

PENGARUH pH TERHADAP ADSORPSI CERIUM (IV) DARI TAILING PETI MENGUNAKAN KOMPOSIT KITOSAN-KARBON BEADS TERIKAT SILANG GLUTARALDEHID

Rena^{1*}, Titin Anita Zaharah¹, Anis Shofiyani¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura
Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi,
email: Rhenaisha@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan adsorpsi logam Cerium dari tailing PETI menggunakan komposit kitosan-karbon beads terikat silang glutaraldehid. Tailing PETI didestruksi menggunakan asam sulfat dimana hasil analisis XRF menunjukkan terdapat logam tanah jarang (LTJ) Cerium (Ce) sebesar 14,298 %. Adsorpsi logam Cerium dilakukan menggunakan komposit kitosan-karbon beads terikat silang glutaraldehid. Karakterisasi komposit tersebut didasarkan pada analisis FTIR dimana pembentukan komposit kitosan-karbon terikat silang glutaraldehid ditunjukkan dengan munculnya pita serapan gugus C=N pada bilangan gelombang 1639,19 cm^{-1} . Analisis SEM dan SAA menunjukkan bahwa komposit memiliki morfologi aglomerat dengan celah-celah pori pada permukaan komposit tersebut dan memiliki luas permukaan sebesar 582,506 m^2/g . Optimasi pH larutan umpan cerium melalui proses adsorpsi metode batch dilakukan dengan variasi pH yaitu 0, 1, 2, 3, 5 dan 8. Adsorpsi optimum Cerium terjadi pada pH = 1. Berdasarkan hasil optimasi tersebut logam Cerium yang terdapat dalam konsentrat LTJ berhasil diadsorpsi oleh komposit kitosan-karbon beads terikat silang glutaraldehid dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,333 mg/g.

Kata Kunci : tailing PETI, cerium, kitosan-karbon, destruksi, adsorpsi

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang memiliki kekayaan melimpah, terutama sumber daya mineral. Salah satu jenis mineral tersebut ialah logam tanah jarang (LTJ) yang merupakan mineral ikutan pada komoditas utama terutama emas dan timah aluvial. LTJ mempunyai peluang untuk dikembangkan sebagai produk sampingan yang dapat memberikan nilai tambah dari seluruh potensi bahan galian (Kim, dkk., 2014). Daerah Kayuara Kecamatan Mandor Kabupaten Landak Kalimantan Barat terdapat penambangan emas tanpa ijin (PETI) dan diduga dari tailing PETI (pasir puya) tersebut mengandung logam tanah jarang.

Cerium merupakan salah satu logam tanah jarang yang memiliki nomor atom 58, massa atom 140, dua keadaan oksidasi utama (+3 dan +4) dan empat isotop alami (^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce dan ^{142}Ce) serta memiliki spesi yang berbeda-beda dalam kondisi tertentu. Logam ini memiliki peranan penting dalam lapisan gas pijar, katalis dalam penyulingan minyak bumi dan digunakan dalam aplikasi metalurgi, paduan untuk komponen mesin jet dan elektroda busur karbon (Gschneidner, dkk., 2006). Hasil uji pendahuluan pasir puya yang sudah didestruksi dengan analisis XRF menunjukkan bahwa terdapat logam Cerium yang memiliki persentase yang paling tinggi diantara logam tanah jarang lainnya seperti Neodymium, dan Yttrium. Mengingat kelimpahan logam Cerium yang cukup tinggi dan banyaknya kegunaan dari logam Cerium terutama dalam bidang industri yang memberikan nilai tambah secara ekonomi dan strategis dari bahan buangan menjadi bahan yang berguna, maka sangat perlu dilakukan pemisahan cerium dari tailing PETI.

Beberapa metode telah dilakukan untuk memisahkan logam Cerium dalam campuran diantaranya ialah pengendapan fraksional hidroksida, membran cair berpendukung, kolom penukar ion dan ekstraksi cair-cair (Handini, dkk., 2007; Amin, 2009; Biyantoro, dkk., 2006; Bintarti, dkk., 2003). Pemisahan dengan metode ekstraksi banyak dilakukan karena mempunyai kelebihan dari segi proses dan peralatannya yang lebih sederhana (Sukarsono, 1986). Namun,

menurut Tavlaride, dkk., (1987) metode–metode tersebut memiliki kekurangan dan keterbatasan diantaranya prosesnya rumit (multitahap), waktu operasionalnya lama, kehilangan ekstraktn sulit dihindari, banyak memerlukan pelarut organik yang sebagian besar bersifat racun dan pemisahan antar fasa sukar terjadi sehingga tidak ekonomis. Pada penelitian ini dilakukan metode alternatif yaitu adsorpsi *batch* menggunakan adsorben komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid. Kitosan dikenal sebagai adsorben yang selektif untuk berbagai jenis logam, khususnya dari golongan transisi. Modifikasinya dengan karbon dalam bentuk komposit diharapkan mampu meningkatkan sifat ketahanan mekanis dan sifat pori yang dimiliki. Proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain pH. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH terhadap adsorpsi cerium (IV) dari *tailing* PETI menggunakan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid dengan metode *batch*. Konsentrasi Ce teradsorpsi ditentukan berdasarkan spektrofotometri UV-Vis dengan pengompleks Alizarin.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah ayakan 230 mesh, seperangkat peralatan gelas kimia, *hot plate*, pH-meter, pH indikator, neraca analitik, oven, penangas air dan *rotary shaker*. Instrumentasi yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FTIR, XRF PANalitycal Epsilon 3, SEM dan SAA Autosorb iQ Station 1.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuades, alizarin *red S*, asam sulfat, asam asetat, cerium sulfat tetrahidrat, etanol, natrium sulfat, fenol merah, natrium hidroksida, asam nitrat, kalium bromat, ammonium hidroksida, dan kalsium oksalat. Adsorben dibuat dari bahan dasar kitosan (*medium molecular weight* dengan derajat deasetilasi >85%) dan karbon. Sampel mineral LTJ (pasir puya) diambil dari lahan *tailing* PETI di daerah Kayuara Kecamatan Mandor Kabupaten Landak-Kalimantan Barat.

Prosedur Kerja

Pembuatan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid

Pembuatan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid dilakukan mengacu pada Indrawati dan Cahyaningrum (2013). Sebanyak 1 g kitosan dilarutkan dalam 40 mL larutan asam asetat 2%, sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 jam. Larutan kitosan didiamkan hingga gelembung udara pada larutan hilang kemudian ditambahkan karbon sebanyak 1 g sambil diaduk hingga tercampur secara sempurna. Campuran tersebut diteteskan ke dalam larutan natrium hidroksida 0,1 M yang mengandung etanol menggunakan *syringe*. Kitosan-karbon *beads* yang terbentuk disaring, dicuci menggunakan akuades hingga netral. Setelah netral kitosan-karbon *beads* direndam menggunakan larutan glutaraldehid 5% selama 24 jam. Kitosan-karbon *beads* yang telah direndam dengan glutaraldehid disaring dan dinetralkan menggunakan akuades. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 60°C selama 3 jam.

Ekstraksi konsentrat LTJ dari pasir puya

Ekstraksi konsentrat LTJ dari pasir puya dilakukan mengacu pada Purwani dan Biyantoro (2001). Pasir puya digerus dalam mortar baja, diayak dengan ayakan 230 mesh, dan ditimbang sebanyak 50 g. Pasir puya tersebut dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan ditambah dengan 100 ml asam sulfat pekat, dipanaskan selama 4 jam pada suhu 210°C. Hasil leburan diencerkan dengan akuades hingga volume menjadi 4500 ml lalu ditambah 30 g natrium sulfat dan dipanaskan sampai volume tinggal sepertiganya. Kristal yang terbentuk ditambah etanol, didekantasi dan disaring. Langkah selanjutnya ditambah 50 g NaOH dan 100 ml air dipanaskan selama 2 jam pada suhu 140°C, Endapan yang terbentuk dicuci hingga pH netral dengan air panas. Endapan yang telah netral dilarutkan dalam 50 ml asam nitrat pekat. Larutan tersebut ditambahkan kalium bromat dan dipanaskan sampai mendidih hingga uap bromat habis bereaksi. Sesudah dingin ditambah amonia hingga pH 1. Endapan yang terbentuk disaring dan disimpan sebagai konsentrat LTJ.

Pembuatan kurva kalibrasi Cerium dengan metode spektrofotometri UV-Vis

Pembuatan kurva kalibrasi Cerium dengan metode spektrofotometri UV-Vis dilakukan mengacu pada Amalia (2015). Pembuatan kurva kalibrasi dilakukan dengan membuat sederetan larutan standar cerium sulfat menggunakan pengompleks alizarin sulfonat. Larutan standar dibuat dengan variasi konsentrasi 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, dan 25 ppm. Pembuatan larutan standar dengan variasi konsentrasi dibuat dari larutan standar 100 ppm. Sebanyak 0,2 ml, 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml, dan 2,5 ml diambil menggunakan pipet ukur dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml lalu ditambahkan dengan asam sulfat 0,1 M hingga tanda batas. Masing – masing larutan dengan variasi konsentrasi diambil 0,2 ml, 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml, dan 2,5 ml kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 10 ml. Sebanyak 2 tetes fenol merah dan beberapa tetes NaOH 0,2 M dimasukkan ke dalam masing – masing labu ukur hingga terjadi perubahan warna menjadi warna pink keunguan. Larutan tersebut ditambahkan alizarin sulfonat sebagai pengompleks dan ditambah asam sulfat 0,1 M hingga tanda batas. Langkah selanjutnya larutan tersebut dibiarkan selama 1 jam agar reaksi pengompleksan berlangsung sempurna. Pengukuran dilakukan menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 550 nm.

Optimasi pemisahan Cerium dengan variasi pH

Variasi pH larutan umpan Cerium Sulfat menggunakan larutan induk Cerium 100 ppm yang dilakukan dengan cara ditimbang sebanyak 0,0288 g cerium sulfat tetrahidrat kemudian dilarutkan dengan asam sulfat dengan variasi pH 0, 1, 2, 3, 5, dan 8. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml dan ditepatkan hingga tanda batas. Masing – masing larutan diambil sebanyak 10 ml dimasukkan ke dalam botol metro lalu ditambahkan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid sebanyak 0,1 g. Larutan dikocok menggunakan *rotary shaker* selama 1 jam dengan kecepatan 150 rpm. Setelah 1 jam larutan disaring menggunakan kertas saring. Masing-masing larutan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 550 nm.

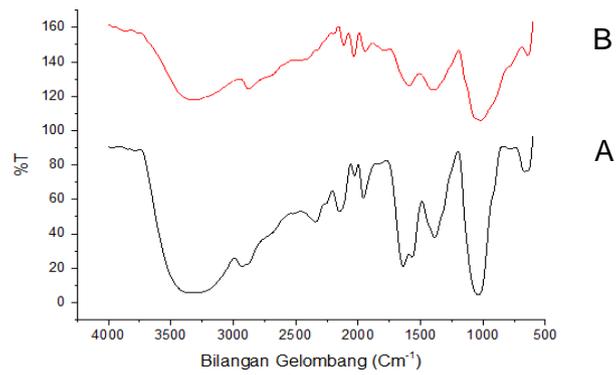
Pemisahan Cerium dalam konsentrat LTJ hasil destruksi pasir puya

Larutan induk cerium dibuat dari konsentrat hasil destruksi pasir puya. Sebanyak 0,0288 g dilarutkan dalam 0,56 ml asam sulfat pekat sambil diaduk menggunakan magnetik stirer dan dipanaskan pada suhu 40°C hingga padatan larut, kemudian ditambahkan akuades dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml ditepatkan hingga tanda batas. Larutan yang sudah siap diambil sebanyak 10 ml, dimasukkan ke dalam botol metro kemudian ditambahkan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid sebanyak 0,1 g lalu dikocok menggunakan *rotary shaker* selama 1 jam dengan kecepatan 150 rpm. Setelah 1 jam larutan disaring menggunakan kertas saring dan diukur menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 550 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

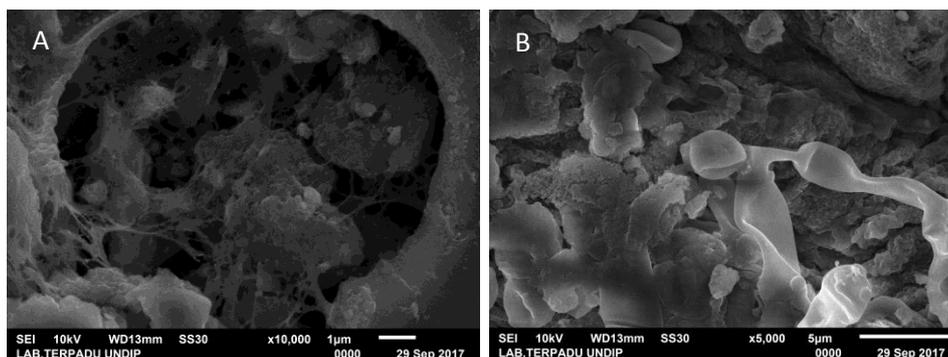
Karakteristik Komposit Kitosan-Karbon *Beads* Terikat Silang Glutaraldehid

Hasil komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid yang diperoleh memiliki bentuk *beads* dan berwarna hitam. Komposit tersebut dianalisis menggunakan FTIR, SEM dan SAA (*Surface Area Analyzer*) untuk menunjukkan bahwa telah terjadi proses ikat silang oleh glutaraldehid serta mengetahui morfologi dan luas permukaannya. Hasil analisis FTIR, SEM dan SAA komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid ditunjukkan melalui Gambar 1. dan Gambar 2.



Gambar 1. Hasil Analisis FTIR Komposit Kitosan-Karbon (A) Terikatsilang glutaraldehid dan (B) tanpa terikat silang glutaraldehid

Berdasarkan hasil analisis FTIR, pembentukan komposit kitosan-karbon menjadi komposit kitosan karbon terikat silang glutaraldehid menunjukkan perbedaan pita serapan dimana pada komposit kitosan karbon terikat silang glutaraldehid muncul pita serapan pada bilangan gelombang 1639,19 cm^{-1} yang menunjukkan pita serapan gugus C=N dari hasil reaksi glutaraldehid dengan kitosan menghasilkan gugus imida.



Gambar 2. Hasil analisis SEM komposit kitosan-karbon (A) tanpa ikat silang dan komposit kitosan karbon (B) dengan ikat silang glutaraldehid

Hasil analisis SEM menunjukkan bahwa morfologi dari komposit kitosan-karbon *beads* tersebut, terdapat lembaran-lembaran kitosan mengisi ruang pori dari komposit tersebut dimana kitosan dan karbon berinteraksi secara fisik namun tidak berikatan secara kimia, sedangkan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid memiliki morfologi aglomerat dimana terlihat celah-celah pori pada permukaan komposit tersebut. Luas permukaan komposit kitosan-karbon *beads* dan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid berdasarkan analisis SAA berturut-turut sebesar 603,867 dan 582,506 m^2/g .

Luas permukaan komposit kitosan-karbon *beads* lebih besar dari pada komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid. Hal ini disebabkan pada komposit kitosan-karbon *beads* terdapat kontribusi pori dari karbon ketika ditambahkan ke dalam kitosan sehingga memiliki luas permukaan yang besar sedangkan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid, glutaraldehid tidak bereaksi dengan karbon sehingga akan menutupi pori dari karbon namun masih bereaksi dengan kitosan sehingga masih terjadi proses ikat silang yang menyebabkan perbaikan struktur menghasilkan pori. Penelitian ini menggunakan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid karena komposit ini memiliki sifat mekanik yang lebih baik dan tahan terhadap larutan asam¹.

Hasil ekstraksi pasir puya

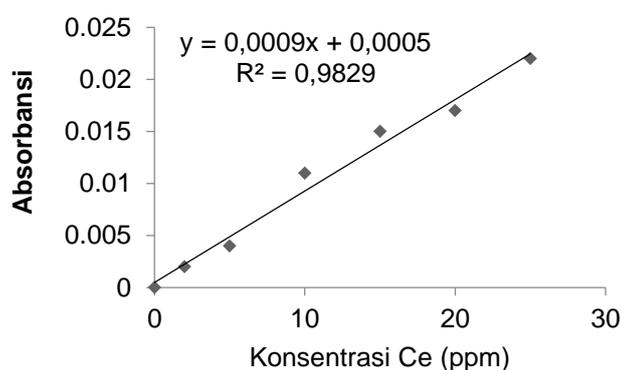
Hasil ekstraksi pasir puya berdasarkan analisis XRF menunjukkan bahwa sampel mengandung logam tanah jarang (LTJ) yaitu logam Cerium (Ce), Neodymium (Nd) dan Yttrium (Y) berturut-turut sebesar 14,298%; 6,909%; 0,338% sesuai Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisis XRF Konsentrat LTJ Hasil Destruksi

Unsur	Jumlah (%)	Unsur	Jumlah (%)	Unsur	Jumlah (%)
Mg	4,672	As	0,013	Nd	6,909
Al	5,137	Br	0,306	Sm	0
Si	11,192	Sr	0,015	Gd	0
P	2,816	Y	0,338	Hf	0,154
K	0,838	Zr	3,169	Re	0,001
Ca	2,269	Ag	0	Os	0
Ti	6,069	Cd	1,04	Ir	0,01
Fe	38,227	In	0	Pb	0,395
Zn	0,131	Ba	0	Th	2,001
Ga	0	Ce	14,298	Nd	6,909

Pengaruh pH terhadap adsorpsi Ce (IV)

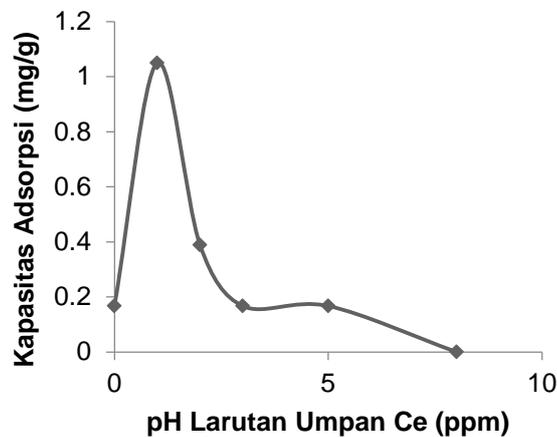
Pembuatan kurva kalibrasi larutan standar cerium sulfat dilakukan dengan membuat kompleks cerium dengan alizarin sulfonat dengan konsentrasi 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, dan 25 ppm. Kurva kalibrasi dibuat dengan mengalurkan nilai absorbansi hasil pengukuran terhadap konsentrasi larutan standar pada panjang gelombang maksimumnya. Kurva kalibrasi yang diperoleh memiliki persamaan $y=0,0009x + 0,0005$ dengan nilai regresi sebesar 0,9829 yang ditunjukkan oleh Gambar 3. Berdasarkan nilai regresi tersebut kurva kalibrasi yang diperoleh memiliki linieritas yang baik sehingga bisa digunakan untuk menghitung nilai konsentrasi sampel.



Gambar 3. Kurva Kalibrasi Cerium

Hasil optimasi pH larutan cerium terhadap kapasitas adsorpsi dipelajari pada pH 0, 1, 2, 3, 5 dan 8. Kapasitas adsorpsi paling besar pada pH 1 yaitu 1,055 mg/g. Pada larutan umpan Cerium dengan pH = 1, Cerium larut sempurna dalam keadaan spesi $Ce(SO_4)_3^{2-}$ sehingga terjadi interaksi elektrostatis antara $-NH_3^+$ dengan $Ce(SO_4)_3^{2-}$ (Gschneidner, dkk., 2006). Larutan umpan cerium sulfat tetrahidrat dengan pH 2, 3, 5 dan 8 memiliki kapasitas adsorpsi

berturut – turut 3,89 mg/g, 1,67 mg/g, 1,67 mg/g, dan 0,00 mg/g. Penurunan kapasitas adsorpsi disebabkan karena larutan umpan cerium sulfat tetrahidrat membentuk endapan sehingga tidak bisa diadsorpsi oleh komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid. Keadaan cerium dengan pH 2, 3 dan 5 tersebut dimungkinkan membentuk spesi Ce^{3+} sedangkan cerium dalam keadaan pH 8 dimungkinkan pembentukan $Ce(OH)_4$ dalam bentuk endapan. (Purwanita, 2009). Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi Ce (IV) ditunjukkan melalui Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap Kapasitas Adsorpsi

Hasil Pemisahan Cerium dalam Konsentrat LTJ Hasil Ekstraksi Pasir Puya

Konsentrat LTJ yang mengandung logam cerium hasil destruksi pasir puya diperoleh sebanyak 0,0757 g dari massa awal pasir puya yang digunakan sebanyak 50 g. Pemisahan logam cerium dilakukan dengan proses adsorpsi metode *batch* menggunakan komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid. Konsentrasi awal sampel dengan pengukuran spektrofotometer UV-Vis sebesar 6,11 ppm dimana setelah dilakukan adsorpsi pada pH optimum (pH 1) diperoleh konsentrasi cerium yang teradsorpsi sebesar 3,33 ppm dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,333 mg/g.

SIMPULAN

Tailing PETI dari pasir puya Desa Kayuara Kecamatan Mandor Kabupaten Ladaq Kalimantan Barat mengandung logam Cerium sebesar 14,298%. Karakteristik dari komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid memiliki morfologi aglomerat dengan celah-celah pori pada permukaan komposit tersebut, dengan memiliki luas permukaan sebesar 582,06 m²/g. Pada pH optimum, kapasitas adsorpsi Ce (IV) pada adsorben komposit kitosan-karbon *beads* terikat silang glutaraldehid sebesar 0,333 mg/g dari konsentrasi awal 6,11 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

- Amalia, V., 2015, Penentuan Kondisi Optimum pada Pemisahan Serium (IV) dari Mineral Monasit Melalui Teknik Membran Cair Berpendukung Tubular Membran, IX, 2.
- Amin, A., 2009, Pemisahan Unsur Samarium dan Yttrium dari Mineral Tanah Jarang dengan Teknik Membran Cair Berpendukung (Supported Liquid Membrane), *J.Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 7, 1 : 15-23.
- Bintarti, A.N., dan Bambang E.H.B., 2006, Pengaruh Garam $Al(NO_3)_3$ terhadap Ekstraksi Itrium dari Konsentrat Logam Tanah Jarang, *Prosiding PPI - PDIPTN 2006 Pustek Akselerator dan Proses Bahan – BATAN*, Yogyakarta.
- Biyantoro, D., Basuki, K.T., dan Muhadi, A.W., 2006, Pemisahan Ce dan Nd Menggunakan Resin Dowex 50w-X8 melalui Proses Pertukaran Ion, *J. Ganendra*, IX, 1 : 29-35.
- Gschneidner, K.A., Bunzli, J.-C.G dan Pecharsky, V.K., 2006. Handbook on The Physics dan Chemistry of Rare Earth, 3, Amsterdam.

- Handini, T., Purwoto., dan Mulyono, Pemisahan Itrium dari Konsentrat Logam Tanah Jarang dengan Pengendapan Fraksional Hidroksida, *J. Prosiding PPI*, ISSN 0216 – 3128.
- Indrawati, D., dan Cahyaningrum, S.E., 2013, Pengaruh Perbandingan Komposisi Kitosan dan Silika terhadap Karakterisasi Adsorben Kitosan-Silika *Bead*, *UNESA Journal of Chemistry*, 2, 1 : 8-13.
- Kim, C.J., Yoon, H.S., Chung, K.W., Lee, J.Y., Kim, S.D., Shin, S.M., Lee, S.J., Joe, A.R., Lee, S.I., Yoo, S.J., dan Kim, S.H., 2014, Leaching Kinetics of Lanthanum in Sulfuric Acid from Rare Earth Element (REE) Slag, *Hydrometallurgy*, 146 : 133–137.
- Purwani, M.Y., dan Biyantoro, D., 2001, Pemurnian dengan Cara Pertukaran Ion dan Pembuatan Serium (Ce) Oksida dari Pasir Monasit, Prosiding Pertemuan Persentasi Ilmiah Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir P3TM-BATAN, Yogyakarta.
- Purwanita, W., 2009, Validasi dan Pengembangan Penetapan Kadar Tablet Besi (II) Sulfat dengan Metode Titrasi Permanganometri dan Serimetri Sebagai Pembanding, *Skripsi*, Fakultas Farmasi Universitas Muhammadiyah Surakarta, Surakarta