putra K. G., 2013, Efektifitas Membran Khitosan, dari Kulit Udang Galah (*Macrobrachium rosenbergii*) untuk Menurunkan Fosfat dalam Air Limbah Laundry, *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)*, 1(2)