



Granulasi Abu Layang Batubara Menggunakan Karagenan dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Pb(II)

Widi Astuti[✉], Indah Nurul Izzati

DOI 10.15294/jbat.v4i2.4361

Prodi Teknik Kimia D3, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang, Indonesia

Article Info

Sejarah Artikel:
Diterima Oktober 2015
Disetujui Desember 2015
Dipublikasikan Desember 2015

Keywords:
coal fly ash, carrageenan,
granular, Pb(II), adsorption.

Abstrak

Bertambahnya industri kelistrikan yang menggunakan batubara sebagai sumber energi mengakibatkan menumpuknya limbah padat berupa abu layang. Abu layang ini tersusun atas SiO₂ dan Al₂O₃ yang mempunyai situs aktif dan unburned carbon yang berpori sehingga berpotensi sebagai adsorben. Namun, penggunaan adsorben berbasis abu layang bentuk serbuk ini memerlukan instalasi penyaringan yang cukup kompleks sehingga sulit diaplikasikan di industri. Penelitian ini bertujuan melakukan granulasi terhadap adsorben berbasis abu layang batubara dengan penambahan karagenan sebagai binder untuk meningkatkan stabilitas mekanis maupun kimia sehingga meningkatkan efektivitas dan efisiensi proses adsorpsi. Abu layang yang telah direaksikan dengan larutan NaOH 3M kemudiandigranulasi dengan penambahan karagenan dengan kadar bervariasi, 10, 15 dan 20 w/w. Abu layang granular ini selanjutnya dikarakterisasi yang meliputi luas permukaan spesifik, gugus fungsi dan morfologi. Selanjutnya, abu layang granular tersebut diuji kemampuan adsorpsinya untuk ion Pb(II). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan karagenan sebagai binder dalam proses granulasi mengubah karakteristik abu layang, menurunkan luas permukaan spesifik dan kemampuan adsorpsinya meskipun tidak signifikan. Adsorpsi ion Pb(II) oleh abu layang granular ini mengikuti model kesetimbangan Langmuir dengan nilai tetapan $C_{\mu m} C_{\mu m}$ sebesar 0,173 dan KL sebesar 0,329.

Abstract

The increase of electrical industry using coal as an energy source resulting in accumulated solid waste such as fly ash. Coal fly ash is mainly composed of some oxides including Al₂O₃, SiO₂ having active site and unburned carbon as a mesopore material that enables it to act as a potential adsorbent. However, the use of powder coal fly ash as an adsorbent is quite complex, especially in the filtration installation, so difficult to be applied in the industry. The aim of this study is to carry out granulation of the coal fly ash with the addition of carrageenan as a binder to improve the mechanical and chemical stability thereby increasing the effectiveness and efficiency of the adsorption process. Coal fly ash was reacted with sodium hydroxide solution and then granulated with the addition of carrageenan 10, 15 and 20 w/w. Granular coal fly ash was further characterized its specific surface area, functional group and morphology. Furthermore, granular and powder treated coal fly ash were tested their adsorption ability for ion Pb (II). The results show that the addition of carrageenan as a binder can change the characteristics of coal fly ash, decrease specific surface area and adsorption capability. The adsorption of Pb (II) by coal fly ash granular follows the Langmuir isotherm model with a constant value of $C_{\mu m}$ is 0.173 and KL is 0.329.

© 2015 Semarang State University

[✉]Corresponding author:
Gedung E1 Lantai 2 Fakultas Teknik
Kampus Unnes Sekaran Gunung Pati, Semarang 50229
E-mail: wiwed.unnes@gmail.com

PENDAHULUAN

Bertambahnya industri kelistrikan yang menggunakan batubara sebagai sumber energi mengakibatkan menumpuknya limbah padat, yaitu abu layang yang cukup banyak. PLTU Tanjungjati B, misalnya, menghasilkan abu layang sebanyak 14.000 ton per bulan pada tahun 2008. Limbah abu layang ini belum banyak dimanfaatkan dan hanya ditimbun sehingga menimbulkan pencemaran lingkungan yang cukup serius. Sementara, abu layang tersusun atas SiO_2 dan Al_2O_3 yang mempunyai situs aktif dan *unburned carbon* yang berpori sehingga berpotensi sebagai adsorben (Astuti dkk., 2010).

Di sisi lain, berkembangnya sektor industri tidak hanya menimbulkan dampak positif bagi masyarakat, namun juga memberikan dampak negatif bagi lingkungan, di antaranya pencemaran badan air yang semakin meningkat. Hal ini diperparah oleh keengganan pihak industri untuk mengolah limbah cair sebelum dibuang ke badan air. Salah satu kontaminan yang paling sering ditemukan dalam konsentrasi tinggi di badan air adalah Pb(II). Mengingat Pb(II) ini mempunyai sifat karsinogenik (Astuti dan Susilowati, 2014) yang dapat menyebabkan kanker dan mutasi gen pada manusia, maka harus segera dicari metode penanggulangannya. Salah satu alternatif yang dapat diambil adalah penggunaan limbah abu layang batubara yang ketersediannya cukup melimpah sebagai adsorben Pb(II) (Astuti dan Kurniawan, 2015). Beberapa penelitian penggunaan abu layang sebagai adsorben telah dilakukan diantaranya oleh Montagnaro (2009), Wolard (2000) dan Astuti (2010). Namun, hasil penelitian tersebut masih sulit diaplikasikan di industri karena penggunaan adsorben bentuk serbuk ini memerlukan instalasi penyaringan yang cukup kompleks. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan melakukan granulasi terhadap adsorben berbasis abu layang batubara dengan penambahan karagenan sebagai binder untuk meningkatkan stabilitas mekanis maupun kimia sehingga meningkatkan efektivitas dan efisiensi proses adsorpsi.

METODE

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi FTIR spektro-fotometer, SEM dan *surface area analyzer* untuk karakterisasi adsorben serta AAS untuk analisis kadar Pb(II) dalam larutan pada uji kapasitas adsorpsi, *stopwatch*, neraca analitik, dan beberapa alat gelas.

Bahan-bahan yang digunakan dalam proses adsorpsi yaitu abu layang batubara sebagai

adsorben yang diperoleh dari PT. Tanjungjati Jepara, NaOH, PbNO_3 yang dibeli melalui Merck, akuades dan karagenan.

Modifikasi Abu Layang Batubara Menjadi Adsorben

Abu layang dari PLTU Tanjungjati, Jepara, sebanyak 250 gr dicuci dengan akuades 2 hingga 3 kali untuk menghilangkan kotoran yang terikat seperti tanah liat maupun pasir, kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C untuk menghilangkan kandungan air hingga diperoleh berat konstan. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dihaluskan menggunakan mortar dan diayak hingga lolos ayakan 150 mesh. Abu layang kemudian dimasukkan ke dalam labu alas bulat yang berisi larutan NaOH 3M sebanyak 300 ml dan direfluk pada suhu 60°C selama 6 jam. Selanjutnya layang disaring, dicuci dengan akuades hingga netral dan dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C . Abu layang termodifikasi ini kemudian dikarakterisasi yang meliputi luas permukaan pori, gugus fungsi, dan morfologi. Abu kemudian dibagi dua, untuk diuji kemampuan adsorpsinya sebagai adsorben bentuk serbuk dan digranulasi yang selanjutnya juga diuji kemampuan adsorpsinya.

Granulasi

Adsorben hasil modifikasi selanjutnya dicampur dengan larutan karagenan dengan perbandingan abu layang : larutan karagenan bervariasi (10,15,dan 20%). Adonan yang terbentuk selanjutnya dicetak dengan diameter 0,5 cm dan dioven pada suhu 110°C .

Uji Kemampuan Adsorpsi

Analisis Adsorpsi larutan Pb(II) menggunakan abu layang termodifikasi serbuk dan granular dilakukan dengan cara mengontakkan 1 gram adsorben dengan 50ml larutan Pb (II) pada konsentrasi tertentu (20,40,60,80,100mg/g) dalam erlenmeyer 100ml. Campuran tersebut selanjutnya dishaker dengan kecepatan 120rpm selama 180 menit. Adsorpsi ini dilakukan pada pH 5. Larutan hasil adsorpsi selanjutnya dipisahkan dari adsorbennya dan dianalisis kandungan ion Pb (II) menggunakan *atomic absorption spectrophotometer* (AAS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi abu layang Tanjungjati

Komposisi kimia abu layang Tanjungjati, sebagaimana terlihat pada Tabel 1, menunjukkan bahwa kandungan terbesar dalam abu layang

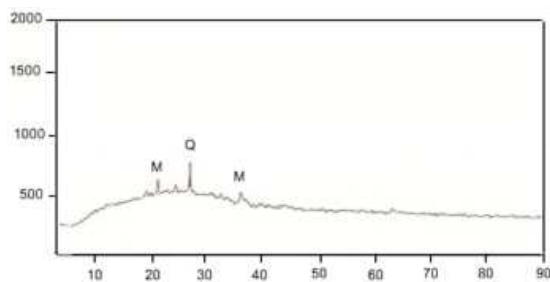
tersebut adalah SiO₂, Al₂O₃, dan karbon yang tidak terbakar (*unburned carbon*). Keberadaan SiO₂ dan Al₂O₃ yang mengandung situs aktif serta *unburned carbon* yang merupakan material berpori memungkinkan abu layang dapat digunakan sebagai adsorben.

Tabel 1. Komposisi kimia abu layang tanjungjati.

Component	Content (%wt)
SiO ₂	36.47
Al ₂ O ₃	19.27
CaO	6.56
MgO	2.94
Fe ₂ O ₃	10.74
MnO	0.07
Na ₂ O	1.76
K ₂ O	1.77
CuO	0.01
As ₂ O ₃	0.01
P ₂ O ₅	0.25
SO ₃	1.04
Carbon	19.11

(Sumber : Astuti dkk., 2014)

Namun, akibat adanya pemanasan batubara pada suhu tinggi mengakibatkan SiO₂ dan Al₂O₃ berada pada fase kristalnya yaitu sebagai *quartz* (SiO₂) dan *mullite* (3Al₂O₃.2SiO₂) (Astuti dkk., 2015). Hal ini ditunjukkan oleh difraktogram pada Gambar 1, yang memperlihatkan adanya puncak tajam pada 2θ=26,7; 2θ=20,97 dan 2θ=35,8 yang merupakan puncak karakteristik dari kristal quartz dan mullite (Landman, 2003).

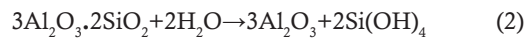


Gambar 1. Difraktogram abu layang Tanjungjati (sumber: Astuti dkk., 2014)

Modifikasi abu layang sebagai adsorben

Sebelum digunakan sebagai adsorben, abu layang batubara perlu dimodifikasi terlebih dahulu sehingga diperoleh adsorben yang mempunyai

kemampuan adsorpsi tinggi. Modifikasi dilakukan melalui reaksi abu layang dengan larutan NaOH 3M pada suhu 60°C selama 6 jam. NaOH dapat bereaksi dengan *quartz* dan *mullite* pada abu layang, membentuk natriumsilikat dan natrium aluminat yang larut dalam air, sebagaimana terlihat pada reaksi sebagai berikut (Schneider and Komarneni, 2005).

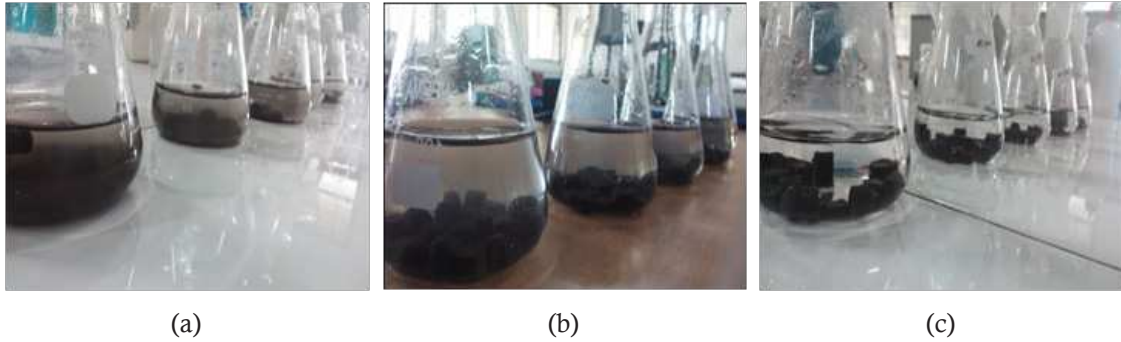


Distorsi yang disertai dengan pemecahan ikatan pada silika fase *quartz* tersebut membuat struktur silika menjadi lebih terbuka, sehingga adsorbat lebih mudah mengakses situs aktif yang terdapat pada SiO₂ dan Al₂O₃. Hal ini terlihat dari naiknya luas permukaan spesifik abu layang dari 10,4 menjadi 22,3m²/g setelah reaksi abu layang dengan larutan NaOH.

Karakterisasi abu layang granular

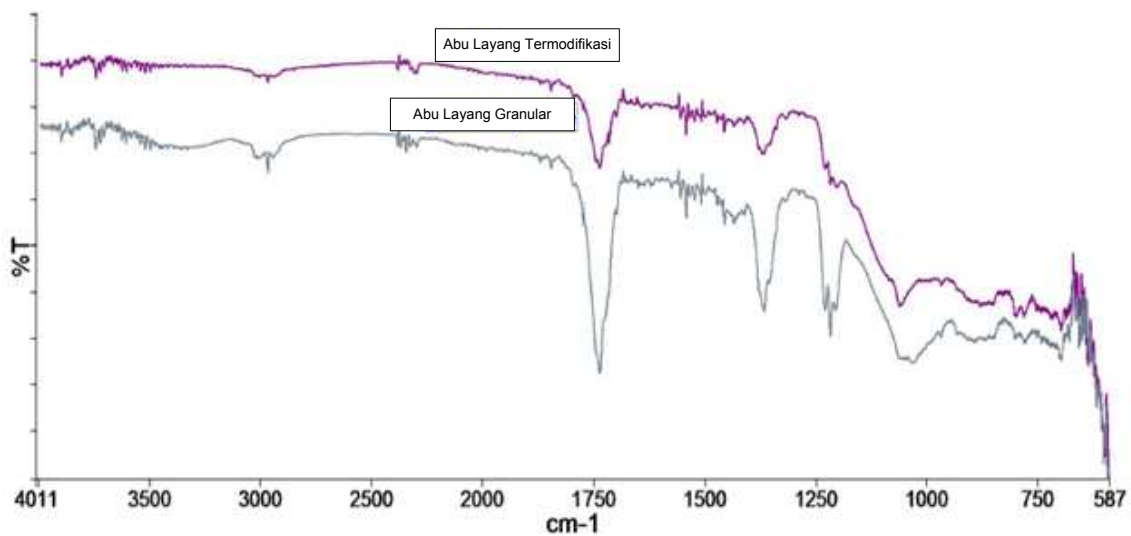
Pada proses granulasi, digunakan karagenan sebagai binder yang ditambahkan pada abu layang termodifikasi. Hal ini karena penambahan karagenan dapat menghasilkan abu layang granular dengan tekstur dan kualitas yang lebih baik jika dibandingkan dengan binder lain seperti alginat maupun kaolin. Daya larut karagenan juga jauh lebih kecil. Hal ini dipengaruhi oleh adanya gugus sulfonat yang bersifat hidrofilik. Selain gugus sulfonat, karagenan juga mengandung kation seperti sodium, potassium, kalsium dan magnesium. Banyaknya fraksi sulfonat dan keseimbangan kation dalam air menentukan ketebalan atau kekuatan gel yang dibentuk karagenan (Campo et al., 2009), sehingga karagenan cocok digunakan sebagai binder dalam proses granulasi pembuatan adsorben.

Granulasi terhadap abu layang hasil modifikasi menggunakan karagenan sebagai binder dilakukan dengan variasi 10,15 dan 20% (berat). Untuk memperoleh adsorben granular dengan tekstur dan kualitas yang baik tanpa banyak merubah struktur maka penambahan karagenan yang dibutuhkan lebih baik sekecil mungkin namun dengan daya larut adsorben granular yang juga sekecil mungkin. Semakin tinggi kelarutan adsorben granular terhadap air maka kualitas adsorben semakin menurun. Uji kelarutan dilakukan menggunakan shaker pada kecepatan 120 rpm selama 180 menit. Hasil dari uji kelarutan disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil uji kelarutan adsorben berbasis abu layang granular dengan penambahan binder karagenan (a) 10%(b) 15% (c) 20% berat

Spectrum



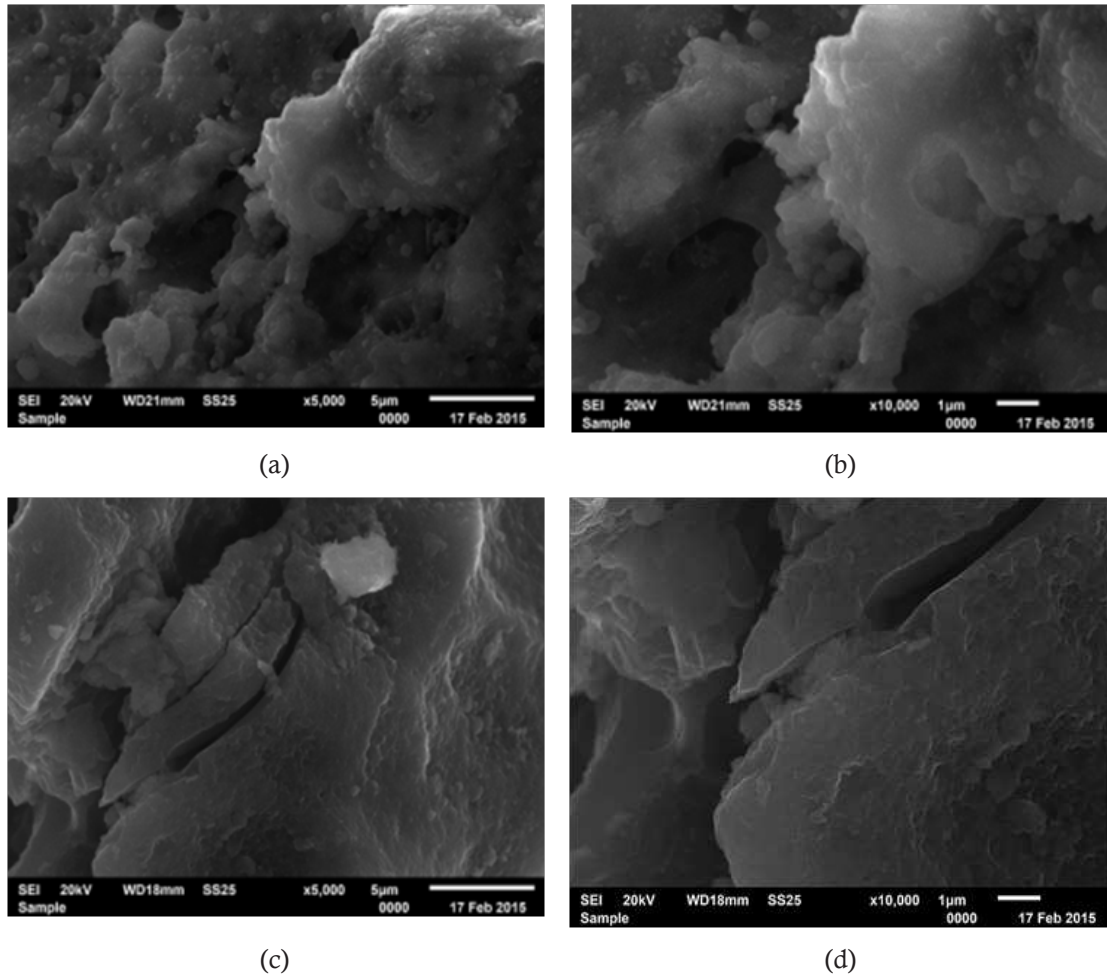
Gambar 3. Spektra IR abu layang termodifikasi dan abu layang granular.

Data pada Gambar 2 menunjukkan bahwa larutan yang mengandung abu layang granular dengan kadar karagenan 20% terlihat paling bening. Hal ini menunjukkan bahwa abu layang granular pada Gambar 2c memiliki kelarutan yang paling kecil. Gambar 2 juga menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi karagenan, maka larutan semakin jernih, atau dengan kata lain, kelarutan abu layang granular menjadi semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh adanya gugus sulfonat dalam karagenan sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya.

Keberadaan gugus sulfonat ini juga terlihat pada spektra IR abu layang granular yang dianalisis pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} , sebagaimana tersaji pada Gambar 3. Gambar 3 menunjukkan bahwa abu layang hasil aktifasi memiliki puncak serapan pada 1738cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi OH tekukan, pada 1371cm^{-1} yang adanya vibrasi rentangan asimetris eksternal (Si-O-Si) dan internal (O-Si-O) (Sastrohamidjojo, 1992)serta pada 1059cm^{-1} yang

menunjukkan adanya perubahan ikatan gelombang yang lebih rendah, yang dipengaruhi oleh NaOH yang memutus ikatan Si-O-Si. Hal ini menguatkan adanya dugaan terjadinya peristiwa distorsi yang disebabkan oleh NaOH. Sementara pada abu layang granular terjadi pergeseran serapan dari 1738.97cm^{-1} menjadi 1738.83cm^{-1} dan kenaikan intensitas yang semakin besar. Hal ini menunjukkan adanya perubahan pada gugus O-H yang disebabkan oleh adanya penambahan gugus dari karagenan. Setelah granulasi juga terlihat adanya puncak baru pada 1217.05cm^{-1} . yang menunjukkan adanya gugus S=O, yang merupakan gugus sulfonat dari karagenan.

Keberadaan karagenan dalam abu layang granular dapat menurunkan luas permukaan abu layang. Abu layang termodifikasi memiliki luas permukaan spesifik sebesar $22.278\text{ m}^2/\text{g}$, sedangkan pada abu layang granulasi memiliki luas permukaan spesifik $5,9\text{ m}^2/\text{g}$. Penurunan luas permukaan pada abu layang granular ini disebabkan adanya karagenan yang menutup sebagian



Gambar 4. Morfologi permukaan (a) abu layang termodifikasi dengan perbesaran 5.000 x (b) abu layang termodifikasi dengan perbesaran 10.000 x (c) abu layang granular dengan perbesaran 5.000 x (d) abu layang granular dengan perbesaran 10.000 x.

pori abu layang sebagaimana terlihat dari morfologi abu layang granular.

Analisis morfologi permukaan abu layang sebelum dan setelah proses granulasi, menggunakan *scanning electron microscope* (SEM) tersaji pada Gambar 4. Pada Gambar 4 tersebut terlihat bahwa abu layang hasil modifikasi mempunyai permukaan relatif kasar dan penuh pori. Sementara, abu layang granular terlihat mempunyai permukaan yang jauh lebih halus dan jumlah pori yang jauh lebih sedikit. Hal ini karena penambahan karagenan dapat menutup sebagian pori sehingga memperhalus permukaan adsorben sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya.

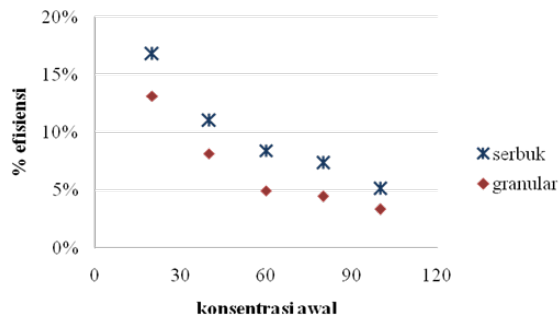
Uji kemampuan adsorpsi abu layang granular

Uji kemampuan adsorpsi dilakukan terhadap abu layang termodifikasi serbuk dan granular pada kondisi pH 5 selama 180 menit. Hasil uji adsorpsi ini tersaji pada Gambar 5. Data pada Gambar 5 menunjukkan bahwa kemampuan

adsorpsi abu layangserbuk lebih tinggi daripada abu layanggranular. Hal ini dapat dipahami mengingat luas permukaan abu layang granular jauh berkurang dengan adanya penambahan karagenan, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Namun, mengingat penurunan efisiensi ini tidak terlalu signifikan, maka kemungkinan adanya penambahan gugus sulfonat dari karagenan dapat memberikan kontribusi terhadap penyediaan situs adsorpsi. Gambar 5 juga menunjukkan bahwa seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan, efisiensi adsorpsi semakin berkurang. Hal ini karena semakin tinggi konsentrasi awal larutan maka jumlah situs aktif pada adsorben yang tersedia untuk proses adsorpsi semakin berkurang. Selain itu, menurunnya efisiensi adsorpsi ini juga disebabkan oleh adanya efek sterik dari ion Pb(II) yang telah terikat pada situs aktif sehingga kemampuan ion Pb(II) untuk dapat terikat pada situs aktif yang masih kosong menjadi berkurang.

Isoterm Adsorpsi

Model isotherm adsorpsi yang dipelajari pada penelitian ini adalah isotherm Langmuir (Persamaan 4) dan Freundlich (Persamaan 5) (Oscikdan Cooper, 1982). Langmuir mengasumsikan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs aktif yang proporsional dengan luas permukaan. Masing-masing situs aktif ini hanya dapat mengadsorpsi satu molekul, sehingga adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal (monolayer).



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap % efisiensi pada abu layang termodifikasi serbuk dan granular

Sementara, pada persamaan Freundlich dimungkinkan terdapat permukaan yang heterogen.

$$C_{\mu} = C_{\mu m} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$C_{\mu} = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

dengan C_{μ} adalah konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (mol/g), $C_{\mu m}$ adalah konsentrasi adsorbat maksimum di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (mol/g), C_e adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan setimbang (mol/L), K_L adalah konstanta Langmuir terkait dengan afinitas situs adsorpsi (L/mol) dan K_F adalah konstanta Freundlich terkait dengan kapasitas adsorpsi.

Berdasarkan nilai koefisien determinasi (R^2) pada linieritas persamaan (4) dan (5), diketahui bahwa model isotherm Langmuir mempunyai nilai R^2 yang lebih mendekati 1, yaitu sebesar 0,988 sementara model isotherm Freundlich mempunyai nilai R^2 0,782. Dengan demikian, model isotherm Langmuir yang lebih memenuhi dengan nilai tetapan $C_{\mu m}$ sebesar 0,173 dan nilai K_L sebesar 0,329.

SIMPULAN

1. Penambahan karagenan sebagai binder dalam proses granulasi mengubah karakteristik abu layang dan menurunkan luas permukaan spesifik
2. Kemampuan adsorpsi abu layang terhadap ion Pb(II) menurun dengan adanya proses granulasi.
3. Adsorpsi ion Pb(II) oleh abu layang granular memenuhi model isotherm Langmuir dengan nilai tetapan $C_{\mu m}$ sebesar 0,173 dan nilai K_L sebesar 0,329.

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, W., Bendiyasa I M., Wahyuni, E.T., Prasetya, A. 2010. The Effect of Coal Fly Ash Crystallinity Toward Methyl Violet Adsorption Capacity. *AJChE*. 10(1): 8-14.
- Astuti, W., Kurniawan, B. 2015. Sintesis Adsorben Berbasis Lignoselulosa dari Kayu Randu (*Ceiba Pentandra L.*) untuk Menjerap Pb(II) dalam Limbah Cair Artifisial. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 3(2): 12-18.
- Astuti, W., Susilowati, N. 2014. Adsorpsi Pb²⁺ dalam Limbah Cair Artifisial Menggunakan Sistem Adsorpsi Kolom dengan Bahan isian Abu Layang Batubara Serbuk dan Granular. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 4(1): 35-43.
- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A., Bendiyasa, I M. 2014. The Character of Dual Site Adsorbent on Coal Fly Ash Toward Benzene Adsorption. *European Journal of Sustainable Development*. 3(3): 227-234.
- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A., Bendiyasa, I M. 2015. Coal Fly Ash as A Dual Site Material for Cr(IV) Adsorption: Comparison Between Single Site and Dual Site Isotherm Models. *Advance Material and Research*. 1101: 227-234.
- Campo, V.L., Kawano, D.F., Silva Júnior, D.B., Ivone Carvalho, I. 2009. Carrageenans: Biological Properties, Chemical Modifications and Structural Analysis. *Carbohydrate Polymers*. 77: 167-180.
- Landmann, A.A. 2003. *Literature Review of Fly Ash in Aspects of Solid-State Chemistry of Fly Ash and Ultramarine Pigments*. University of Pretoria etd.
- Montagnaro F. Santoro. L 2009. Reuse of Coal Combustion Ashes as Dyes and Heavy Metal Adsorbents Effect of Sieving and Demineralization on Waste Properties and Adsorption capacity. *Chemical Engineering Journal*. 150: 174-180.
- Oscik, J., I.L. Cooper. 1982. *Adsorption*. Ellis Horwood Limited. England.
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty. Yogyakarta, Indonesia.
- Woolard CD Petrus K Hors M.V.D 2000 The Use of Modified Abu Layang as An Adsorbent of Lead. *Water S.A.* 26 (4): 531-536.