PENYISIHAN LOGAM CU (II) DARI LARUTAN DENGAN FLY ASH BATU BARA

Lita Darmayanti[a,b,1)], Suprihanto Notodarmodjo[b2)], Enri Damanhuri[b3)]
[a] Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10 Bandung 40132
[b]Universitas Riau
Kampus Bina Widya Simpang Baru, Pekanbaru Riau 28293
email[1)]: litadarmayanti@eng.unri.ac.id
email[2)]: suprihanto@yahoo.com
email[3)]: e_damanhuri@ftsl.itb.ac.id

ABSTRAK

Banyak polutan yang dilepaskan ke lingkungan dari berbagai operasi industri setiap harinya dan ini bisa dimanfaatkan secara kontinu untuk mencari adsorben baru. Salah satu limbah industri yang dihasilkan dalam jumlah banyak adalah fly ash yang merupakan limbah pembakaran batu bara. Fly ash merupakan bahan antropogenik yang kaya dengan alumina dan silika yang berpotensi untuk dijadikan adsorben logam berat. Penelitian adsorpsi untuk menyisihkan ion Cu (II) dilakukan secara batch dengan menggunakan fly ash yang didapat dari pembangkit listrik tenaga uap. Adsorpsi dipelajari sebagai fungsi pH larutan dan waktu kontak. Kinetika menunjukkan sorpsi mengikuti model pseudo second-order. Isoterm adsorpsi ion Cu (II) mengikuti persamaan Langmuir dengan baik. Kapasitas adsorpsi maksimum mencapai 10,9 mg ion Cu/g fly ash. Jumlah adsorben yang dibutuhkan untuk penyisihan maksimum ion Cu (II) adalah 10 g/L dengan efisiensi penyisihan 93,9%. Hasil penelitian menunjukkan fly ash dapat digunakan sebagai adsorben yang murah dan efektif untuk menyisihkan ion Cu (II) dalam larutan.

Kata kunci: adsorpsi; fly ash; ion Cu; isoterm; kinetika

PENDAHULUAN

Kemajuan dan peningkatan industri tidak hanya memberikan kemakmuran ekonomi tapi juga meningkatkan kompleksitas air buangan yang dihasilkan. Banyak industri menghasilkan limbah logam berat yang beraneka ragam. Logam berat dikategorikan sebagai pencemar lingkungan karena efek toksisitasnya terhadap manusia dan lingkungan. Beberapa logam berat yang banyak ditemukan di lingkungan dan mempunyai potensi untuk membahayakan manusia dan lingkungan adalah Cu. Pemerintah Indonesia melalui Peraturan Menteri Lingkungan Hidup nomor 5 tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah menetapkan baku mutu air limbah untuk berbagai macam kegiatan. Dari sekian banyak baku mutu air limbah yang diatur dalam peraturan tersebut logam Cu termasuk yang paling banyak ditetapkan baku mutu limbahnya seperti dari industri pelapisan logam dan galvanis, aki, elektronika, petrokimia hulu, rayon PET, soda kaustik, dan lain-lain.

Logam berat harus disisihkan terlebih dahulu sebelum dikembalikan ke lingkungan. Beberapa teknik penyisihan logam telah dikembangkan para ahli untuk mengatasinya seperti presipitasi kimia, koagulasi-flokulasi, elektrokimia, oksidasi dengan ozon atau hidrogen peroksida, filtrasi membran, ion exchange, degradasi fotokatalitik, dan adsorpsi. Adsorpsi merupakan teknik penyisihan logam berat yang banyak dikembangkan karena memiliki keunggulan seperti fleksibel dan sederhana, tidak sensitif terhadap polutan toksik, kebutuhan energi rendah, bisa menghasilkan efluen kualitas tinggi, serta biaya yang relatif murah (Ahmaruzzaman, 2011).

Sehubungan dengan biaya yang murah untuk adsorpsi bisa didapatkan terutama jika digunakan adsorben *low-cost* yang berasal dari bahan-bahan alam dan limbah. Banyak polutan yang dilepaskan ke lingkungan dari berbagai

operasi industri setiap harinya dan ini bisa dimanfaatkan secara kontinu untuk mencari adsorben baru salah satunya adala fly ash. Selain murah karena merupakan limbah, fly ash juga selalu tersedia dalam jumlah yang banyak selama pemakaian batu bara berlangsung. Beberapa studi melaporkan bahwa sejumlah signifikan logam berat dapat disisihkan dari larutan dengan adsorpsi menggunakan fly ash. Srivastava *et al* (2006) menunjukkan kelayakan penggunaan fly ash sebagai adsorben untuk penyisihan sendiri maupun secara simultan ion Cd (II) dan Ni (II) dari larutan. Untuk setiap logam tunggal dilakukan percobaan batch untuk mempelajari proses sorpsi, isotherm, dan kinetika untuk mengetahui kapasitas adsorpsi fly ash. Hsu *et al* (2008) menggunakan fly ash mentah dan fly ash yang dimodifikasi untuk menyisihkan Cu dari larutan. Ditemukan adsorpsinya bersifat endotermal dengan energi aktivasi 1,3-9,6 kJ/mol. Isothermnya mengikuti isotherm Langmuir dan Freundlich sedangkan kecepatan adsorpsi mengikuti kinetika *pseudo second-order*. Selain itu modifikasi yang dilakukan tidak meningkatkan kapasitas adsorpsi fly ash. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji potensi penggunaan fly ash yang merupakan limbah pembakaran batu bara pada sebuah pembangkit listrik tenaga uap untuk menyisihkan ion Cu (II) yang ada dalam larutan.

METODE PENELITIAN

Fly Ash

Fly ash yang digunakan pada penelitian ini diambil dari sebuah pembangkit listrik tenaga uap (PLTU) di Cilegon, Provinsi Banten. Fly ash langsung digunakan tanpa pengolahan terlebih dahulu. Untuk mengetahui komposisi kimianya ditentukan dengan XRF PANalytical Epsilon3. Nilai pH fly ash dengan mencampur 2 g fly ash dengan 100 mL air distilasi dan dicatat pH pada interval 1 jam selama 10 jam. Nilai *loss on ignition* (LOI) dengan membakar sampel - yang dikeringkan pada temperatur 105^0C di dalam oven dan disimpan dalam desikator - pada temperatur 600^0C selama 2 jam (Bayat, 2002). Analisis X-ray diffraction dilakukan dengan alat Bruker D8 Advance dengan menggunakan radiasi Cu K□ (30kV, dan 40 mA) yang diatur dengan 2θ dengan rentang 3^0 sampai 50^0. Investigasi scanning electron microscopy (SEM) dilakukan dengan alat JEOL JMT 300 yang dioperasikan pada 15kV.

Adsorbat

Larutan Cu didapat dengan melarutkan garam $CuSO_4.5H_2O$ (pa) Merck Co. Untuk mengatur pH larutan digunakan HNO_3 0,1M, NaOH 0,1M.

Proses Adsorpsi

Pengaruh pH

Sebagai langkah awal percobaan adsorpsi adalah dengan melihat pengaruh pH. Hal ini bertujuan untuk mencari kondisi optimum proses adsorpsi. Percobaan dilakukan dengan menggunakan 100 ml larutan 100 mg/l Cu diaduk dengan fly ash sebanyak 1 g selama 180 menit dengan kecepatan 250 rpm pada nilai pH yang berbeda-beda. Nilai pH diatur dengan menambah asam nitrat atau natrium hidroksida. Untuk setiap nilai pH konsentrasi kesetimbangan diukur dan persentase serapan dihitung.

Pengaruh waktu kontak

Sebanyak 100 ml larutan Cu 100 mg/l dicampur dengan 1 g fly ash pada pH 5 dan temperatur 25^0C diaduk untuk periode waktu yang berbeda (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit) dengan kecepatan 250 rpm. Persentase adsorpsi ditentukan untuk setiap waktu kontak.

Isoterm adsorpsi

Isoterm adsorpsi penyisihan Cu oleh fly ash dilakukan secara batch dengan prosedur 100 ml larutan dengan konsentrasi berkisar 25-175 mg/l ditambah fly ash 1 g pada temperatur 25, 45, dan 60^0C dishaker dengan kecepatan 250 rpm selama 30 menit. Larutan disentrifus untuk memisahkan fly ash kemudian konsentrasi Cu sebelum dan sesudah adsorpsi diukur dengan AAS. Berdasarkan hasil percobaan dua model isoterm (Langmuir dan Freundlich) digunakan untuk mengevaluasi isoterm adsorpsi.

Semua percobaan dilakukan secara duplo dan diambil nilai rata-ratanya. Percobaan ketiga dilakukan jika terdapat perbedaan hasil > 5%.

Uji presipitasi

Uji presipitasi dilakukan dengan merendam satu gram fly ash dalam 100 ml air distilasi kemudian disaring sehingga didapatkan lindi fly ash. Kemudian dimasukkan sejumlah Cu ke dalam lindi, setelah 60 menit presipitasi konsentrasi residu Cu dalam filtrat lindi diukur .

Perhitungan teoritis

1. Efisiensi penyisihan

Efisiensi adsorpsi dihitung dengan persamaan berikut:

$$Efisiensi(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Dimana C_0 adalah konsentrasi awal Cu (mg/l), C_{eq} adalah konsentrasi Cu setelah tercapai kesetimbangan (mg/l).

2. Penentuan kapasitas adsorpsi

Jumlah ion Cu yang diadsorpsi oleh fly ash dapat dihitung dengan persamaan berikut.

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (2)$$

Dimana q adalah jumlah ion metal yang diadsorps fly ash (mg metal/g fly ash).

3. Kinetika Adsorpsi

Untuk menentukan mekanisme yang mengontrol proses adsorpsi model kinetika *pseudo-first-order* dan *pseudo-second-order* digunakan untuk menguji data-data percobaan. Konstanta kecepatan reaksi ditentukan dari persamaan *pseudo-first-order* dari Lavergreen:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \quad (3)$$

Dimana k_1 (menit^{-1}) adalah konstanta kecepatan adsorpsi *pseudo-first-order*.

Jika kecepatan sorpsi adalah mekanisme orde dua maka persaman kinetika *pseudo-second-order* Ho dan McKay adalah:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Dimana k_2 adalah konstanta chemisorption *pseudo-second-order* (g/(mg.menit)).

4. Isotherm Langmuir

Isotherm Langmuir telah digunakan oleh banyak peneliti untuk mempelajari adsorpsi berbagai macam komponen. Isotherm Langmuir dihitung dengan persamaan berikut.

$$q = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Dimana K_L adalah konstanta kesetimbangan Langmuir yang berhubungan dengan panas adsorpsi, q_m adalah kapasitas adsorpsi monolayer maksimum. Selain isotherm, parameter lain yang bisa dihitung adalah faktor separasi Langmuir yang dihitung dengan Persamaan 6.

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (6)$$

Nilai R_L berada pada $0<R_L<1$ yang menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung baik. Nilai 0 menunjukkan reaksi yang irreversibel dan nilai > 1 *unfavorable*.

5. Isotherm Freundlich

Isotherm Freundlich adalah model empiris yang dapat digunakan untuk proses sorpsi yang non ideal yang mencakup permukaan adsorpsi yang heterogen dan situs aktif dengan energi yang berbeda-beda. Isotherm ini dapat dihitung dengan persamaan berikut.

$$q = K_F C^{1/n} \quad (7)$$

Dimana C adalah kosentrasi kesetimbangan, K_F adalah kapasitas adsorpsi saat konsentrasi kesetimbangan = 1 dan n menunjukkan tingkat depedensi adsorpsi pada konsentrasi kesetimbangan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Fly Ash

Komposisi Kimia

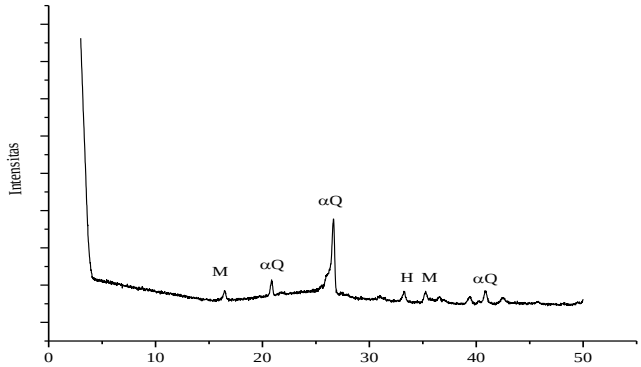
Komponen utama yang terdapat dalam fly ash adalah silika, alumina, fero oksida, kalsium oksida, sulfur oksida, dan karbon yang diukur dengan nilai *loss of ignition* (LOI). Komposisi kimia fly ash akan berbeda-beda tergantung pada jenis batu bara dan kondisi pembakarannya. Komposisi kimia fly ash yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1. Dari tabel dapat dilihat komponen SiO_2, Al_2O_3, dan Fe_2O_3 jumlahnya lebih dari 70 % dan SO_3 kurang dari 5% sehingga termasuk pada fly ash kelas F menurut klasifikasi ASTM C618.

Tabel 1 Komposisi Kimia Fly Ash

Oksida	Kompoisi, % massa
SiO_2	52,49
Al_2O_3	27,82
Na_2O	0
MgO	4,56
CaO	6,35
SO_3	1,40
Fe_2O_3	4,97
Lain-lain	2,41
pH	10,9

Karakterisasi XRD

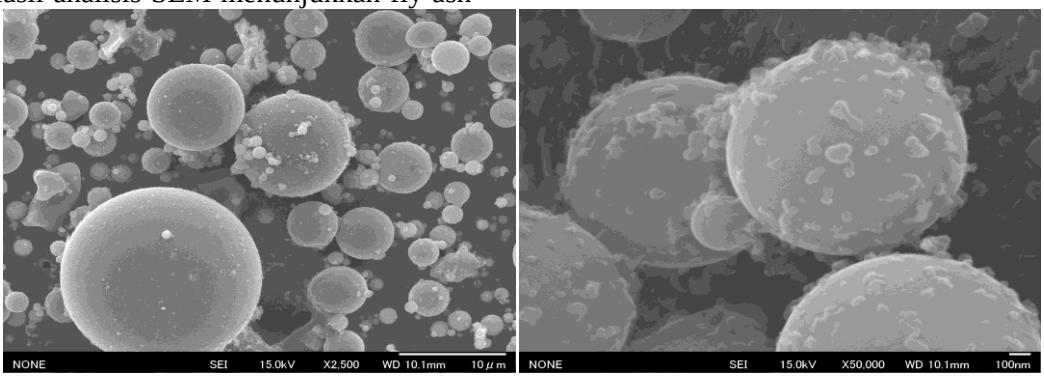
Pola XRD fly ash dapat dilihat pada Gambar 1. Fly ash terdiri dari quartz sebagai mineral utama dan beberapa mineral lain seperti hematite dan mullite dalam jumlah yang tidak signifikan. Sebagian besar kandungan fly ash adalah amorf. Dari hasil analisis dimana komponen utama fly ash adalah SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, dan kandungan CaO < 10% kemungkinan batu bara asal adalah dari kelompok bituminous. Komponen amorf merupakan bagian penting yang menentukan reaktivitas fly ash dan fly ash dengan bagian amorf yang lebih tinggi menunjukkan reaktivitas yang tinggi (Lecomte *et al*., 2006).



Gambar 1 Pola XRD fly ash (αQ – quatrz, H – hematite, M – mullite)

Morfologi Fly Ash

Morfologi partikel fly ash sangat ditentukan oleh temperatur pembakaran dan kecepatan pendinginannya (Blisset and Rowson, 2012). Hasil analisis SEM menunjukkan fly ash biasanya berbentuk solid speris, hollow speris *(cenosphere)*, dan karbon terbakar yang tidak beraturan. Hasil SEM fly ash dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2 *Scanning Electron Micrograph* fly ash

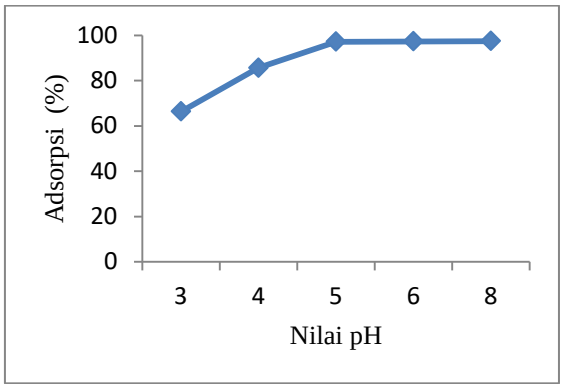
Dari gambar dapat dilihat fly ash menunjukkan partikel speris yang halus (*cenosphere*) dengan ukuran bervariasi dari 1-10 μm. Partikel-partikel speris tersebut terdiri dari silika oksida, alumina oksida, dan magnesium oksida. Partikel dapat menempel satu sama lain tapi tidak membentuk aglomerat. Di samping berbentuk speris ada sebagian partikel yang mempunyai ukuran dan bentuk tidak beraturan yang berarti dapat menunjukkan keadaan fisik silika yang berbeda.

Faktor-faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Pengaruh pH

Penyisihan ion logam dengan adsorpsi sangat tergantung pada pH larutan karena tidak hanya dapat mempengaruhi muatan permukaan adsorben, kelarutan ion logam tapi juga bentuk ion yang ada (spesiasi adsorbat) dalam larutan tersebut (Panday *et al.*, 1985). Pengaruh nilai pH terhadap persentase adsorpsi dapat dilihat pada

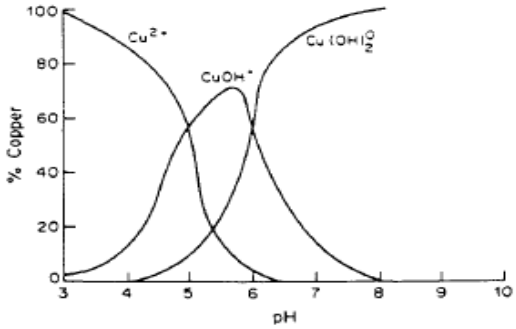
Gambar 3. Hasil yang didapat menunjukkan efisiensi adsorpsi meningkat dari 66-97 % dengan kapasitas adsorpsi 6,7- 9,8 mg Cu/g adsorben.



Gambar 3 Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion Cu (100 mg/l, 25^0C, dosis = 1 g, dan waktu kontak 180 menit)

Dari gambar terlihat jelas bahwa adsorpsi meningkat dengan adanya peningkatan pH. Dengan meningkatnya pH larutan, penyisihan meningkat sampai 97%. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam pada interface solid-larutan tidak hanya ditentukan oleh konsentrasi ion bebas tapi oleh adsorbat yang lebih kuat seperti hidrokso dan spesies logam lainnya (Gambar 4), mengikuti reaksi:

$$M_{aq}^{Z+} + nH_2O \Leftrightarrow M(OH)_n^{(Z-n)} + nH^+ \quad (8)$$



Gambar 4 Spesiasi Cu^{2+} sebagai fungsi pH (Panday *et al.*, 1985)

Pada pH 3-4 adsorpsi ion Cu relatif kecil. Hal ini disebabkan pada kondisi asam gugus fungsi yang ada pada adsorben terprotonasi sehingga terjadi pengikatan ion H^+ dan ion H_3O^+. Sementara itu ion logam dalam larutan terlebih dahulu mengalami hidrolisis sebelum terjadi adsorpsi menghasilkan proton sesuai persamaan reaksi 8. Pada kondisi asam persamaan tersebut bergeser ke kiri sehingga jumlah kompleks hidrokso lebih sedikit daripada kation logam Cu^{2+}. Dalam kondisi asam permukaan adsorben juga bermuatan positif sehingga terjadi tolak menolak antara permukaan adsorben dengan ion logam.

Pada pH 5-6 kondisi mulai terbalik dimana konsentrasi Cu^{2+} menurun dan $CuOH^+$ meningkat. Pada pH 6 $CuOH^+$ mencapai konsentrasi maksimum dan Cu^{2+} hampir mencapai nol. Kompleks hidrokso lebih mudah teradsorpsi daripada kation Cu^{2+}. Selain itu permukaan adsorben akan bermuatan negatif dengan melepaskan elektron sehingga melalui gaya elektrostatik terjadi tarik menarik antara adsorbat dan adsorben. Hal ini menyebabkan peningkatan adsorpsi. Selain itu pada pH di atas 6 terjadi peningkatan konsentrasi $Cu(OH)_2$ yang tidak terlarut sehingga proses yang dominan terjadi adalah presipitasi. Grup oksida SiO_2, Al_2O_3, dan Fe_2O_3 yang ada pada permukaan fly ash dan pH larutan sangat mempengaruhi adsorpsi ion logam dalam larutan. Permukaan silika (SiO_2) menunjukkan afinitas yang cukup kuat terhadap ion logam. Ion pusat silikat (Si^{4+}) mempunyai afinitas yang sangat kuat terhadap elektron sehingga atom oksigen yang terikat pada ion silikon basisitas yang rendah sehingga membuat permukaan silika bertindak sebagai asam lemah. Atom oksigen pada permukaan silika bebas bereaksi dengan air membentuk permukaan grup silanol (SiOH). Asiditas grup silanol menentukan hubungan muatan permukaan silika dengan pH, pada pH rendah akan menghasilkan muatan permukaan silika positif dan pada pH tinggi memberikan muatan permukaan silika negatif. Material solid lain seperti alumina dan feri oksida juga menunjukkan fenomena yang sama, pengembangan muatan positif negatif tergantung pada pH.

Kemampuan sorpsi fly ash juga dipengaruhi oleh kandungan karbonnya (Lin and Chang, 2001). Hal ini didukung dengan hasil uji presipitasi yang dilakukan. Hasil uji presipitasi yang dilakukan dapat dilihat pada Tabel 2.

Hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa presipitasi memberikan kontribusi yang besar terhadap penyisihan Cu. Hal yang hampir sama didapatkan Lin dan Chang (2001) yang mempelajari pengaruh kandungan karbon dalam fly ash terhadap adsorpsi ion Cu. Hasil yang didapatkan kandungan karbon merupakan

parameter yang signifikan mempengaruhi adsorpsi Cu dimana makin kecil kandungan karbon akan menghasilkan kontribusi presipitasi yang makin besar.

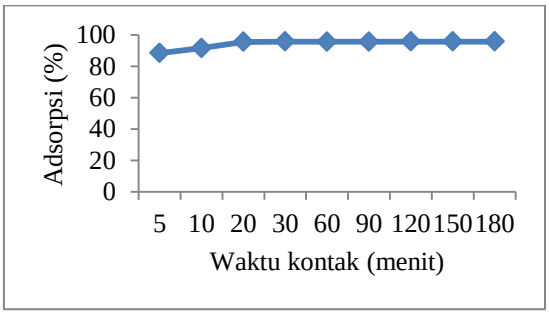
Tabel 2 Penyisihan Cu dengan adsorpsi dan presipitasi

	Cu yang disisihkan (mg/l)
Adsorpsi tanpa kontrol pH	97,39[a]
Presipitasi dalam lindi (pH	72,45[b] (12,1)
awal lindi fly ash)	74,4*
Kontribusi presipitasi*	

Ketika kandungan karbon fly ash 21,2% nilai presipitasinya 46% dan ketika kandungan karbon 16,3% presipitasi memberikan kontribusi sebesar 60. Kontribusi presipitasi mencapai 70% saat kandungan karbon fly ash 11,8% dan 82% ketika kandungan karbon fly ash 0,03%. Dari hasil penelitian dapat dinyatakan kandungan karbon yang semakin sedikit menyebabkan fly ash semakin basa dan memberikan kontribusi presipitasi yang makin besar dalam proses penyisihan logam Cu. Fly ash yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai kandungan karbon yang dinyatakan dalam LOI sebesar 1,19% dengan pH 10,9.

Pengaruh Waktu Kontak

Hubungan waktu kontak dengan adsorpsi Cu diukur pada rentang waktu 5-180 menit dengan konsentrasi Cu 100 mg/l, dosis adsorben 1 g/100 ml larutan, temperatur ruang, dan pH 5. Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5 Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi Cu

Dari grafik dapat dilihat bahwa adsorpsi ion Cu meningkat dengan peningkatan waktu kontak dan mencapai maksimum pada 30 menit. Setelah itu penyisihan menjadi relatif konstan. Hal ini bisa dijelaskan sebagai berikut, pada tahap awal terdapat sejumlah besar site kosong pada permukaan adsorben untuk mengadsorpsi ion logam. Setelah adsorpsi beberapa lama akan menjadi lebih sulit bagi ion logam untuk menempati site kosong yang tersedia pada permukaan adsorben disebabkan gaya tolak antara molekul terlarut pada adsorben dengan yang ada di dalam larutan.

Waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan pada penelitian ini lebih cepat dibandingkan yang didapat oleh Mohan *et al.* (2009), yang menggunakan fly ash untuk menyisihkan Cu dari lindi sampah, yaitu 120 menit dan Bayat (2002) yang menggunakan fly ash untuk menyisihkan Cu dari larutan. Begitu juga dengan hasil yang didapatkan Oliveira *et al.* (2008) yang menggunakan sekam kopi untuk menyisihkan ion Cu mendapatkan waktu kesetimbangan pada 24 jam. Hasil yang hampir sama didapatkan Soco *et al.* (2013) dimana waktu kesetimbangan adsorpsi ion Cu oleh fly ash didapat pada menit ke 60 dan hasil yang didapatkan Lingamdinne *et al.* (2015) yang mendapatkan kesetimbangan adsorpsi ion Cu oleh biomassa *Lonicera japonica* pada menit ke 60.

Kinetika Adsorpsi

Proses adsorpsi dapat dikontrol oleh beberapa mekanisme yang berbeda seperti transfer massa, reaksi kimia, dan difusi intrapartikel. Untuk menjelaskan proses adsorpsi beberapa model kinetika adsorpsi digunakan untuk mengevaluasi data percobaan. Untuk itu digunakan model kinetika pseudo orde satu Lagergren dan pseudo orde dua Ho and Mc Kay. Hasil perhitugan kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan, qe dan koefisien korelasinya dapat dilihat pada Tabel 3.

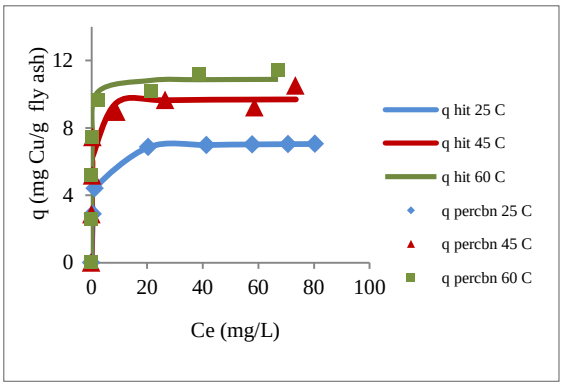
Tabel 3. Konstanta kecepatan model kinetika adsorpsi ion Cu

Konsentrasi awal (mg/L)	qe percobaan (mg/g)	Pseudo orde 1			Pseudo orde 2		
		qe (mg/g)	k_1 (mnt^{-1})	R^2	qe (mg/g)	k_2 (g/mg/mnt)	R^2
50	4,01	0,001	0,12	0,249	4,01	1,09	0,999
100	9,74	0,08	0,12	0,714	9,77	0,38	0,999
150	10,27	5,69	0,05	0,988	10,75	0,02	0,999

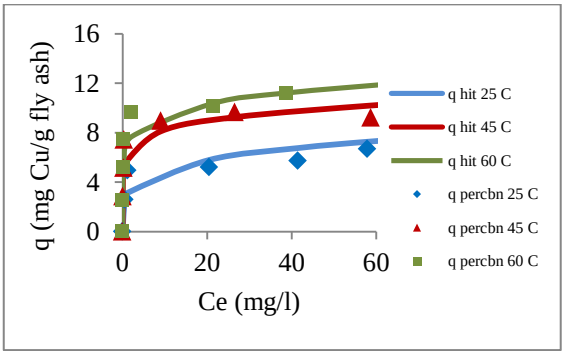
Dari tabel dapat dilihat koefisien korelasi untuk pseudo orde satu tidak terlalu bagus jika dibandingkan dengan pseudo orde dua. Oleh karena itu adsorpsi ion Cu oleh fly ash bukanlah reaksi yang mengikuti kinetika pseudo orde satu Lagergren. Hal ini terbukti dari perhitungan koefisien korelasi untuk persamaan pseudo orde dua lebih tinggi dan nilai qe percobaan mendekati hasil perhitungan secara teori. Hal ini berarti adsorpsi yang terjadi mengikuti persamaan pseudo orde dua berdasarkan asumsi bahwa tingkat pembatas kecepatan *(rate-limiting step)* kemungkinan adalah sorpsi kimia, yang meliputi gaya valensi melalui pembagian atau pertukaran elektron antara sorben dan sorbat, serta korelasi data yang lebih baik (Ho dan Mc Kay, 1999).

Isotherm Adsorpsi

Dua persamaan isotherm utama yaitu Langmuir dan Freundlich digunakan untuk mengevaluasi data percobaan. Model isotherm digunakan untuk menginterpretasi hubungan antara data percobaan dengan data teoritis dan untuk memprediksi proses adsorpsi yang terjadi. Persamaan isotherm Langmuir dan Freundlich merupakan persamaan non linier yang biasanya dirubah terlebih dahulu ke dalam bentuk linier kemudian dilakukan fitting dan dihitung koefisien korelasinya. Dalam penelitian ini fitting kedua model isotherm dilakukan dengan metode least square dengan menggunakan solver yang ada pada program worksheet excel. Hasil fitting model isotherm hasil percobaan ditampilkan pada Gambar 5 dan 6 serta rekapitulasinya pada Tabel 4. Isotherm diteliti pada konsentrasi awal yang berkisar dari 25-175 mg/l dan temperatur 25, 45, dan 60^0C. Dari hasil fitting dapat dilihat isotherm Langmuir memberikan hasil yang lebih bagus daripada isotherm Freundlich karena mempunyai nilai error yang lebih kecil.



Gambar IV.19 Isotherm Langmuir ion Cu



Gambar 6 Isotherm Freundlich ion Cu

Tabel 4 Kapasitas adsorpsi maksimum dan konstanta isotherm

Temperatur (^{0}C)	Model Langmuir			Model Freundlich	
	Qmaks (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	K_F ($mg/g(l/mg)^{1/n}$)	1/n
25	7,12	1,31	0,011	154,29	0,218
45	9,71	4,94	0,003	3082953	0,122
60	10,91	5,83	0,002	2454622	0,132

Selain hasil fitting yang bagus, hal ini juga diperkuat dengan faktor separasi isotherm Langmuir tanpa dimensi. Dari hasil fitting dengan isotherm Langmuir didapatkan nilai kapasitas adsorpsi maksimum 7,12; 9,71, dan 10,91 mg/g untuk temperatur 25, 45, dan 60^0C. Kapasitas adsorpsi maksimum naik seiring dengan naiknya temperatur adsorpsi. Parameter K_L bisa dihubungkan dengan afinitas situs pengikat dimana nilai yang besar menunjukkan afinitas yang besar terhadap ion logam (Chen *et al.*, 2012). Nilai K_L cukup besar yaitu 1,31-5,83 l/mg yang berarti situs pengikat yang ada pada fly ash mempunyai afinitas yang besar terhadap ion Cu.

Dari hasil perhitungan dapat dilihat bahwa fly ash yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai kapasitas adsorpsi yang besar jika dibandingkan dengan nilai kapasitas adsorpsi maksimum pada percobaan lain. Perbandingan nilai kapasitas maksimum adsorpsi dengan percobaan lain yang sejenis harus dilakukan dengan hati-hati karena kondisi percobaan yang dilakukan berbeda-beda. Perbandingan hasil secara umum yang didapat dari penelitian yang menggunakan fly ash sebagai adsorben ion logam Cu dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5 Perbandingan nilai kapasitas adsorpsi Cu oleh fly ash

Adsorben	Kapasitas adsorpsi (mg/g)	Temperatur (^{0}C)	Referensi
Fly ash	1,39	30	Panday *et al.*, 1985
Fly ash+wollastonite	1,18	30	Panday *et al.*, 1985
Fly ash	1,7-8,1	-	Ayala *et al.*, 1998
Fly ash (I)	0,34-1,35	20	Bayat, 2002
Fly ash (II)	0,09-1,25	20	Bayat, 2002
Fly ash	7,5	-	Ricou *et al.*, 1998
Fly ash	0,63-0,81	25	Lin and Chang, 2001
Fly ash	5,1	25	Allinor, 2007
Fly ash	2,9-4,9	30	Ricou *et al.*, 2001
Fly ash	7	-	Gupta and Ali, 2000
Fly ash	7,12-10,91	25, 45, 60	Penelitian ini

SIMPULAN

Penelitian ini menggunakan fly ash mentah yang didapatkan dari sisa pembakaran batu bara para pembangkit listrik tenaga uap sebagai adsorben untuk menyisihkan logam Cu dari larutan. Fly ash termasuk kelas F menurut ASTM C618. Proses adsorpsi yang terjadi sangat dipengaruhi oleh pH larutan dan proses presipitasi memberi kontribusi yang cukup besar dalam penyisihan logam Cu. Proses adsorpsi mengikuti model kinetika pseudo orde dua yang menunjukkan kemungkinan proses yang terjadi adalah chemisorpsi. Hasil percobaan dapat difitting dengan isotherm Langmuir dengan sangat baik yang berarti proses adsorpsi bersifat monolayer. Kapasitas maksimum fly ash pada penelitian ini lebih besar dibandingkan penelitian sejenis. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa fly ash dapat digunakan sebagai adsorben yang murah dan efektif untuk menyisihkan logam Cu dalam larutan. Fly ash sisa proses adsorpsi dapat dibuang ke landfil bersama dengan limbah B3 lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmaruzzaman, M., 2011, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Colloid and Interface Science*, 166, 36–59.

Alinnor, I.J., 2007, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash, *Fuel*, 86: 853–857.

Ayala, J., Blanco, F., Garcia, P., Rodriguez, P., and Sancho, J., 1998, Astuarian fly ash as a heavy metals removal material, *Fuel*, 77 (11), 1147-1154.

Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials, B95*, 251–273.

Blissett, R.S. and Rowson, N.A., 2012, A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*, 97, 1–23.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., and Hay, A.G.,

2011, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresource Technology*, 102, 8877–8884.

Gupta, V.K and Ali, I., 2000, Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater, *Separation and Purification Technology*, 18, 131–140

Ho, Y.S and McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

Hsu, T.C., Yu, C.C., and Yeh, C.M., 2008, Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes, *Fuel*, 87, 1355–1359.

Lecomte, I., Henrist, C., Liegeois, M., Maseri, F., Rulmont, A., and Cloots, R., 2006, (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3789–3797.

Lin, C.J. and Chang, J.E., 2001, Effect of fly ash characteristics on the removal of Cu (II) from aqueous solution, *Chemosphere*, 44, 1185-1192.

Lingamdinne, L.P., Yang, J.K., Chang, Y.Y., and Koduru, J.R., 2015, Low-cost magnetized Lonicera japonica flower biomass for the sorption removal of heavy metals, *Hydrometallurgy*, xxx, xxx–xxx.

Mohan, S. and Gandhimathi, R., 2009, Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 351–359.

Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., and Rocha, S.D., 2008, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073–1081.

Panday, K.K., Prasad, G., and Singh, V.N., 1985, Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Research*, 19 (7), 869-873.

Ricou, P., Lecuyer, I and Le Cloirec, P., 1998, Influence of pH on removal heavy metallic cations by fly ash in aqueous solution, *Environmental Technology*, 19, 1005-1016.

Ricou-Hoeffer, P., Lecuyer, I and Le Cloirec, P., 2001, Experimental design methodology applied to adsorpstion of metallic ions onto fly ash, *Water Research*, 35 (4), 965-976.

Socˇo, E. and Kalembkiewicz, J., 2013, Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 581–588.

Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M., 2006, Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash, *Chemical Engineering Journal*, 117, 79–91.