



Karakterisasi dan Uji Efektivitas *Allophane-Like* untuk Adsorpsi Ion Logam Tembaga (Cu)

Pranoto Pranoto*, Tri Martini, Deta Agustin Rachmawati

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami 36 A, Kentingan Surakarta 57126 telp. (0271) 663375

*Corresponding author

E-mail: pakpranotomipa@staff.uns.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.14.2.18538.202-218

Received 07 February 2018, Accepted 23 March 2018, Published Online 03 September 2018

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian karakterisasi dan uji efektivitas *allophane-like* untuk adsorpsi ion logam tembaga (Cu). *Allophane-like* dibuat dengan mencampurkan larutan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) dan *Aluminum Nitrate Nonahydrate* $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ dengan perbandingan 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5. Proses pencampuran dilakukan penambahan NaOH secara bertahap dan dilakukan pengadukan serta pemanasan. Penambahan NaOH dilakukan dengan membuat perbandingan NaOH dan Campuran TEOS dan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 3:1. pH campuran larutan yang diperoleh diukur dan pH larutan dibuat menjadi asam (pH 3-4). *Allophane-like* dikarakterisasi dengan spektroskopi infra merah (FTIR), XRD, keasaman, dan luas permukaan. Uji adsorpsi terhadap ion logam tembaga (Cu) dilakukan pada variasi perbandingan TEOS dan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5, pH larutan tembaga (Cu) 3-7 serta waktu kontak 30-120 menit dengan sistem *batch*. Hasil penelitian diketahui bahwa *allophane-like* memiliki gugus fungsi yang sama dengan *allophane-alam* yang ditunjukkan dengan data FTIR yaitu memiliki puncak yang sama pada 3431-3252; 1631; 1071; 785; dan 562-457 cm^{-1} . Hasil analisa XRD, keasaman dan luas permukaan menunjukkan karakteristik yang berbeda. Kondisi adsorpsi ion logam tembaga (Cu) terjadi pada variasi perbandingan TEOS dan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 1,5, pH 6, waktu kontak 120 menit, persentase penyerapan 41,79% dan kapasitas adsorpsi 0,97865 mg/g.

Kata kunci : adsorpsi, *allophane-like*, ion logam tembaga (Cu).

ABSTRACT

Characterization and Effectivity of Allophane-Like in the Adsorption of Metal Ion of Copper (Cu). The characterization and effectivity testing of *allophane-like* for adsorption copper (Cu) metal ion has been studied. *Allophane-like* was prepared by mixing a solution of *Tetraethylorthosilicate* (TEOS) and *Aluminum Nitrate nonahydrate* $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ using ratio of 0.5; 0.75; 1; 1.25 and 1.5. The mixing process was done gradually adding NaOH and stirring and heating. The addition of NaOH was done by making a comparison between NaOH and mixture of TEOS dan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 3:1. The pH of the mixture solution was measured and made acidic solution (pH 3-4). *Allophane-like* was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), XRD, acidity, and surface area. The adsorption evaluation of copper (Cu) metal ion was done on the variation of the composition of TEOS dan $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 0.5; 0.75; 1; 1.25 and 1.5, the pH of a solution of copper (Cu) 3-7 and contact time of 30-120 minutes in batch system. The results revealed that the *allophane-like* has the same functional group with nature *allophane* indicated by the FTIR data that has the same peak at 3431-3252; 1631; 1071; 785; and 562-457 cm^{-1} . XRD analysis results, acidity and surface area showed different characteristics. The best conditions adsorption of copper (Cu) metal ion

occured at the composition of TEOS dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1.5, pH 6, the contact time of 120 minutes, the absorption percentage of 41.79% and adsorption capacity of 0.97865 mg/g.

Keywords: adsorption, allophane-like, copper (Cu) metal ion.

PENDAHULUAN

Alofan merupakan salah satu kandungan mineral di dalam tanah liat yang bersifat *amorf* dan menjadi bahan yang menjanjikan secara alami tersedia di dalam tanah vulkanik. Alofan merupakan sumber daya alam yang sangat melimpah keberadaanya di alam dan dapat ditemukan dalam kandungan vulkanik. Wada *and* Aomine (1973) mengemukakan bahwa tanah vulkanik dapat mencapai kematangan untuk dapat digunakan dalam rentang waktu 5.000 tahun. Tanah vulkanik dapat mencapai kematangan untuk dapat digunakan dalam rentang waktu 500 sampai 1.500 tahun, tergantung faktor-faktor pembentuk tanahnya seperti tipe abu vulkanik. Tipe abu vulkanik yang berbeda-beda dapat mempengaruhi kadar kandungan alofan didalam tanah vulkanik, sehingga menyebabkan kadar alofan menjadi tidak stabil. Kadar alofan pada tanah vulkanik yang tidak stabil memiliki kadar alofan yang jauh lebih rendah dari batas atas yaitu 35-40%. Secara alami alofan murni memiliki komposisi dan kandungan sifat yang tetap, tetapi dalam hal ini alofan alam tidak tersedia secara komersial. Alofan alam memiliki komposisi variabel rasio Al/Si yang berbeda-beda tergantung adanya perbedaan lingkungan, dan rasio Al/Si yang biasanya ditemukan adalah 0,2-1,7 (Pelletier *et al.*, 2005). Rasio Al/Si dari alofan alam berubah dengan berubahnya geografis lokasi. Selain perbedaan rasio Al/Si yang berbeda-beda, alofan alam biasanya mengandung banyak pengotor yang tidak diinginkan seperti partikel pasir, debu, dan ukuran partikel tanah liat yang sulit untuk dipisahkan.

Berdasarkan uraian diatas, diperlukan inovasi pembuatan alofan sintetis ataupun *allophane-like* yang diharapkan memiliki waktu pembentukan yang lebih singkat dan memilikluas permukaan serta ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan alofan alam. Menurut Pelletier *et al.* (2005), alofan sintetis dapat dibuat dengan mencampurkan larutan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) dan *Aluminum Nitrate Nonahydrate* [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dengan menggunakan rasio Al/Si 0,5 -2,0. Semakin besar rasio mol Al/Si yang digunakan maka luas permukaan dan ukuran pori *allophane-like* yang dihasilkan semakin besar. Kapasitas adsorpsi akan lebih optimum pada rasio Al/Si yang lebih besar (Ohashi *et al.*, 2002).

Alofan memiliki kemampuan untuk menyerap logam-logam berat. Menurut Gutafsson *and* Karlton (1998) telah memanfaatkan alofan sebagai adsorben dalam menyerap Arsen, Sianida, Posfat, Tembaga dan Kadmium. Logam berat menjadi berbahaya karena tidak dapat didegradasi oleh tubuh, memiliki sifat toksisitas (racun) bagi makhluk hidup walaupun pada konsentrasi rendah dan dapat terakumulasi pada pada jangka waktu tertentu. Logam berat seperti tembaga merupakan contoh kontaminan yang memiliki potensi merusak sistem fisiologi manusia dan sistem biologis lainnya jika melewati tingkat toleransi. Logam tembaga (Cu) banyak dihasilkan antara lain oleh industri pelapisan logam (*plating*), pencampuran logam (*alloy*), baja, pewarna, kabel listrik, insektisida, jaringan pipa, dan cat. Oleh karena itu pemerintah menetapkan baku mutu limbah cair industri kelas 1 kandungan logam tembaga (Cu) kurang dari 2 mg/L dan untuk industri *plating* di bawah 0,6 mg/L. Keberadaan ion tembaga (Cu) dalam limbah industri biasanya disertai dengan ion logam berat lainnya. Dalam limbah industri *plating*, ion tembaga (Cu) merupakan logam berat dengan konsentrasi terbesar kelima setelah logam Fe, Cr, Sn, dan Zn kemudian diikuti oleh ion logam dengan konsentrasi yang lebih kecil, yaitu Ni, Mn, Pb, Cd, dan Ag.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan *allophane-like* yang digunakan sebagai adsorben terhadap ion logam tembaga (Cu) dan akan dipelajari karakteristik *allophane-like* serta efektivitasnya dalam mengadsorpsi ion logam tembaga (Cu).

METODE

Bahan yang digunakan adalah *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS, 99%) (Merck), *Aluminum Nitrate Nonahydrate* [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%], Akuades, HNO_3 pekat (Merck), CH_3COOH (Merck), CH_3COONa (Merck), NaOH 0,1 N (Merck), larutan referensi ion logam tembaga (Cu) 1000 ppm (Merck), kertas saring (Whatman 42, Whatman 40), NH_3 (Merck). Peralatan yang digunakan adalah *furnace*, *hot plate*, lumpang dan mortal, tang penjepit, statif dan klem, desikator, *magnetic stirrer*, buret basa, pengaduk mekanik, oven, pH meter, seperangkat alat gelas, seperangkat alat *X-Ray Diffraction* (XRD) Shimadzu type 600, Seperangkat alat *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) Shimadzu type FT-IR-8201 PC, *Scanning Electron Microscope* (SEM) FEI type Inspect S50, *Surface Area Analyzer* (SAA) Quantachrome type NOVA 1200, *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) Shimadzu type AA-6650 F, Neraca analitik listrik Mettler PB 3000 Type E-182 A, *Shaker* Ogawa Seiki type OSK 6445.

Pembuatan *Allophane-like*

Larutan *Tetraethyl Orthosilicate* (TEOS) dan larutan *Aluminum Nitrate Nonahydrate* $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ dicampurkan pada suhu ruang untuk mendapatkan rasio volume Al/Si masing-masing 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5, dengan menggunakan perbandingan volume menurut Pelletier *et al.* (2005), dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi campuran untuk membuat *allophane-like*.

Rasio Volume Al/Si	Rasio Mol Al/Si	<i>Tetraethyl Orthosilicate</i> (TEOS)	Aluminum Nitrate Nonahydrate $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$
0,5	0,006	100,00 mL	50 mL
0,75	0,009	66,67 mL	50 mL
1	0,012	50,00 mL	50 mL
1,25	0,015	40,00 mL	50 mL
1,5	0,018	33,33 mL	50 mL

NaOH 0,1 N sebanyak 150 mL ditambahkan selama 3 jam (@50 mL per jam) dan dilakukan pengadukan pada campuran. Penambahan NaOH dilakukan dengan membuat perbandingan (OH/Al) rasio 3. Campuran larutan yang diperoleh diukur pH larutan dan dibuat pH larutan menjadi asam (pH 3-4) dengan penambahan larutan buffer. Hal ini dilakukan agar terbentuk suatu campuran padatan yang stabil (Pelletier *et al.*, 2005). Campuran didiamkan selama 24 jam agar terbentuk suatu koloid, dan kemudian dilakukan penghilangan pelarut dengan dilakukan pemanasan menggunakan oven selama 7 hari dengan suhu 100°C. Padatan kemudian dilakukan kalsinasi selama 3 jam dengan suhu 400°C. *Allophane-like* kering kemudian dilakukan analisis menggunakan FTIR, XRD, SAA, SEM, dan keasaman total menggunakan metode gravimetri.

Uji Efektivitas *Allophane-like*

Sebanyak 0,01 gram *allophane-like* ditambahkan 10 mL larutan model tembaga (Cu) 2 ppm dengan variasi kondisi pH larutan adalah 3, 4, 5, 6, dan 7 dengan penambahan larutan buffer. Kemudian dishaker dengan variasi waktu kontak 30, 60, 90, 120 menit. Campuran yang diperoleh kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 42.

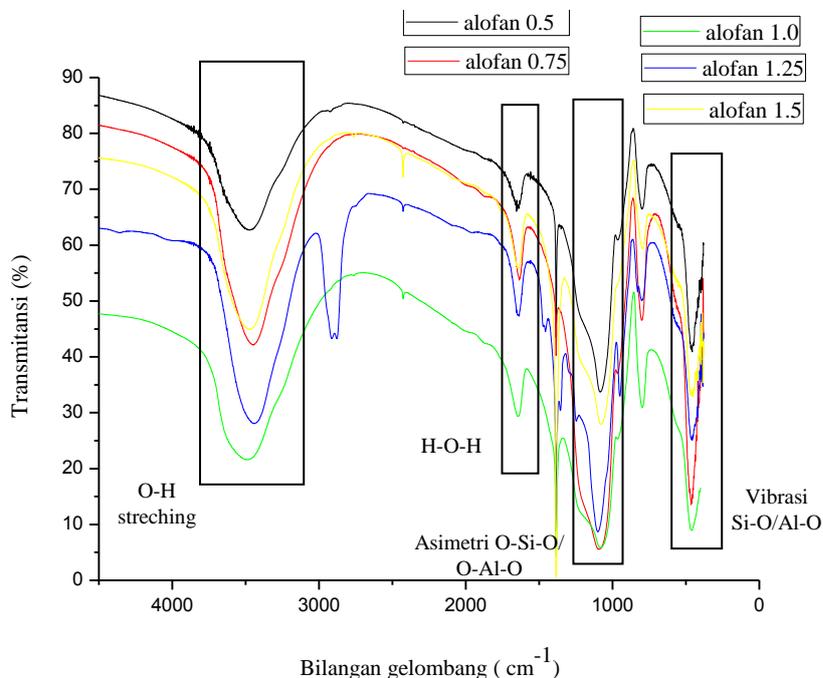
Larutan yang diperoleh diukur volume sesudah adsorpsi. Kemudian diukur konsentrasi logam tembaga (Cu) dengan AAS. Kinerja adsorben *allophane-like* dapat diketahui dengan membuat kurva hubungan antara massa adsorben dengan prosentase logam berat yang teradsorp. Setelah diperoleh pH dan waktu pada kondisi terbaik maka dilakukan adsorpsi logam tembaga (Cu) dengan adsorben *allophane-like*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Analisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Analisis FTIR dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui gugus fungsional utama di dalam struktur *alophane-like* yang selanjutnya dibandingkan dengan hasil analisis FTIR penelitian sebelumnya oleh Pelletier *et al.* (2005). Hasil spektra FTIR *alophane-like* rasio volume Al/Si 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5 dibandingkan dengan hasil FTIR penelitian sebelumnya (Pelletier *et al.*, 2005) ditunjukkan pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 dapat diketahui bahwa *alophane-like* yang dihasilkan memiliki kemiripan serapan gugus fungsi dengan penelitian sebelumnya oleh Pelletier *et al.* (2005). Hasil perbandingan serapan gugus fungsi *alophane-like* dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 1. Spektra FTIR *alophane-like* dengan variasi rasio volume Al/Si.

Dapat terlihat bahwa serapan FTIR *alophane-like* memiliki kemiripan serapan gugus fungsi dengan serapan FTIR dari penelitian (Pelletier *et al.*, 2005). Pada hasil FTIR penelitian Pelletier *et al.* (2005) memiliki serapan gugus fungsi yaitu meliputi serapan uluran -OH, HOH, rentangan simetri O-Si-O/O-Al-O, rentangan asimetri O-Si-O/O-Al-O, dan Si-O/Al-O. Pada *alophane-like* dengan rasio volume Al/Si 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5 memiliki serapan gugus fungsi yang sama yaitu serapan uluran -OH di daerah sekitar 3439,23-3484,56 cm^{-1} , HOH di daerah sekitar 1631,85-1642,46 cm^{-1} , rentangan asimetri O-Si-O/O-Al-O di daerah sekitar 949,98-1099,47 cm^{-1} , rentangan simetri O-Si-O/O-Al-O

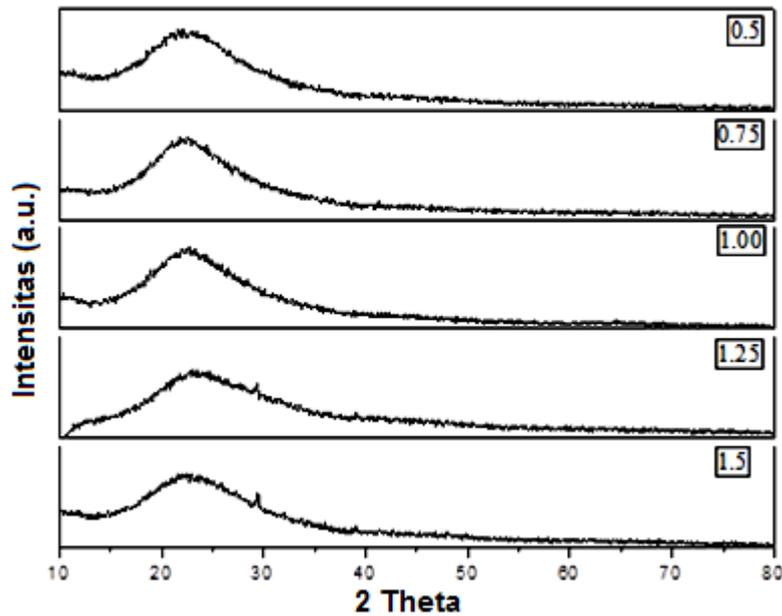
di daerah sekitar 790,85-828,47 cm^{-1} , dan Si-O/Al-O di daerah sekitar 418,57-569,03 cm^{-1} . Pada daerah serapan sekitar 1400 cm^{-1} menunjukkan daerah sidik jari yang merupakan serapan gugus fungsi Si-OH/Al-OH. Berdasarkan hasil FTIR *allophane-like* dengan rasio volume Al/Si 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5 didapatkan hasil yang hampir sama, dimungkinkan karena rasio yang digunakan tidak berbeda signifikan. Pada *allophane-like* rasio 1,25 muncul serapan baru pada daerah serapan 2800 cm^{-1} yang dimungkinkan merupakan serapan Si-OH. Pada *allophane-like* dapat dilihat ada beberapa puncak yang melebar dan tajam, hal ini dimungkinkan bertambahnya ikatan hidrogen pada serapan gugus fungsi. *Allophane-like* rasio Al/Si 1,5 lebih menunjukkan kemiripan dengan *allophane-like* hasil penelitian sebelumnya (Pelletier *et al.*, 2005). Hal ini diperkuat dengan hasil analisis FTIR pada hasil penelitian sebelumnya Ohashi *et al.* (2002).

Tabel 2. Serapan Gugus Fungsi *Allophane-like*.

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})					
	Pustaka (Pelletier <i>et al.</i> , 2005)	A.S 0,5	A.S 0,75	A.S 1	A.S 1,25	A.S 1,5
Uluran -OH	3431 3258	3439,23	3443,08	3484,56	3448,87	3463,34
Serapan relatif lemah yang memperkuat adanya gugus OH yaitu HOH	1631	1640,53	1631,85	1642,46	1635,71	1632,81
Rentangan asimetris O-Si-O dan atau O-Al-O	1071	962,52 ; 1083,08	1039,69	965,41 ; 1083,08	949,98; 1099,47	962,52; 1077,29
Rentangan simetri O-Si-O / O-Al-O	785	798,56	802,42	797,6	791,81; 828,47	790,85
Vibrasi <i>bending</i> Si-O dan atau Al-O	562 457	556,49	465,83	459,08	418,57; 461,57; 551,67	419,54; 459,08; 473,54; 569,03

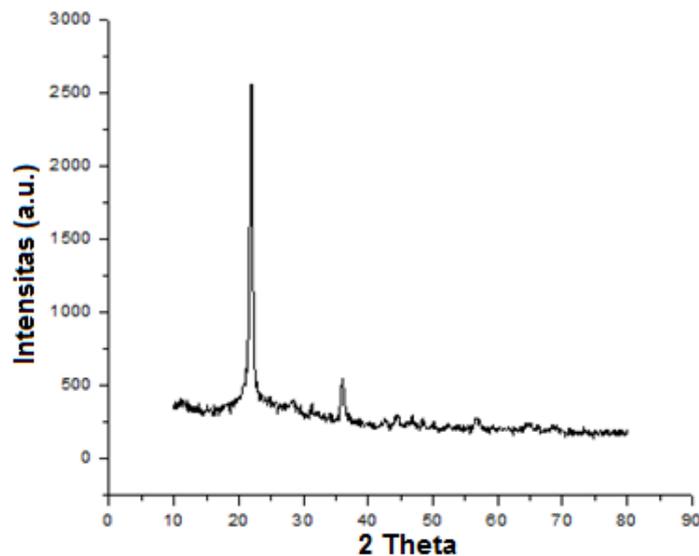
2. Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis XRD *allophane-like* digunakan untuk menentukan jenis mineral pada tanah. Difraktogram *allophane-like* ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Difraktogram *allophane-like* dengan variasi rasio volume Al/Si.

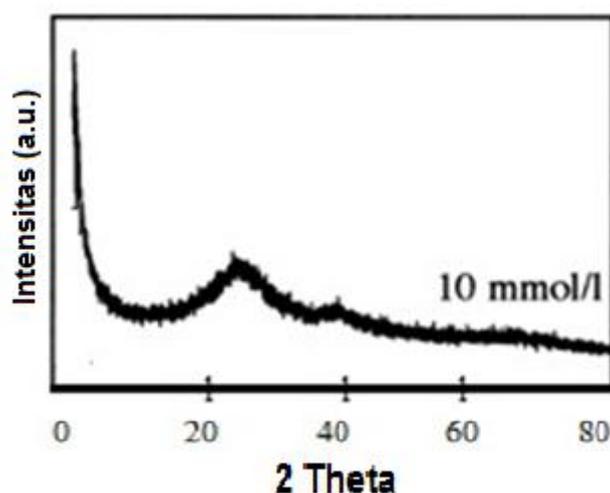
Hasil difraktogram *allophane-like* apabila dibandingkan dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Ohashi *et al.* (2002), memiliki kemiripan difraktogram. Pada *allophane-like* tidak memiliki puncak-puncak yang spesifik dan bersifat *amorf*. Hal ini disebabkan karena perlakuan suhu kalsinasi terhadap sampel yang dilakukan pada suhu rendah sehingga menyebabkan *allophane-like* tidak memiliki keteraturan molekul, panjang dan sudut ikatan yang tidak teratur. Namun *allophane-like* yang dikalsinasi pada suhu 600°C memiliki puncak difraktogram yang spesifik, sehingga dikarenakan pada suhu yang lebih tinggi akan terbentuk keteraturan molekul, panjang dan sudut ikatan yang teratur. Hasil XRD *allophane-like* yang dikalsinasi pada suhu 600°C dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Difraktogram *Allophane-like* kalsinasi 600°C.

Sampel *allophane like* yang diidentifikasi terlihat mempunyai struktur yang *amorf*, hal ini terjadi karena penataan molekul yang rendah sehingga terbentuk *amorf*. Selain itu kalsinasi hanya dilakukan pada suhu yang rendah yaitu suhu 400°C. Hasil *allophane like* yang *amorf* ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Ohashi *et al.* (2002) yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Sampel *allophane like* juga dilakukan kalsinasi pada suhu yang lebih tinggi yaitu suhu 600°C (Gambar 3). Hasil difraktogram *allophane like* pada suhu 600°C memiliki kistalinitas yang lebih tinggi dari suhu 400°C tetapi tidak digunakan sebagai adsorben terhadap logam Cu karena kapasitas adsorpsinya yang kecil. Suhu kalsinasi yang tinggi dapat menyebabkan rusaknya struktur penjerap dan menyebabkan penurunan luas permukaan sehingga media jerapannya terbatas (Hartopo, 2014).



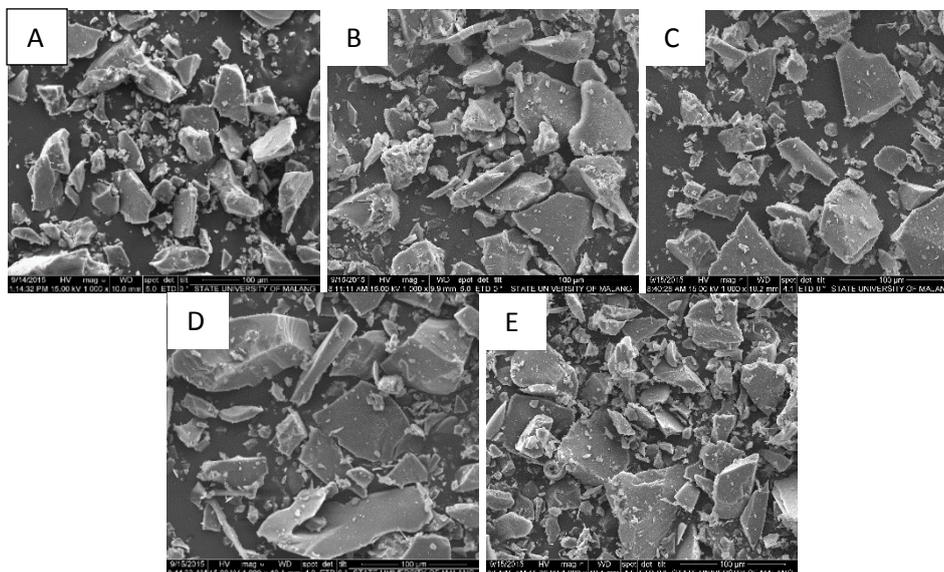
Gambar 4. XRD alofan sintetis (Ohashi *et al.*, 2002).

3. Analisis *Scanning Electronic Microscope* (SEM)

Analisis SEM juga digunakan untuk mengetahui bentuk dan struktur dari agregat kristal, khususnya untuk mengetahui morfologi agregat *allophane-like*. Hal ini akan nampak jelas sekali morfologi *allophane-like* pada Gambar 5.

Hasil SEM menunjukkan bahwa penampang permukaan *allophane-like* memiliki bentuk bongkahan. Analisis SEM terutama menyangkut relatif bagian morfologi permukaan saja, tidak mampu menembus lebih dalam lagi, sehingga perlu dilakukan analisis lebih dalam untuk mengetahui komposisi permukaan sampel pada *allophane-like*. Hasil SEM tidak dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, hal ini dikarenakan sejauh

ini belum ada penelitian yang menggunakan SEM untuk menganalisa morfologi permukaan pada *allophane-like*.



Gambar 5. Hasil analisis SEM perbesaran 100 μm *allophane-like* rasio Al/Si (A) 0,5; (B) 0,75; (C) 1; (D) 1,25 dan (E) 1,5.

4. Uji Efektivitas *Allophane-like* Terhadap Ion Logam Tembaga (Cu)

Uji keefektifan *allophane-like* terhadap ion logam tembaga (Cu) dilakukan untuk mengetahui rasio *allophane-like* yang paling optimum dalam menyerap ion logam tembaga (Cu). Proses adsorpsi dilakukan dengan variasi komposisi *allophane-like* Al/Si 0,5; 0,75; 1; 1,25 dan 1,5, pH yang digunakan yaitu 3; 4; 5; 6 dan 7 menggunakan metode *batch*. Analisis adsorpsi logam dilakukan berdasarkan konsentrasi yang terserap dan waktu kontak. pH dan waktu kontak merupakan beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi. Variasi terhadap waktu kontak dimaksudkan untuk mengetahui waktu kontak terbaik saat adsorpsi kation oleh alofan. Variasi waktu yang digunakan adalah 30, 60, 90, dan 120 menit.

Pada proses adsorpsi digunakan sampai pH 7 karena dari analisis yang dilakukan dengan mengukur pH larutan ion logam tembaga (Cu) didapatkan bahwa logam tembaga (Cu) mengendap pada pH 7. Penggunaan pH lebih dari 6,28 dapat menyebabkan terjadinya pengendapan logam tembaga (Cu) menjadi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yang dapat mempengaruhi berlangsungnya proses adsorpsi (Sajidu *et al.*, 2006).

Perbandingan rasio Al/Si dapat mempengaruhi kapasitas adsorpsi, dimana semakin tinggi rasio Al/Si maka kapasitas adsorpsi akan naik. Nilai pH dan waktu kontak sangat berpengaruh pada proses adsorpsi. Kenaikan pH dapat menyebabkan proses adsorpsi

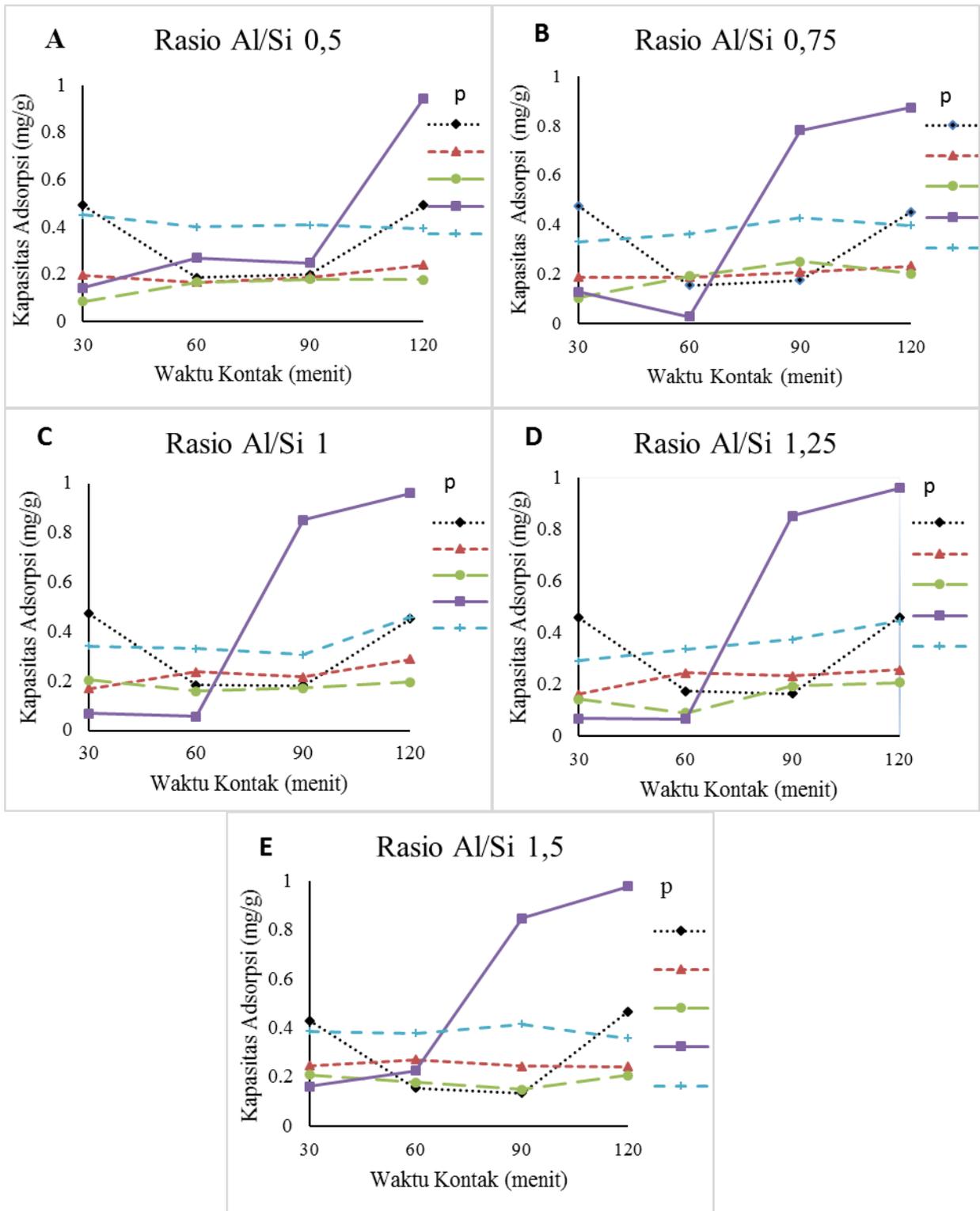
meningkat, tetapi akan kembali menurun jika melewati titik optimum yang dicapai. Pada pH rendah (asam) jumlah proton H^+ meningkat sehingga mengakibatkan peluang terjadinya pengikatan logam oleh adsorben relatif kecil (Taty *et al.*, 2003). Pada pH netral ion-ion logam dapat mengalami reaksi hidrolisis dalam larutan, sehingga menjadi tidak stabil dalam bentuk ion logam semula dan kemampuan adsorpsinya mengalami penurunan. Pada pH basa jumlah proton H^+ kecil sehingga mengakibatkan peluang terjadinya pengikatan logam oleh adsorben relatif besar yang akan dapat membentuk endapan hidroksida dan mengakibatkan kemampuan adsorpsinya menurun (Cordero *et al.*, 2004).

Waktu kontak antara adsorben dengan ion logam yang lebih lama memungkinkan terjadinya peningkatan penyerapan ion logam namun jika terlalu lama dapat menurunkan tingkat penyerapan. Hal ini disebabkan semakin lama waktu kontak dapat mengakibatkan desorpsi, yaitu proses pelepasan kembali ion atau molekul yang telah berikatan dengan gugus aktif yang ada.

Berdasarkan Gambar 6 (A-E) dapat terlihat bahwa kondisi adsorpsi untuk tiap rasio terdapat pada pH 6 dengan waktu kontak 120 menit. Kapasitas adsorpsi yang terjadi terdapat pada rasio Al/Si 1,5 pH 6 waktu kontak 120 menit sebesar 0,97865 mg/g dengan persentase penyerapan terhadap ion logam Cu^{2+} sebesar 41,89%.

Pada diagram uji kinerja *allophane-like*, dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH, rata-rata kapasitas adsorpsi mengalami kenaikan hingga kondisi optimum dan setelah itu akan turun kembali. Pada masing-masing rasio Al/Si pH optimum adsorpsi ion logam berat Cu pada pH 6. Pada pH rendah (<4) akan terjadi protonasi yang mengakibatkan terbentuknya H_3O^+ . Hal ini akan menyebabkan kompetisi antara ion Cu^{2+} dengan H_3O^+ untuk berikatan dengan situs negatif adsorben sehingga penyerapan adsorbat akan terganggu. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan memiliki nilai yang lebih kecil. Pada pH yang tinggi, akan terbentuk endapan $Cu(OH)_2$ sehingga daya serap adsorben akan berkurang sehingga nilai kapasitas adsorpsi akan turun.

Pada penelitian ini, pada masing-masing rasio Al/Si memiliki waktu kontak optimum pada 120 menit. Waktu kontak merupakan waktu yang diperlukan adsorben untuk menyerap ion logam berat pada adsorbat. Ion logam Cu^{2+} akan menempel pada permukaan adsorben sampai waktu kontak optimum. Ketika waktu kontak telah cukup atau lewat jenuh maka ion logam Cu^{2+} tidak dapat diterima lagi oleh permukaan adsorben dan akan dilepas kembali ke dalam larutan. Hal ini akan mengakibatkan nilai kapasitas adsorpsi berkurang atau menurun.



Gambar 6. Grafik adsorpsi *allophane-like* rasio Al/Si (A) 0,5; (B) 0,75; (C) 1,00; (D) 1,25 dan (E) 1,50.

Tabel 3. Perbandingan Kapasitas Adsorpsi

No.	Sampel	Kapasitas Adsorpsi (mg/g)
1.	<i>Allophane-like</i>	0,97865
2.	Alofan G. Arjuna TA ⁽¹⁾	1,235
3.	Alofan G. Arjuna Aktivasi NaOH 3 N 5 jam ⁽¹⁾	0,1785
4.	Alofan G. Papandayan TA ⁽²⁾	0,044
5.	Alofan G. Papandayan Aktivasi NaOH 3 N 2 jam ⁽²⁾	0,188
6.	Alofan G. Arjuna TA ⁽²⁾	0,063
7.	Alofan G. Arjuna Aktivasi NaOH 3 N 1 jam ⁽²⁾	0,179
8.	Alofan G. Wilis TA ⁽²⁾	0,010
9.	Alofan G. Wilis Aktivasi NaOH 3 N 2 jam ⁽²⁾	0,150

Keterangan :

(1) Sulistyarini (2011)

*TA = Tanpa Aktivasi

(2) Pranoto *et al.* (2013)

Hasil perbandingan kapasitas adsorpsi *allophane-like* dengan alofan alam berbagai referensi menunjukkan bahwa *allophane-like* memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan alofan alam. Namun, *allophane-like* memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih rendah apabila dibandingkan dengan alofan alam Gunung Arjuna yang memiliki kapasitas adsorpsi 1,235 mg/g.

Karakterisasi Adsorben

Karakterisasi adsorben bertujuan untuk mengetahui luas permukaan pada *allophane-like* dengan dibandingkan dengan alofan alam.

a. Analisis Luas Permukaan

Luas permukaan merupakan faktor penting dalam proses adsorpsi karena semakin besar luas permukaan maka semakin besar kemampuan adsorpsinya. Luas permukaan dinyatakan dalam jumlah total luas permukaan *allophane-like* yang berbentuk serbuk dalam setiap massa *allophane-like*. Pada pengukuran luas permukaan digunakan alat SAA. Hasil pengukuran luas permukaan *allophane-like* dibandingkan dengan data luas permukaan dari penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Pelletier *et al.* (2005), dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Data analisis luas permukaan adsorben.

No.	Adsorben	Luas permukaan (m ² /g)
1.	<i>Allophane-like</i>	201,558
2.	<i>Allophane-like</i> ⁽¹⁾	434,000

Keterangan : ⁽¹⁾Pelletier *et al.* (2005)

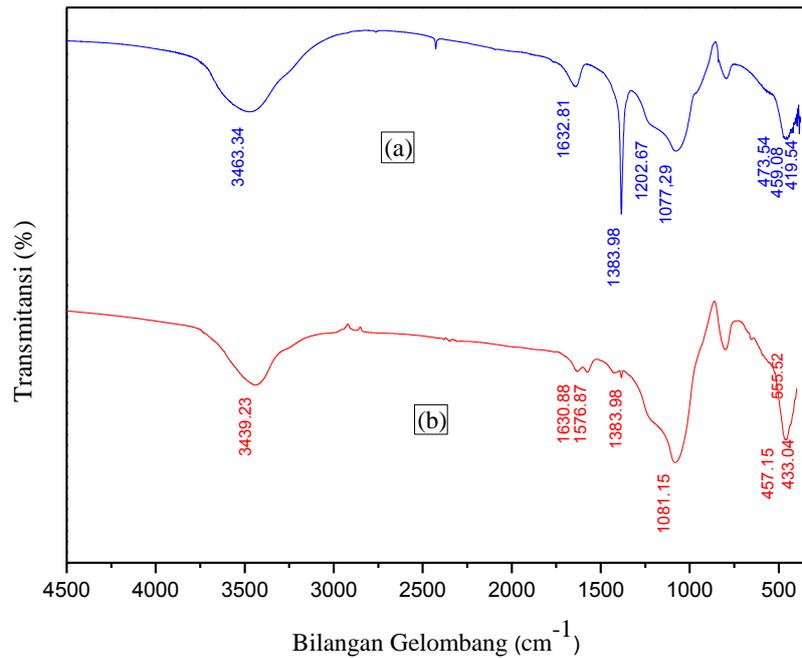
Pada Tabel 4 menunjukkan bahwa luas permukaan *allophane-like* (Pelletier *et al.*, 2005) lebih besar dibandingkan dengan *allophane-like* yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan *allophane-like* yang dihasilkan tidak dilakukan proses dialisis. Sehingga kemungkinan masih terdapat garam NaNO_3 didalam *allophane-like*, yang dapat menutupi permukaan *allophane-like*.

b. Analisis Keasaman

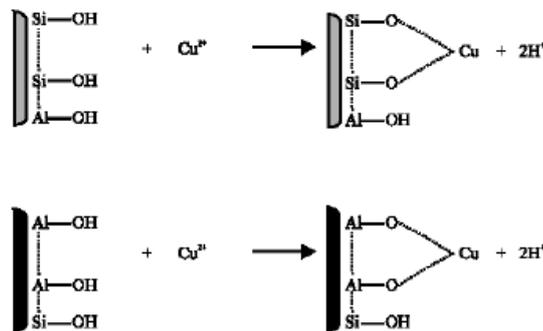
Analisis keasaman dilakukan dengan menggunakan metode adsorpsi basa amonia, yaitu melalui pengukuran jumlah basa amonia yang bereaksi dengan gugus asam padatan, dimana jumlah basa amonia yang diadsorpsi oleh permukaan padatan adalah sebanding dengan jumlah asam pada permukaan padatan yang menyerap basa tersebut. Keasaman adalah jumlah milimol asam per satuan berat adsorben. Uji keasaman hanya untuk menunjukkan adanya situs asam pada permukaan *allophane-like*. Hasil pengukuran keasaman pada *allophane-like* yaitu $2,728 \pm 0,114$ mmol/g. Hal ini menunjukkan bahwa data yang didapatkan nilai keasaman *allophane-like* dapat menunjukkan situs aktif yang dimiliki oleh *allophane-like* untuk mengadsorpsi ion logam tembaga (Cu).

c. Analisis FTIR Adsorben Setelah Adsorpsi

Karakterisasi FTIR adsorben setelah adsorpsi dilakukan untuk mengetahui ikatan yang terjadi antara *allophane-like* rasio Al/Si 1,5, *allophane-like* rasio Al/Si 1,5 dengan ion logam tembaga (Cu) dilihat dari perbedaan spektra FTIR sebelum dan sesudah adsorpsi yang ditunjukkan pada Gambar 7. Gambar 7 (a) menunjukkan karakterisasi serapan FTIR *allophane-like* sebelum adsorpsi ion logam tembaga (Cu) dan Gambar 7 (b) menunjukkan *allophane-like* setelah adsorpsi ion logam tembaga (Cu). Dari kedua spektra tersebut terlihat perbedaan pada daerah serapan 3463,34 bergeser ke bilangan gelombang yang lebih kecil yaitu 3439,23, hal ini dimungkinkan karena adanya interaksi dengan ikatan hidrogen. Perbedaan serapan juga terjadi pada daerah 1383,98 cm^{-1} , hal ini mengidentifikasi adanya interaksi gugus fungsi Si-OH/ Al-OH yang berikatan dengan ion logam tembaga (Cu) menjadi Si-O-Cu/Al-O-Cu. Adanya interaksi dengan logam tembaga (Cu) mengakibatkan bergesernya serapan yang terjadi setelah adsorpsi, sehingga serapan gugus fungsi bergeser bilangan gelombangnya. Pada serapan 1077,29 cm^{-1} bergeser ke bilangan gelombang yang lebih besar yaitu pada daerah 1081,15 cm^{-1} , hal ini mengidentifikasi terjadi ikatan pada rentangan asimetris O-Si-O atau O-Al-O dengan ion logam tembaga (Cu) atau adanya interaksi dengan ikatan hidrogen. Kemungkinan reaksi yang terjadi ketika proses adsorpsi dapat ditunjukkan oleh Gambar 8.



Gambar 7. (a) *Allophane-like* rasio Al/Si 1,5 sebelum adsorpsi (b) *Allophane-like* rasio Al/Si 1,5 setelah adsorpsi ion logam tembaga (Cu).



Gambar 8. Kemungkinan reaksi yang terjadi pada proses adsorpsi.

6. Penentuan Persamaan Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi digunakan untuk menentukan jenis adsorpsi yang terjadi sesuai dengan persamaan Langmuir atau persamaan Freundlich. Penentuan isoterm tersebut didasarkan atas harga R^2 dari masing – masing adsorben, semakin harga R^2 mendekati 1 maka tingkat kesalahan yang terjadi semakin sedikit. Penentuan ini dilakukan dengan melakukan adsorpsi ion logam tembaga (Cu) dengan rasio Al/Si 1,5 pH 6 waktu kontak 120 menit. Variasi konsentrasi larutan ion logam tembaga (Cu) yang digunakan yaitu 2, 4, 6, 8, 10 ppm.

Setelah dilakukan uji secara regresi linier sederhana dengan menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich. Persamaan isoterm Langmuir ditentukan dengan menggunakan persamaan isoterm Langmuir (1) dan dibuat kurva C_e vs C_e/Q_e

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots (1)$$

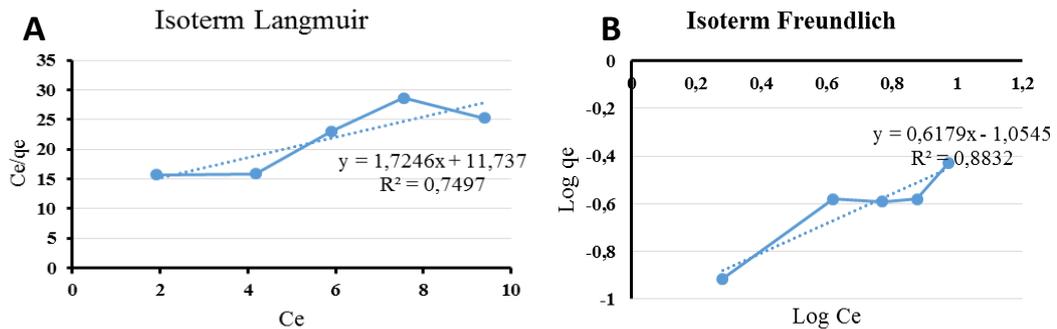
Selanjutnya, persamaan isoterm Freundlich ditentukan dengan menggunakan persamaan isoterm Freundlich (2) lalu dibuat kurva $\text{Log } C_e$ vs $\text{Log } Q_e$.

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots\dots\dots (2)$$

Isoterm Langmuir menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi secara kimia yaitu situs aktif adsorben akan berinteraksi dengan gugus logam tembaga (Cu) pada larutan dengan membentuk suatu senyawa. Proses adsorpsi menurut Langmuir menunjukkan bahwa interaksi antara logam tembaga (Cu) dengan permukaan adsorben pada pembentukan lapisan tunggal (*monolayer*).

Isoterm Freundlich merupakan isoterm yang menggambarkan proses adsorpsi secara fisika. Adsorpsi fisika terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul. Interaksi terjadi dengan cara logam berat memasuki pori-pori adsorben tanpa membentuk ikatan atau berinteraksi dengan energi ikat yang lemah yaitu melalui ikatan *van der waals*. Gaya tarik menarik yang lemah tersebut menyebabkan adsorbat dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Ikatan *van der waals* yang terjadi antara adsorben dengan logam tembaga (Cu) yaitu karena struktur adsorben memiliki gugus SiO_4 sehingga permukaannya negatif akan mengikat ion logam tembaga (Cu). Sesuai dengan hasil perhitungan isoterm yang menunjukkan adanya adsorpsi fisika bahwa pada proses adsorpsi tidak terjadi transfer elektron sehingga hanya terjadi ikatan yang lemah.

Kurva isoterm Langmuir dan Freundlich untuk ion logam tembaga (Cu) dapat dilihat pada Gambar 9 (A-B).



Gambar 9. Kurva isoterm (A) Langmuir dan (B) Freundlich untuk ion logam tembaga (Cu).

Berdasarkan data harga R^2 dari isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich diatas, dapat diketahui bahwa harga R^2 dari isoterm Langmuir sebesar 0,7497 dengan persamaan garis $y = 1,7246x + 11,737$, sedangkan isoterm Freundlich sebesar 0,8832 dengan persamaan garis $y = 0,6179x - 1,0545$. Nilai R^2 yang didapatkan belum mendekati 1, hal ini dikarenakan pada proses adsorpsi belum terjadi kapasitas adsorpsi yang konstan, sehingga waktu yang dibutuhkan untuk mencapai waktu yang konstan lebih dari waktu 120 dan menyebabkan nilai R^2 yg didapatkan belum linier. Namun dilihat dari nilai R^2 keduanya, nilai R^2 dari persamaan Freundlich lebih tinggi daripada nilai R^2 dari persamaan Langmuir meskipun keduanya belum mendekati nilai 1. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penelitian ini mengikuti 2 isoterm, yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Namun yang lebih dominan pada penelitian ini adalah isoterm Freundlich.

KESIMPULAN

Allophane-like dengan penambahan kalsinasi memiliki luas permukaan sebesar 201,558 m²/g. Berdasarkan data XRD, *allophane-like* memiliki sifat amorf. Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa *allophane-like* memiliki struktur berupa bongkahan/serpihan. *Allophane-like* memiliki efektifitas adsorpsi ion logam tembaga (Cu) pada rasio Al/Si 1,5 dengan waktu kontak 120 menit pada pH 6 sebesar 0,97865 mg/g dengan persentase penyerapan terhadap ion logam tembaga (Cu) sebesar 41,89 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Cordero, B., Loidero, P., Herrero, R., and Vicente, 2004. Biosorption of Cadmium by *Fucus Spiralis*, *Journal Environ Chem I* 180-187
- Gutafsson, J.P., Karlton, E., and Bhattacharya, P., 1998, *Allophane and Imogolite in Swedish Soil*, In Research Report TRITA-AMI 3046 Division of Land and Water

Resource, Department of Civil and Environmental Engineering, Royal Institut of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.

- Hartopo, 2014, *Kajian Efektivitas Campuran Lempung Bekonang dan Andisol Gunung Lawu sebagai Penjerap Logam Berat Mangan (Mn) untuk Peningkatan Kualitas Air*, Thesis, Ilmu Lingkungan Universitas Sebelas Maret.
- Ohashi, F., Wada, K., Suzuki, M., Maeda, M., and Tomura S., 2002. Synthetic allophane from highconcentration solutions: nanoengineering of the porous solid. *Journal Clay Minerals* 37, 451-456.
- Pelletier, E.M., Sandrine, B., Manuel, P., Angelina, R., Jaafar, G., Bruno, L., and Laurent, M., 2005 Synthetic allophane-like particles: textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 255, 1-10.
- Pranoto P., Suranto., Sugiyarto and Ashadi., 2013, Javanese Volcanic Allophane Adsorbent as Heavy Metal Adsorber to Improve the Quality of Drinking Water in Surakarta. *Journal of Environment and Earth Science*, 3, 48-56.
- Sajidu, S.M.I., Persson, I., Masamba, W.R.L., Henry, E.M.T., and Kayambazinthu, D., 2006. Removal of Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} cations and AsO_4^{3-} anions from aqueous solutions by mixed clay from Tundulu in Malawi and characterisation of the clay. *Water SA* 32, 519-526.
- Sulistiyarini, A., 2011. *Identifikasi, Karakterisasi, dan Aktivasi Alofan Gunung Arjuna Jawa Timur Sebagai Penjerap Logam Tembaga (Cu)*. Skripsi. Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Taty, C.V.C., H, Fauduet., C, Porte and., A., and Delacrix., 2003. Removal of Cd (II) and Pb (II) Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Swadust of Pinus sylvestris. *Journal Hazard Mater* 121-142.
- Wada, K., and Aomine, S., 1973. Soil Development of Volcanic Material During The Quaternary. *Journal Soil Science* 116, 170-177.