

KAJIAN ADSORPSI MERKURI (II) DALAM LARUTAN Hg(NO₃)₂ OLEH ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI BENTONIT

STUDY ON MERCURY (II) ADSORPTION Hg(NO₃)₂ SOLUTION BY BENTONITE MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE

Deni Cahyadi, Eny Susilowati

Balai Besar Bahan dan Barang Teknik – Kementerian Perindustrian
Jl. Sangkuriang No.14, Bandung, Telp. (022) 2504828, Fax (022) 2502027
Email: ajeungan@gmail.com

Diterima: 11 April 2013

Direvisi: 16 Mei 2013

Disetujui: 4 Juni 2013

ABSTRAK

Berdasarkan hasil penelitian mengenai pembuatan sensor elektrokimia hasil modifikasi pasta karbon dengan mineral montmorillonite, terbuka kemungkinan untuk menghasilkan sensor elektrokimia hasil modifikasi pasta karbon dengan menggunakan bahan mineral lokal seperti bentonit. Kajian ini menjelaskan interaksi yang terjadi antara elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit dengan ion merkuri (II) dalam larutan Hg(NO₃)₂ pada berbagai konsentrasi. Percobaan dilakukan dengan menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit (EPKTB) pada perbandingan komposisi karbon-bentonit (4:2), dengan tegangan 1 volt, waktu 3 menit, dan pH 3. Pengukuran hasil adsorpsi dilakukan menggunakan metode spektroskopi serapan atom (CV-AAS), dengan mengukur konsentrasi merkuri (II) sebelum dan sesudah prakonsentrasi dalam larutan Hg(NO₃)₂. Hasil percobaan menunjukkan interaksi yang terjadi mengikuti model adsorpsi isothermal Freundlich dengan energi adsorpsi sebesar 120,07 kJ/mol serta memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 0,53 mg/g.

Kata kunci: adsorpsi, elektroda pasta karbon, bentonit, merkuri

ABSTRACT

According to research on making electrochemical electrode from modification of carbon-paste material, it has possibility to make electrochemical sensor from modification of carbon-paste material with local minerals such as bentonite. The study explained about interaction between Bentonite-Modified Carbon Paste (BMCP) Electrode and mercury (II) ion in Hg(NO₃)₂ solution at various concentrations. Experimental work was conducted using electrode at composition ratio of carbon-bentonite (4:2), at 1.0 volt, preconcentration time at 3 minutes, and acidity at 3. Adsorption result was determined by using Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry (CV-AAS) analysis method, which measure on mercury (II) content in Hg(NO₃)₂ solution before and after preconcentration. Analysis result shows that interaction between Carbon-Pasted Bentonite Modified Electrode and mercury (II) ion on Hg(NO₃)₂ solution followed Freundlich isothermal adsorption models, with adsorption energy 120.07 kJ/mol and capacity 0.53 mg/g.

Keywords: adsorption, carbonpasted electrode, bentonite, mercury

PENDAHULUAN

Merkuri merupakan salah satu unsur logam berat yang berbahaya dan penggunaan-nya mulai dilarang di berbagai negara, baik melalui regulasi RoHS ataupun regulasi berupa peraturan pemerintah. Bahaya merkuri baik terhadap lingkungan maupun kesehatan telah banyak terjadi, kasus pencemaran seperti di Teluk Minamata, Jepang dan Teluk Buyat, merupakan

bukti nyata bahaya pencemaran merkuri. Metode analisis untuk menentukan kadar merkuri dalam suatu contoh, dapat dilakukan dengan menggunakan metode AAS (*Atomic Absorption spectrophotometry*), ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometry*), X-RAY, dan MS (*Mass Spectrophotometry*) atau Voltametri. Metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing,

seperti harga, sensitivitas, selektivitas, rentang konsentrasi, portabilitas untuk di lapangan, dll.

Prinsip elektrokimia dalam analisis merkuri dapat diterapkan pada metode voltametri stripping anoda atau *Anodic Stripping Voltammetry (ASV)*. Karbon merupakan elektroda yang banyak digunakan karena mudah diperoleh dan konduktivitas yang baik sedangkan bentonit mempunyai sifat hidrofilik pada permukaannya sehingga merupakan adsorben yang sangat baik untuk senyawa anorganik dan logam-logam berat termasuk merkuri. Pencampuran bentonit dengan karbon dalam bentuk pasta, kemungkinan akan dihasilkan elektroda yang memiliki konduktivitas tinggi dan dapat mengadsorpsi ion merkuri (II). Berdasarkan hasil penelitian terhadap kinerja Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit (EPKTB) sebagai sensor elektrokimia pada analisis ion merkuri (II) pada tahap pre-konsentrasi [1], diperoleh respon yang berpotensi untuk dikembangkan menjadi sensor elektrokimia untuk ion merkuri (II).

Penelitian mengenai pembuatan elektroda untuk analisis merkuri yang telah dilakukan antara lain: elektroda karbon gelas termodifikasi *ferrocenoyl polythia crown ether-nafion* dengan batas deteksi 10^{-9} mol.L⁻¹ Hg²⁺, elektroda pasta karbon termodifikasi *humic acid* dengan batas deteksi 5×10^{-10} mol.L⁻¹ Hg²⁺, elektroda pasta karbon termodifikasi penukar anion (*anion exchanger*) dengan batas deteksi [1] $\mu\text{g.L}^{-1}$ Hg²⁺, dan elektroda grafit termodifikasi kompleks emas (III) *pyrolidinethiokarbamat* dengan batas deteksi 5 ppb (ng.L⁻¹).

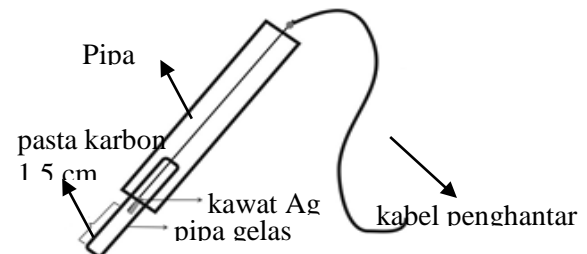
Penelitian tentang penggunaan elektroda pasta karbon dengan *modifier bentonit* untuk digunakan dalam analisis merkuri belum banyak dilaporkan [2]. Tujuan dari kajian penelitian ini adalah untuk mengevaluasi model adsorpsi isothermal yang sesuai dengan adsorpsi merkuri oleh EPKTB.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Balai Besar Bahan dan Barang Teknik. Bahan yang digunakan dalam penelitian yaitu bentonit alam jenis Pagoda S dari daerah Tasikmalaya, serbuk grafit, minyak parafin teknis, aquadest, asam nitrat pekat p.a dan 1.000 mg/L larutan standar Hg(NO₃)₂.

Tahap awal penelitian adalah pembuatan batang elektroda seperti pada Gambar 1. Pipa gelas yang memiliki panjang 5 cm dan diameter

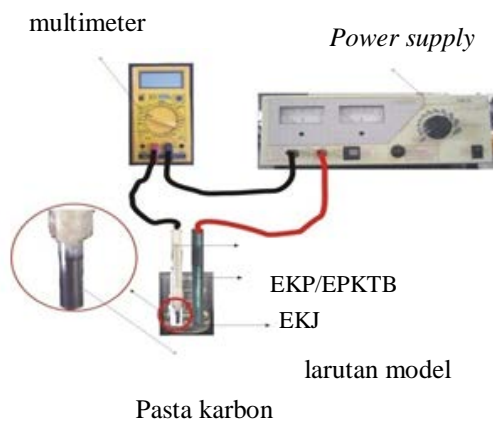
0,5 cm disambungkan dengan lem kaca pada suatu pipa plastik yang memiliki panjang 12 cm dan diameter 1,3 cm. Bagian ini disebut batang elektroda. Pada bagian tengah dalam pipa plastik dimasukkan kawat Ag. Ujung kawat Ag dihubungkan dengan suatu kabel penghantar listrik yang memiliki panjang 45 cm.



Gambar 1. Bagian Batang Elektroda pada Pembuatan EPK dan EPKTB

Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit (PKTB) dibuat dengan menggunakan serbuk grafit, serbuk bentonit, dan minyak parafin. Serbuk grafit disiapkan dengan cara mengambil bahan baku grafit dari batu baterai ukuran A1 dengan beda potensial 1,5 volt merek ABC. Batangan grafit yang diperoleh kemudian digerus sampai halus menggunakan lumpang dan alu. Hasil gerusan diayak dengan ayakan 100 mesh. Serbuk grafit yang digunakan untuk membuat PKTB adalah serbuk grafit yang lolos ayakan (≤ 100 mesh). Serbuk bentonit yang digunakan adalah bentonit alam jenis Pagoda S berasal dari Tasikmalaya. Bentonit yang diperoleh kemudian digerus sampai halus menggunakan lumpang dan alu. Hasil gerusan diayak dengan ayakan 100 mesh. Serbuk bentonit yang digunakan untuk membuat pasta karbon termodifikasi bentonit adalah serbuk bentonit yang lolos ayakan (≤ 100 mesh). Minyak parafin yang digunakan adalah minyak parafin teknis yang berlabel Bratako kemasan 250 mL. Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit (PKTB) dibuat dengan cara mencampurkan serbuk karbon dan serbuk bentonit, kemudian ditambahkan minyak parafin dan diaduk sampai terbentuk pasta.

Pada percobaan ini digunakan komposisi karbon-bentonit-parafin (4:2:2). Pada Gambar 2 ditunjukkan bahwa EPKTB dihubungkan pada kutub negatif (-) *power supply* sebagai katoda. Elektroda Kalomel Jenuh dihubungkan dengan kutub positif (+) *power supply* sebagai anoda. EPKTB dihubungkan dengan multimeter untuk mengukur nilai respon arus dari rangkaian sel elektrokimia ini.



Gambar 2. Rangkaian Sel Elektrokimia Sensor Amperometrik

Untuk mengetahui pengaruh komposisi karbon dan bentonit terhadap adsorpsi ion Hg^{2+} digunakan EPKTB dengan 2 (dua) komposisi karbon dan bentonit yang berbeda. Kedua EPKTB tersebut selanjutnya digunakan dalam uji pengaruh waktu prekonsentrasi terhadap kinerja elektroda. EPKTB dengan karbon : bentonit = 5 : 1, dibuat dengan menimbang 10 gram serbuk karbon (≤ 100 mesh) dicampur dengan 2 gram serbuk bentonit (≤ 100 mesh), kemudian diaduk sampai homogen ditambahkan 2 mL minyak parafin dan diaduk sampai terbentuk pasta. Pasta yang terbentuk dimasukkan ke dalam wadah elektroda dan dipasangkan dengan batang elektroda. EPKTB dengan karbon : bentonit = 4 : 2, dibuat dengan menimbang 8 gram serbuk karbon (≤ 100 mesh) dicampur dengan 4 gram serbuk bentonit (≤ 100 mesh), kemudian diaduk sampai homogen. Kedalam campuran ditambahkan 2 mL minyak parafin dan diaduk sampai terbentuk pasta. Pasta yang terbentuk dimasukkan ke dalam wadah elektroda dan dipasangkan batang elektroda.

Untuk melakukan pengujian terhadap pengaruh konsentrasi Hg^{2+} disediakan tiga buah gelas kimia 100 mL yang masing-masing berisi 75 mL larutan uji $Hg(NO_3)_2$ yang memiliki konsentrasi berbeda, yaitu 1, 4, 5, 6 dan 7 mg/L. Pada masing-masing larutan tersebut diterapkan beda potensial sebesar 1 volt dengan elektroda EPKTB sebagai katoda dan EKJ sebagai anoda, kemudian masing-masing larutan uji diberi waktu prekonsentrasi selama 3 menit.

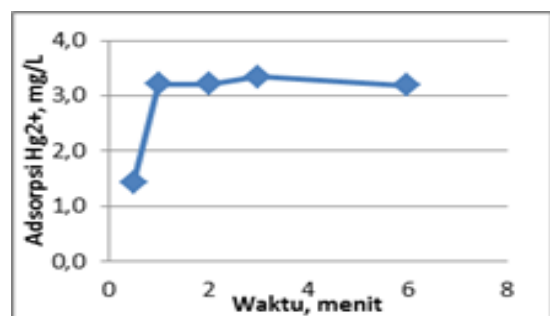
Analisis larutan Hg^{2+} dilakukan dengan menggunakan metode CV-AAS, merek Perkin Elmer model AA100, meliputi: setting alat, pembuatan kurva kalibrasi, dan pengukuran larutan uji. Setting alat CV-AAS dilakukan

dengan mengganti flame AAS dengan MHS (*Mercury Hydride System*) dan memasang lampu merkuri sebagai sumber sinar. Kurva kalibrasi dibuat dengan menggunakan larutan standar disekitar wilayah kerja yaitu; 0, 2, 5, dan 10 ppm [1].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Batang elektroda yang terbuat dari batang gelas dan kawat platina sebagai konduktor, dibuat terpisah dengan wadah elektroda pasta karbon untuk memudahkan proses penggunaan kembali (*reuse*). Wadah elektroda dengan mudah dipasang dan dilepas dari batang elektroda sehingga sangat mudah untuk dibersihkan dan diisi kembali dengan pasta karbon termodifikasi bentonit. Karbon dan bentonit yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan EPKTB terlebih dahulu dihaluskan dan diayak kembali sehingga memiliki ukuran minimum 100 mesh. Dengan ukuran partikel bahan baku yang kecil dan berukuran relatif sama, diharapkan dapat diperoleh campuran karbon-bentonit yang homogen dan menghasilkan pasta yang baik. Ujung batang elektroda dan wadah elektroda pasta karbon dilengkapi dengan gelas yang terasah untuk memudahkan pada saat memasang dan melepas elektroda serta dapat membuat elektroda terpasang dengan kuat dan tidak mudah lepas.

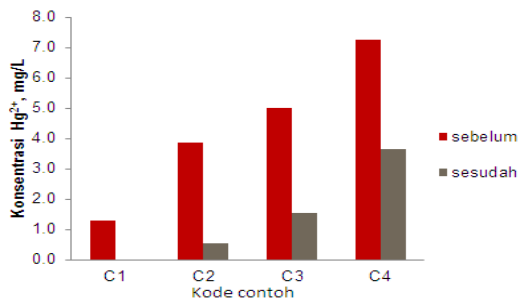
Dengan menggunakan 3,872 mg/L larutan $Hg(NO_3)_2$, pengaruh waktu pengujian terlihat dan kapasitas adsorpsi elektroda dapat diperkirakan. Pada Gambar 3 terlihat kondisi yang relatif konstan terjadi pada waktu prekonsentrasi setelah 1 menit. Di atas 1 menit, tidak terlihat perubahan yang berarti, sehingga jika diterapkan waktu pengujian yang lebih lama dari 1 menit tidak akan memberi kemampuan adsorpsi yang berbeda.



Gambar 3. Adsorpsi Hg^{2+} dari Larutan $Hg(NO_3)_2$ (3,872mg/L) pada Beberapa Waktu Prekonsentrasi

Berdasarkan hasil percobaan di atas, diketahui waktu prekonsentrasi minimum adalah 1 menit dengan perkiraan adsorpsi optimum EPKTB sekitar sekitar 3,0–3,5 mg/L. Pada percobaan selanjutnya digunakan waktu prekonsentrasi optimum selama 3 menit dengan harapan selama rentang waktu tersebut kondisi adsorpsi optimum sudah tercapai dan kemungkinan terjadinya perubahan adsorpsi ion Hg^{2+} lebih kecil.

Pengukuran adsorpsi ion Hg^{2+} oleh EPKTB terhadap variasi konsentrasi larutan $Hg(NO_3)_2$ diperlihatkan pada Gambar 4. Dari hasil percobaan yang dilakukan, untuk larutan dengan konsentrasi 1,298 mg/L (C_1), seluruh analit teradsorpsi, sehingga jumlah analit optimum yang dapat diadsorpsi oleh EPKTB tidak dapat ditentukan.

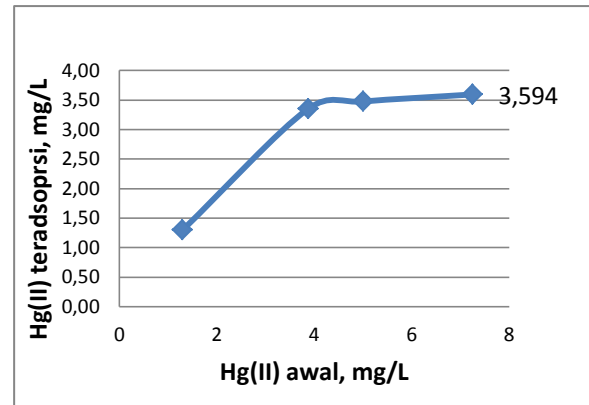


Gambar 4. Konsentrasi Sebelum dan Sesudah Prekonsentrasi

Pada percobaan digunakan larutan 1,298(C_1), 3,872 (C_2), 5,000 (C_3) dan 7,250(C_4) mg/L Hg^{2+} . Sesudah hasil percobaan diperoleh, tidak ada konsentrasi yang tersisa untuk larutan C_1 sedangkan larutan yang tersisa 0,524 (C_2) 1,526 (C_3) dan 3,656 (C_4) mg/L Hg^{2+} . Dapat diketahui jumlah analit yang diadsorpsi dari selisih antara konsentrasi sebelum dan sesudah percobaan, dimana untuk C_2 jumlah analit yang teradsorpsi sebesar 3,348 mg/L, untuk C_3 jumlah analit yang teradsorpsi sebesar 3,474 mg/L, untuk C_3 jumlah analit yang teradsorpsi sebesar 3,458 mg/L dan untuk C_4 jumlah analit yang teradsorpsi sebesar 3,594 mg/L. Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit (EPKTB) yang disiapkan memiliki ukuran yang tetap sesuai dengan ukuran diameter dari wadahnya. Dengan melakukan percobaan menggunakan variasi konsentrasi analit, maka dapat diketahui jumlah optimum analit Hg^{2+} yang dapat diadsorpsi oleh EPKTB tersebut.

Untuk menentukan adsorpsi optimum ion Hg^{2+} oleh EPKTB dibuat kurva seperti yang

ditunjukkan pada Gambar 5. Pada kurva tersebut diperoleh adsorpsi optimum sebesar 3,594 mg/L.

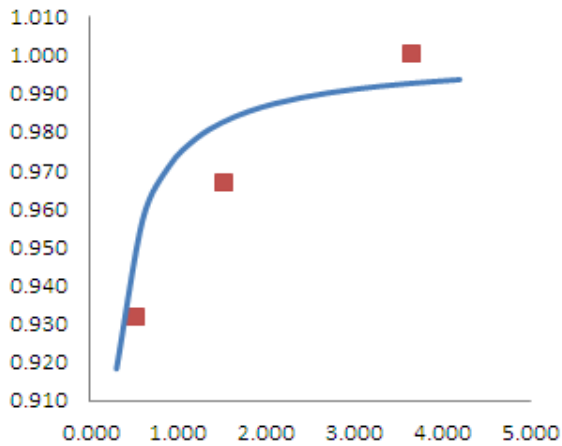


Gambar 5 Kurva Adsorpsi Hg^{2+} oleh EPKTB terhadap Konsentrasi Larutan Hg^{2+} yang Berbeda

Dari hasil penimbangan terhadap tiga buah EPKTB diperoleh 0,4873, 0,5205 dan 0,5103 g, sehingga massa rata-rata EPKTB adalah 0,5060 g dan volume larutan 75 mL. Dengan membandingkan nilai adsorpsi optimum dengan massa EPKTB, maka diperoleh kapasitas adsorpsi optimum ion Hg^{2+} oleh EPKTB sebesar 0,53 mg/g. Artinya tiap 1 gram EPKTB dapat mengadsorpsi 0,53 mg Hg.

Untuk melakukan evaluasi terhadap jenis adsorpsi Hg^{2+} oleh EPKTB dilakukan *fitting* kurva data fraksi permukaan EPKTB yang mengadsorpsi ion Hg^{2+} (θ) terhadap konsentrasi larutan $Hg(NO_3)_2$ pada kesetimbangan (C_a), dengan menggunakan model adsorpsi isothermal [3] Langmuir dan Freundlich. Asumsi bahwa luas permukaan EPKTB sebanding dengan adsorpsi optimum ion Hg^{2+} oleh EPKTB dan luas permukaan EPKTB yang mengadsorpsi ion Hg^{2+} sebanding dengan adsorpsi yang terjadi pada masing-masing variasi konsentrasi, maka nilai θ dapat ditentukan.

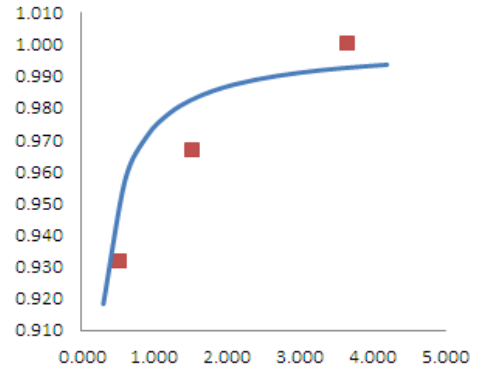
Selanjutnya dengan menggunakan data pada Tabel 1, dilakukan *fitting* kurva fraksi Hg^{2+} teradsorpsi EPKTB sebagai fungsi konsentrasi larutan pada kesetimbangan terhadap model adsorpsi isothermal [5] dengan persamaan Langmuir $\theta = \frac{K_L C_a}{(1+K_L C_a)}$, ditunjukkan oleh Gambar 6, jika suatu hasil perhitungan fungsi regresi-linear menggunakan program ms.excel. sistem memenuhi model adsorpsi isothermal Langmuir kemungkinan memiliki permukaan adsorben yang homogen dan atau tidak terjadi interaksi antar partikel adsorbat.



Gambar 6. Model Adsorpsi Isothermal Langmuir

Model lain yang dapat digunakan untuk menjelaskan fenomena adsorpsi isothermal adalah model adsorpsi isothermal dari Freundlich yang

memiliki persamaan $\theta = K_F C_a^{1/n}$. Hasil *fitting* kurva fraksi Hg^{2+} teradsorpsi EPKTB sebagai fungsi konsentrasi larutan pada kesetimbangan terhadap persamaan Freundlich diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Model Adsorpsi Isothermal

Tabel 1. Data Adsorpsi Hg^{2+}

No.	C_{max}	C_0 , mg/L	C_a , mg/L	C_{ads} , mg/L	$\Theta = (C_{ads}/C_{max})$
1	3.594	3.872	0.524	3.348	0.932
2	3.594	5.000	1.526	3.474	0.967
3	3.594	7.25	3.656	3.594	1.000

Berdasarkan hasil *fitting* kurva data percobaan dengan menggunakan model adsorpsi Langmuir dan Freundlich, dengan menggunakan Chi-square test, sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 2, ternyata model adsorpsi yang paling cocok adalah model adsorpsi isothermal Freundlich karena memiliki nilai χ^2 (*chi-square*) paling kecil sebesar = 0,9999858.

Tabel 2. Uji *Chi-square* (χ^2)

θ_{test}	$\theta_{Langmuir}$	χ^2 (Langmuir)	$\theta_{Freundlich}$	χ^2 (Freundlich)
0.932	0.952	1.99925	0.931	0.999998
0.967	0.983	858	0.968	58
1.000	0.993		0.999	

Model adsorpsi isothermal Freundlich mengikuti persamaan: $\theta = K_F C_a^{1/n}$; sehingga dengan melakukan ekstrapolasi fungsi power pada microsoft excel, diperoleh persamaan garis $y = 0,9532 x^{0,0364}$; dengan demikian diperoleh nilai konstanta Freundlich (K_F) = 0,9532.

Fenomena adsorpsi yang mengikuti model adsorpsi isothermal Freundlich memiliki karak-

teristik permukaan adsorben yang tidak homogen. Pada percobaan yang dilakukan, adsorben yang digunakan berupa pasta yang terdiri dari campuran karbon dan bentonit, sehingga akan dihasilkan permukaan adsorben yang tidak homogen.

Penentuan energi adsorpsi merkuri(II) oleh adsorben EPKTB dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan energi adsorpsi (E); $E = RT \ln K_F$, sehingga diperoleh energi adsorpsi sebesar 120,07 kJ/mol. Berdasarkan besarnya energi adsorpsi yang diperoleh tersebut diduga bahwa proses adsorpsi yang terjadi mengikuti proses adsorpsi kimia karena menurut Adamson [4] minimal energi adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ/mol.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, adsorpsi yang terjadi antara EPKTB dengan ion merkuri (II), mengikuti model adsorpsi isothermal Freundlich dengan energi adsorpsi sebesar 120,07 kJ/mol serta memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 0,53 mg/g.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Balai Besar Bahan dan Barang Teknik, Dr. Agus Setiabudhi, Ali Kusrijadi, Asep Zainussalam, dan Iyan Ferdiana, yang telah membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. Cahyadi, 2007, "Uji Kinerja Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentinit (EPKTB) sebagai Sensor Elektrokimia pada Analisis Ion Merkuri (II)", *Skripsi Sarjana pada Kimia FPMIPA UPI*, Bandung: tidak diterbitkan.
- [2]. Huang, W., Yang, C., Zhang, S., 2002, Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury by use of a Sodium Montmorillonite-Modified Carbon-paste Electrode. *Anal Bioanal Chem* 374: 998-1001.
- [3]. Foo, K.Y., B.H. Hameed, 2009, "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm System", *Chemical Engineering Journal* (2010) 2-10.
- [4]. Khoerunnisa, Fitri, 2005, "Kajian Adsorpsi dan Desorpsi $Ag_2S_2O_3$ dalam Limbah Fotografi pada dan dari Adsorben Kitin dan Asam Humat Terimobilisasi pada Kitin", *Tesis Program Studi Ilmu Kimia Universitas Gajah Mada*, Yogyakarta: tidak diterbitkan.