

ADSORPSI ION LOGAM Cr (VI) DENGAN MENGGUNAKAN KARBON AKTIF DARI TEMPURUNG KEMIRI (ALEURITES MOLUCCANA)

M. Nasruddin¹, Cut Meurah Rosnelly² dan Farid Mulana².

¹Mahasiswa Magister Teknik Kimia, Universitas Syiah Kuala, Darussalam

²Jurusan Teknik Kimia, Universitas Syiah Kuala, Darussalam
Banda Aceh, Indonesia

Koresponden email: farid.mulana@unsyiah.ac.id

ABSTRACT

The purpose of the study was to find out the characteristics and morphology of adsorbent material from candlenut shell to absorbing Cr(VI) metal ion, the effect of stirring time, initial concentration and solution pH adsorbate on efficiency and capacity of absorption, reaction kinetics, and isotherm adsorption. The fixed variables are adsorbent mass, adsorbate solution volume and stirrer speed. While the variable that changes consists of the concentration of adsorbate solution, stirring time, and pH. Making activated carbon using NaOH activator with a ratio = 3: 1 and pyrolysis process at a temperature of 700°C for 1 hour. From the results of the adsorption equilibrium research achieved in 150 minutes, 25% absorption efficiency (100 mg/L), adsorption capacity of 3.6 mg/g (200 mg/L). The optimum absorption efficiency occurs in an acidic atmosphere with pH 2-4. Adsorption kinetics followed a second order kinetics model with $R^2 = 0.999$, kinetic constant value (K_2) of 8.329 min^{-1} and adsorption capacity value at equilibrium (q_e) of 3.5714 mg/g. Adsorption isotherms follow Langmuir and Freundlich Isotherms because they have a large R^2 value. SEM analysis shows that there are many pores on the surface of the activated carbon after the chemical activation process with sodium hydroxide.

Keywords: candlenut shell, activated carbon, hexavalent chromium, adsorption

ABSTRAK

Tujuan dari penelitian adalah untuk mengetahui karakteristik dan morfologi bahan adsorben dari tempurung kemiri untuk menyerap ion logam Cr(VI), pengaruh waktu pengadukan, konsentrasi awal larutan adsorbat dan pH adsorbat terhadap efisiensi dan kapasitas penyerapan, kinetika reaksi dan adsorpsi isoterm. Variabel tetap yang digunakan adalah massa adsorben, volume larutan adsorbat dan kecepatan pengaduk. Sedangkan variabel berubah terdiri dari konsentrasi larutan adsorbat, waktu pengadukan, dan pH. Pembuatan karbon aktif menggunakan aktivator NaOH dengan rasio = 3 : 1 dan proses pirolisis pada temperatur 700°C selama 1 jam. Dari hasil penelitian kesetimbangan adsorpsi dicapai pada waktu 150 menit, efisiensi penyerapan 25% (100 mg/L), kapasitas adsorpsi sebesar 3.6 mg/g (200 mg/L). Efisiensi penyerapan optimum terjadi dalam suasana asam dengan pH 2–4. Kinetika adsorpsi mengikuti model kinetika orde dua dengan $R^2 = 0.999$, nilai konstanta kinetika (K_2) sebesar 8.329 min^{-1} dan nilai kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan (q_e) sebesar 3.5714 mg/g. Isoterm adsorpsi mengikuti Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich karena mempunyai nilai R^2 yang besar. SEM image menunjukkan terdapat banyak pori pada permukaan karbon aktif setelah proses aktivasi kimia dengan natrium hidroksida.

Kata kunci : tempurung kemiri, karbon aktif, krom heksavalen, adsorpsi

PENDAHULUAN

Logam krom selain digunakan sebagai katalis juga digunakan dalam berbagai proses kimia dan oksidasi hidrokarbon. Dalam biosfer, krom terdapat dalam dua oksidasi stabil, yaitu trivalen dan heksavalen. Krom heksavalen Cr(VI) relatif lebih beracun dari krom trivalen

Cr(III). Krom bersifat karsinogenik, mutagenik dan teratogenik (Muthukumaran dan Beulah 2011). Logam Cr(VI) masuk ke lingkungan melalui industri semen, industri pelapisan dan finishing logam, industri penyamakan kulit dan industri pupuk. Industri penyamakan kulit menghasilkan kuantitas besar polusi air

limbah yang mengandung krom diatas ambang batas yang diperbolehkan (Doke dan Khan 2012).

Upaya mengurangi logam beracun dari air limbah telah dilakukan dengan beberapa metode proses seperti pertukaran ion, sedimentasi, proses elektrokimia, sedimentasi, proses biologis, penggunaan koagulasi/flokulasi, proses filtrasi dan membran, proses presipitasi kimia, proses adsorpsidan penggunaan pelarut ekstraksi (Al-Othman et al. 2011). Proses ini memiliki kekurangan seperti investasi yang tinggi, biaya operasional yang besar dan muncul masalah lingkungan dalam pembuangan logam sisa lumpur. Sebaliknya, teknik adsorpsi telah menjadi salah satu metode yang paling disukai untuk penghilangan ion logam berat karena adsorben mempunyai luas permukaan yang dapat diperbesar, struktur mikropori, kemampuan penyerapan yang tinggi efisiensi tinggi dan biaya rendah (Dobrowolski dan Otto 2010). Limbah padat pertanian dapat digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi logam berat dari air limbah dengan mempertimbangkan kebutuhan biaya rendah dan efisiensi tinggi (Al-Othman et al. 2011).

Bahan dasar pembuat karbon aktif yang digunakan harus mengandung unsur karbon yang besar agar karbon yang terbentuk juga besar (Owlad et al. 2009). Pembuatan karbon aktif dari tempurung kemiri telah dilakukan oleh beberapa peneliti diantaranya dengan menggunakan aktivasi kimia $ZnCl_2$ untuk menguji adsorpsi toluene (Bukasa et al. 2008). Namun demikian, penggunaan $ZnCl_2$ sebagai aktivasi kimia juga membawa

dampak buruk bagi lingkungan (Doke dan Khan 2012).

Secara umum, aktivasi kimia dari biomassa dengan menggunakan KOH dan NaOH menghasilkan karbon dengan luas permukaan spesifik yang tinggi ($>1000m^2/g$). Biaya aktivasi kimia dapat dikurangi apabila menggunakan NaOH dari pada menggunakan KOH (Chowdhury et al. 2013). Aktivasi kimia menggunakan KOH memiliki luas permukaan sekitar $2551 m^2/g$ dengan waktu 60 menit, sedangkan luas permukaan karbon menjadi $2952 m^2/g$ setelah menggunakan aktivasi kimia NaOH selama 90 menit (Chowdhury et al. 2013).

Pengurangan limbah ion logam Cr(VI) telah dilakukan oleh banyak peneliti diantaranya penyerapan ion logam Cr(VI) dengan menggunakan karbon aktif dari sabut kelapa dan aktivasi kimia menggunakan KOH (Chaudhuri dan Azizan 2012). Pengurangan ion logam Cr(VI) dengan menggunakan karbon aktif dari kulit kacang dan aktivasi kimia menggunakan KOH (Al-Othman et al. 2011). Sedangkan penggunaan karbon aktif dari tempurung kemiri diikuti dengan pengaktifan kimia menggunakan NaOH belum ada yang melakukan. Oleh karena itu tujuan penelitian ini, proses pembuatan karbon aktif dari tempurung kemiri diikuti dengan pengaktifan secara fisika dan kimiawi dengan NaOH, untuk menyerap ion logam Cr(VI).

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah : *furnace, oven dryer, magnetic stirrer,*

motor pengaduk, *ball mill*, ayakan, timbangan digital, pipet tetes, corong, kertas karing, kertas pH, gelas ukur, labu ukur, erlenmeyer, gelas kimia dan botol sampel. Bahan-bahan yang digunakan tempurung kemiri, aquades, larutan $K_2Cr_2O_7$, NaOH, dan HCl.

Prosedur Penelitian

Tempurung kemiri dibersihkan selanjutnya dijemur, kemudian ditumbuk kecil - kecil dan dikeringkan di oven. Tempurung kemiri dikarbonisasi secara fisika dalam *Furnace* pada suhu $400^{\circ}C$ dengan dialirkan gas N_2 selama 90 menit. Arang didinginkan dan dihancurkan dengan alat pengiling menjadi serbuk dengan ukuran ± 120 mesh. Arang tempurung kemiri kemudian diimpregnasi dengan larutan NaOH 1M (rasio perbandingan 1 : 3) kemudian diaduk dengan kecepatan pengaduk 75 rpm selama 2 jam. Setelah disaring dan dipisahkan, padatnya dikeringkan pada suhu $120^{\circ}C$. Arang tempurung kemiri dipirolisis kembali dalam *Furnace* pada suhu $700^{\circ}C$ selama 1 jam, kemudian didinginkan. Karbon aktif lalu dicuci dengan HCl 0,1 M dan sisa asam yang masih tertinggal dihilangkan dengan aquades sampai pH netral. Akhirnya karbon aktif dikeringkan pada suhu $120^{\circ}C$. Karbon aktif disimpan dalam desikator dan siap untuk dilakukan analisa lanjutan menggunakan SEM, FTIR dan pengujian kemampuan penyerapan ion logam Cr(VI).

Analisa

Uji karakterisasi karbon aktif dengan menggunakan analisa *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR)

untuk indentifikasi gugus fungsi. yang terdapat pada adsorben tempurung kemiri. Pengujian morfologi permukaan karbon aktif dengan menggunakan analisa SEM (*Scanning Electron Microscope*). Pengujian konsentrasi akhir adsorbat menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrometer*).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik karbon aktif dari tempurung kemiri dengan *fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR).

Gambar 1 dapat dilihat adanya gelombang spektra inframerah tempurung kemiri pada spektrum puncak 3332 cm^{-1} untuk kelompok hidroksil, fenol (O-H), amina dan amida (N-H), pada 2895 cm^{-1} pada kelompok alkana (C-H), pada 1718 cm^{-1} untuk kelompok asam karbosilat, aldehid, keton, ester (C=O), pada 1648 cm^{-1} untuk kelompok alkena (C=C), pada 1421 cm^{-1} untuk kelompok alkana (C-H), pada 1155 cm^{-1} untuk kelompok hidroksil, asam karbosilat, eter, ester (C-O), pada 1101 cm^{-1} untuk kelompok hidroksil, asam karbosilat, eter, ester (C-O).

Pengujian morfologi permukaan karbon aktif.

Hasil pengujian SEM pada Gambar 2 terlihat terdapat banyak pori pada permukaan karbon aktif setelah penambahan bahan aktivasi kimia natrium hidroksida (NaOH) sebagai agen pendehidrasi yang melepaskan ikatan O-H dan mengurangi perengangan ikatan C-H

pada pori, hal ini menjadikan pori pada permukaan karbon aktif semakin membesar.

Gambar 2 juga menunjukkan perbedaan karbon aktif yang mendapat perlakuan (a) aktivasi kimia – fisika yang mempunyai pori yang lebih besar jika dibandingkan dengan yang (b) diaktivasi fisika saja.

Uji pendahuluan

Uji pendahuluan bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorben untuk dapat menyerap ion logam Cr(VI) untuk mencapai waktu kesetimbangan. Penentuan waktu kesetimbangan dapat dilihat pada gambar 3 dengan menggunakan larutan adsorbat 200 mg/L dan pH 7.

Proses penyerapan ion logam mencapai kesetimbangan pada waktu 150 menit. Penyerapan Cr(VI) dengan menggunakan sabut kelapa juga mencapai kesetimbangan pada 150 menit (Chaudhuri dan Azizan 2012). Pada Gambar 3 pengaruh waktu kontak terhadap efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI) menunjukkan efisiensi penyerapan meningkat seiring dengan pertambahan waktu untuk adsorbat 200 mg/L, pH 7, dan mencapai kesetimbangan pada waktu 150 menit dengan efisiensi penyerapan 18 %. Sedangkan untuk konsentrasi adsorbat 100 mg/L dan 300 mg/L kesetimbangan terjadi juga pada waktu 150 menit dengan efisiensi penyerapan masing-masing 25% dan 6,3 %.

Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cr(VI).

Gambar 4 menunjukkan bahwa Jumlah Cr(VI) teradsorpsi meningkat

dengan cepat sampai waktu 60 menit hingga mencapai titik kesetimbangan, pH 7. Penyerapan ion logam Cr(VI) sangat ditentukan dengan kepekatan dari larutan adsorbat, dimana pada konsentrasi awal 200 mg/L mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih besar (3.6 mg/g) dari konsentrasi awal 100 mg/L (2.5 mg/g). Peningkatan adsorpsi pada waktu awal terjadi dengan cepat dan kemudian secara bertahap menurun dan menjadi hampir konstan sebelum mencapai kesetimbangan, hal ini karena pada adsorpsi kimia terjadi penyerapan monolayer pada permukaan adsorben (Al-Othman et al. 2011).

Pengaruh pH terhadap efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI).

Gambar 5 terlihat efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI) oleh karbon aktif adalah lebih tinggi pada pH 2 – 4 dibandingkan dengan pH netral hingga basa. Efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI) yang lebih tinggi pada pH rendah akibat gaya tarik elektrostatis tinggi. Jumlah ion H^+ meningkat dengan menurunkan pH larutan, yang menetralkan muatan negatif dipermukaan adsorben dan dengan demikian meningkatkan laju difusi ion kromat ke dalam sebagian besar adsorben, karena pada pH asam hingga 4 adanya $HCrO_4^-$. Ion logam Cr(VI) yang teradsorpsi pada permukaan karbon aktif sebagian besar dalam bentuk ion $HCrO_4^-$. Penurunan adsorpsi dengan peningkatan pH karena peningkatan jumlah ion OH^- dalam jumlah besar yang menghambat difusi ion kromat (Al-Othman, dkk., 2011).

Kinetika adsorpsi

Gambar 6. grafik persamaan kinetika orde satu dengan konsentrasi larutan awal 200 mg/L, pH 7 didapat nilai korelasi (R^2) adalah sebesar 0.967, q_e sebesar 1.7258 dan K_1 sebesar 0.0161.

Gambar 7 grafik persamaan kinetika orde dua dengan konsentrasi larutan awal 200 mg/L, pH 7 didapat nilai korelasi (R^2) pada adalah sebesar 0.999, q_e sebesar 3.5714 dan K_2 sebesar 8.3291.

Data Tabel 1 berdasarkan persamaan adsorpsi orde satu dan persamaan adsorpsi orde dua menunjukkan bahwa nilai R^2 untuk adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh karbon aktif tempurung kemiri mengikuti model kinetika orde dua, karena kuatnya adsorpsi secara kimia (Chaudhuri dan Azizan 2012).

Isoterm adsorpsi

Isoterm adsorpsi digunakan untuk menentukan kapasitas maksimum dari adsorben dengan mengaplikasikan persamaan isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Model Isoterm Langmuir diasumsikan sebagai serapan molekul adsorpsi terjadi pada permukaan homogen oleh monolayer adsorpsi tanpa interaksi dengan adsorbat. Sedangkan model Isoterm Freundlich untuk adsorpsi permukaan yang heterogen.

Gambar 8 grafik isoterm Langmuir pada kapasitas penyerapan ion logam Cr(VI) dengan konsentrasi larutan 200 mg/L, pH 7 didapat nilai korelasi (R^2) adalah sebesar 0.996, q_m sebesar 0.5071 dan K_L sebesar 0.0071.

Gambar 9 grafik isoterm Freundlich pada kapasitas penyerapan ion

logam Cr(VI) dengan konsentrasi larutan 200 mg/L, pH 7 didapat nilai korelasi (R^2) adalah sebesar 0.998, n sebesar 0.18997 dan K_F sebesar 1.62×10^{12} .

Data Tabel 2 menunjukkan bahwa Isoterm adsorpsi keduanya isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich mempunyai nilai R^2 yang besar maka serapan molekul adsorpsi terjadi baik secara isoterm Langmuir maupun secara isoterm Freundlich.

KESIMPULAN

Waktu kesetimbangan yang diperoleh pada uji pendahuluan adalah pada waktu 150 menit dengan efisiensi penyerapan tertinggi mencapai 25 %. Peningkatan kapasitas adsorpsi pada waktu awal penyerapan dan kemudian secara bertahap mencapai kesetimbangan, disebabkan adanya adsorpsi kimia pada permukaan adsorben secara monolayer. Kapasitas penyerapan pada waktu kontak 150 menit dan konsentrasi awal adsorbat 100, 200 dan 300 mg/L berturut turut adalah sebesar 2.5 ; 3.6 dan 1.8 mg/g.

Kapasitas penyerapan ion logam Cr(VI) sangat dipengaruhi oleh pH dimana pada pH larutan yang rendah menyebabkan bertambahnya jumlah ion H^+ yang selanjutnya menetralkan muatan negatif di permukaan adsorben dan meningkatkan laju difusi ion kromat ke dalam sebagian besar adsorben. Pada pH 2-4 peranan $HCrO_4^-$ adalah sangat dominan.

Kinetika adsorpsi untuk adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh karbon aktif dari tempurung kemiri mengikuti model kinetika orde dua, karena kuatnya adsorpsi secara kimia antara karbon aktif dengan ion logam Cr(VI). Isoterm adsorpsi

keduanya mempunyai nilai R^2 yang besar maka serapan melekul adsorpsi terjadi baik secara isoterm Langmuir maupun secara isoterm Freundlich.

DAFTAR PUSTAKA

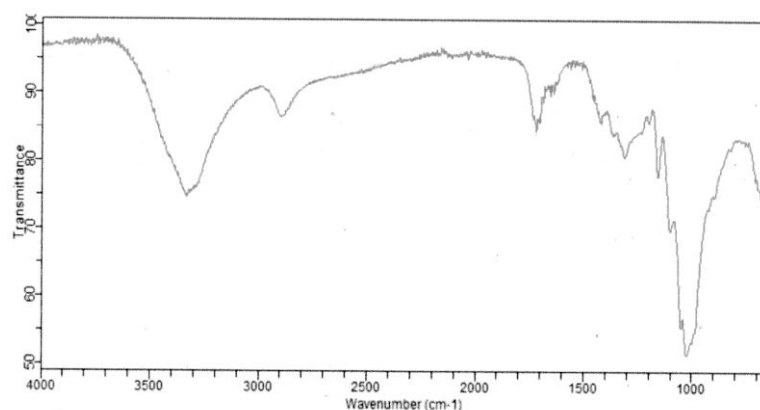
- Al-Othman, Z. A., R. Ali, and M. Naushad. 2012. *Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Medium by Activated Carbon Prepared from Peanut Shell : Adsorption Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies*. Chemical Engineering Journal, Elsevier. 238-247.
- Bukasa, D. A., H. S. J. Koleangan, dan A. D. Wuntu. 2012. *Adsorpsi Toluena pada Arang Aktif Tempurung Kemiri*. Jurnal Ilmiah Sains Vol. 12 No .2.
- Doke, K. M. and E. M. Khan. 2012. *Equilibrium, Kinetic and Diffusion Mechanism of Cr(VI) Adsorption onto Activated Carbon Derived from Wood Apple Shell*. Arabian Journal of Chemistry –Elsevier.
- Chaudhuri, M. and N. K. B. Azizan. 2012. *Adsorptive Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by an Agricultural Waste-Based Activated Carbon*. Water Air Soil pollut - Springer. 223. 1765-1771.
- Chowdhury, Z. Z. et al. 2013. *Preparation of Carbonaceous Adsorbents from Lignocellulosic Biomass and Their Use in Removal of Contaminants from Aqueous Solution*. Biomass carbon sorbents-BioResources. 8(4). 6523-6555.
- Dobrowolski, R. and M. Otto. 2010. *Study of Chromium (VI) Adsorption onto Modified Activated Carbons With Respect to Analytical Application, Adsorption* – Springer. 16: 279 – 286.
- Owlad, M., M. K. Aroua, W. A. W. Daud , and S. Baroutian. 2009. *Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review* .Waterair Soil Pollut – Springer. 200: 59-77.
- Muthukumaran, K. and S. Beulah. 2011. *Removal of Chromium (VI) from Wastewater using Chemically Activated Syzygium Nut Carbon by Batch Studies*, Science Direct – Elsevier. 266-280.

Tabel 1. Kinetika adsorpsi orde satu dan orde dua

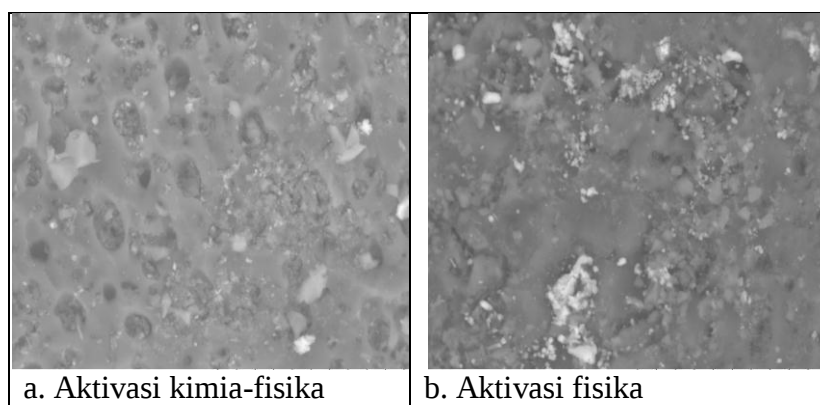
Co (mg/L)	Orde satu			Orde dua		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
100	2.3878	0.0184	0.951	2.9325	109.2182	0.963
200	1.7258	0.0161	0.967	3.5714	8.3291	0.999
300	1.5206	0.0230	0.955	1.8657	8.1101	0.999

Tabel 2 Isoterm Adsorpsi Langmuir dan Freundlich

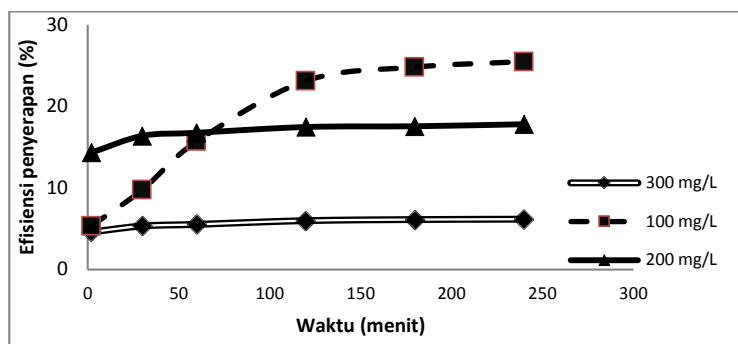
Co (mg/L)	Isoterm Langmuir			Isoterm Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
100	0.0157	0.3535	0.850	0.16472	6.31×10^{11}	0.951
200	0.5071	0.0071	0.996	0.18997	1.62×10^{12}	0.998
300	0.0853	0.0037	0.992	0.05652	3.98×10^{43}	0.997



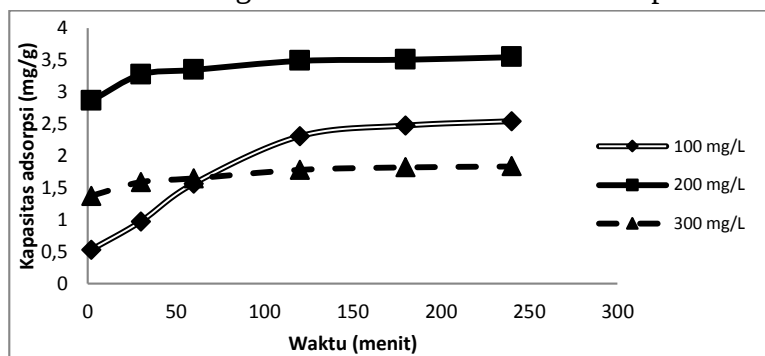
Gambar 1. Analisa FTIR dari adsorben karbon aktif dari tempurung kemiri



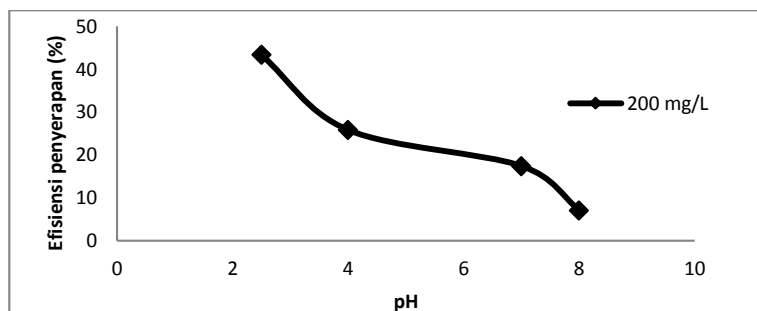
Gambar 2. Morfologi karbon aktif dari tempurung kemiri dengan menggunakan SEM (Pembesaran 3000 X)



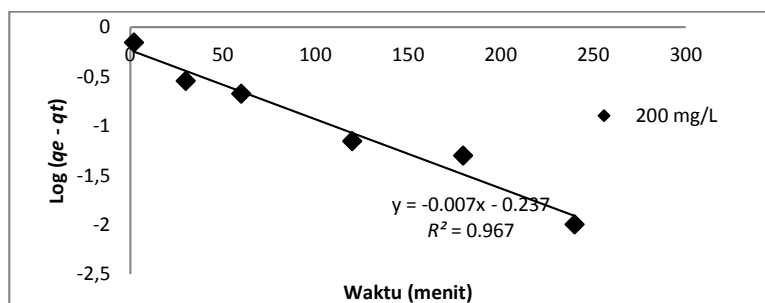
Gambar 3. Hubungan antara waktu kontak terhadap efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI)



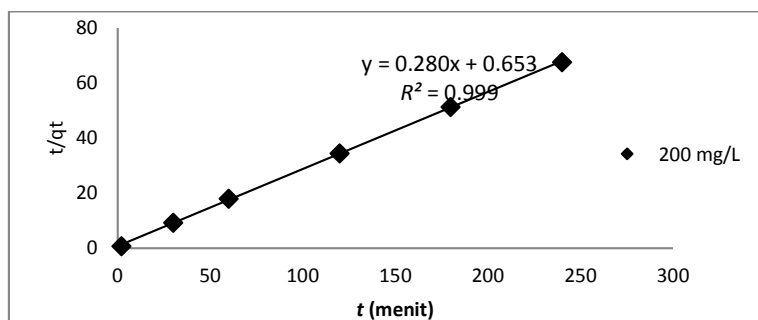
Gambar 4. Hubungan antara waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cr(VI)



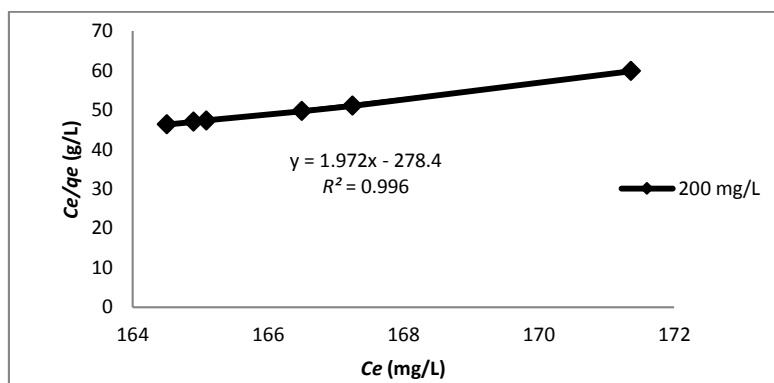
Gambar 5. Hubungan antara pH terhadap efisiensi penyerapan ion logam Cr(VI)



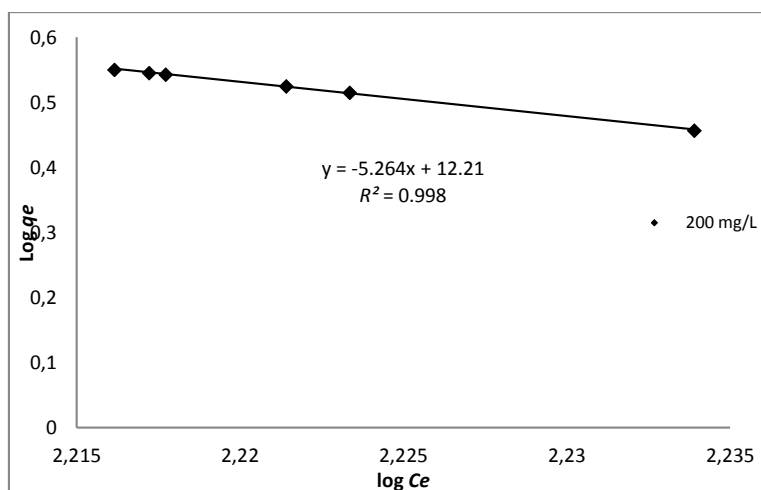
Gambar 6. Hubungan antara waktu kontak terhadap $\text{Log}(q_e - q_t)$



Gambar 7. Hubungan antara waktu kontak terhadap Log t/q_t



Gambar 8. Hubungan antara C_e terhadap C_e/q_e pada isotherm Langmuir



Gambar 9. Hubungan antara Log C_e terhadap Log q_e pada isotherm Freundlich