

Studi Kinetika Adsorpsi Ion Au(III) Menggunakan Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.)

Mellia Harumi

Universitas Katolik Soegijapranata Semarang

mellia.harumi@gmail.com

Faisal Shaleh

Universitas Gadjah Mada

faisal.shaleh@mail.ugm.ac.id

Sri Sudiono

Universitas Gadjah Mada

ssudiono@ugm.ac.id

Triyono

Universitas Gadjah Mada

triyn102@ugm.ac.id

Abstract

Adsorption using biosorbent become an alternatif for recovery heavy metals such as gold from electronic waste. Mangosteen rind can adsorp Au(III) ions in acid condition pH 2 optimally. Kinetics study of Au(III) ions adsorption using mangosteen rind was aim to determine adsorption kinetics model, adsorption rate constanta (k) and activation energy (Ea) Au(III) ions using mangosteen rind. Adsorbent. Adsorbent preparation was carried out using maceration methof for activate adsorption functional group and remove contaminant materials. Au(III) ions adsorption was analyzed by varying temperature and time. Adsorbed Au(III) was determined using Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS) and characterized using Fourier Transform Infra Red (FTIR) Spectroscopy dan X-Ray Diffraction (XRD) Spectroscopy. The result proved that KBM adsorbent could adsorp Au(III) ions effectivelly and follow Ho pseudo-second order kinetic with Ea of 24,65 kJ/mol and k of 2.05×10^{-3} (40□); 3.63×10^{-3} (50□) dan 3.60×10^{-3} (60□) g mg⁻¹ minutet⁻¹ respectivelly.

Keywords: *adsorption, kinetics, activation energy, Au(III)*

Abstrak

Adsorpsi oleh biosorben menjadi alternatif pengambilan logam berat khususnya emas dari limbah elektronik. Kulit buah manggis (KBM) dapat secara optimal mengadsorpsi ion Au(III) dalam suasana asam pH 2. Studi kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh kulit buah manggis (KBM) bertujuan untuk menentukan model kinetika adsorpsi, konstanta laju adsorpsi (k) dan energi aktivasi (Ea) ion Au(III) oleh adsorben KBM. Preparasi adsorben dilakukan dengan metode maserasi untuk mengaktifkan gugus fungsi dan menghilangkan zat pengotor. Adsorpsi ion Au(III) dilakukan dengan variasi temperatur dan waktu. Konsentrasi ion Au(III) ditentukan dengan analisis *Atomic Adsorption Spectroscopy* (AAS) dan karakterisasi adsorben dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) *Spectroscopy* dan *X-Ray Diffraction* (XRD) *Spectroscopy*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa KBM dapat mengadsorpsi ion Au(III) dan mengikuti model kinetika Ho pseudo-orde dua dengan nilai Ea sebesar 24,65 kJ/mol dan nilai k berturut-turut $2,05 \times 10^{-3}$ (40□); $3,63 \times 10^{-3}$ (50□) dan $3,60 \times 10^{-3}$ (60□) g mg⁻¹ minut⁻¹.

Kata kunci: *adsorpsi, kinetika, energi aktivasi, Au(III)*

PENDAHULUAN

Era digitalisasi sudah tidak asing di telinga kita akhir-akhir ini. Bermula dari adanya globalisasi, dimana segala sesuatu menjadi mendunia dan diikuti dengan masuknya era digitalisasi, yaitu istilah munculnya digital dan internet. Salah satu perubahan dalam era digitalisasi adalah pesatnya perkembangan alat komunikasi seperti *handphone* dan komputer yang menuntut kebutuhan manusia akan barang elektronik menjadi semakin tinggi. Keadaan ini menimbulkan permasalahan tersendiri, sebab barang-barang elektronik yang sudah tidak terpakai akan terbuang menjadi limbah elektronik (*e-waste*). Penanganan pembuangan limbah elektronik saat ini telah menjadi perhatian yang serius bagi para peneliti sebab logam berat dan senyawa beracun yang terkandung dalam limbah elektronik dapat menyebabkan kontaminasi air tanah dan resiko kesehatan manusia (Bizzo dkk. 2014).

Menurut Sodhi dan Reimer (2001), limbah elektronik terdiri dari rasio logam : plastik : oksida yaitu 40 : 30 : 30, dimana persentase kandungan logam meliputi Cu (20%), Fe (8%), Sn (4%), Ni (2%), Pb (2%), Zn (1%), Ag (0,2%), Au (0,1%) dan Pd (0,005%). Emas (Au) memiliki kandungan yang relatif sangat kecil dibanding dengan logam lain, namun bila

dikonversikan secara material, emas memiliki nilai ekonomis yang paling tinggi dibanding dengan logam lainnya. Metode adsorpsi menjadi metode yang efisien untuk *recovery* emas dari limbah elektronik, dan adsorben berbasis biosorben menjadi pilihan yang ramah lingkungan (Harumi dkk. 2019).

Biosorben telah banyak digunakan dalam adsorpsi logam emas, diantaranya penggunaan kulit buah manggis (Saraswati dkk. 2019), kitosan (Qu dkk. 2009), asam humat (Prasasti dkk. 2013), kitosan/silika/magnetik (Harumi dkk. 2019). Manggis (*Garcinia mangostana* L.) merupakan salah satu tanaman yang banyak tersebar di negara tropis termasuk Indonesia. Menurut Badan Pusat Statistik tahun 2010, Indonesia telah memproduksi buah manggis sebanyak 84,538 ton, sedangkan porsi buah manggis yang dapat dikonsumsi hanya sekitar 20-30% dan sisanya berupa kulit. Saraswati dkk. (2019) melalui penelitiannya untuk adsorpsi ion Au(III) menyatakan bahwa kulit buah manggis memiliki gugus fungsi -OH yang dapat terprotonasi pada kondisi asam dan berinteraksi dengan AuCl_4^- . Hamamoto dkk. (2009) menyatakan bahwa gugus fenolik mampu mereduksi ion logam menjadi logam. Adsorpsi ion Au(III) oleh kulit buah manggis optimal berada pada pH

2. Dalam studi ini dilakukan penentuan variasi temperatur adsorpsi dan konsentrasi larutan Au(III) untuk menetukan konstanta laju adsorpsi serta energi aktivasi (Ea) adsorpsi ion Au(III) oleh kulit buah manggis.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Dalam penelitian ini digunakan bahan-bahan sseperti kulit buah manggis yang diperoleh dari pedagang buah di Daerah Istimewa Yogyakarta, larutan AuCl_4^- , HCl, NaOH, kertas saring Whattman 42 dan akuades. Sedangkan peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *hot plate*, stirer, lumping dan mortar, ayakan 42 mesh, pH meter (Mettler Toledo). Alat instrumen yang digunakan dalam analisis meliputi foto mikroskop (Mikroskop olympus + Canon Digital Camera eos 40D lensa ZDSLRA-NK), Spektrofotometer Infra Merah (Shimadzu FTIR prestige 21), Diffraktometer Sinar-X (Shimadzu XRD-6000), Spektrofotometer Serapan Atom (Analytikjena contrAA300).

Preparasi Adsoben

Kulit manggis yang telah dipisahkan dengan bagian daging buahnya dipotong 1 cm dan dijemur dibawah sinar matahari kemudian digerus dan diayak. Metode

maserasi dilakukan dengan merendam 20 gram serbuk kulit buah manggis ke dalam 100 mL akuades dan dibiarkan selama 24 jam. Ekstrak padat dipisahkan dan dioven selama 24 jam.

Kinetika Adsorpsi Ion Au(III)

Sebanyak 80 mg adsorben hasil maserasi ditambahkan ke dalam 200 mL larutan AuCl_4^- 80 ppm pH 2 pada kondisi suhu 40°C. Campuran *distirer* dengan variasi waktu 0, 3, 6, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 dan 1400 menit. Campuran disaring dan filtrat dianalisis menggunakan AAS. Padatan dianalisis menggunakan FTIR, XRD dan foro mikroskop. Prosedur yang sama dilakukan pada suhu 50 dan 60°C.

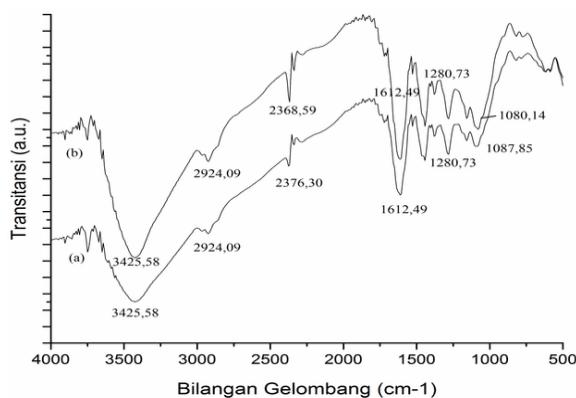
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Adsorpsi ion Au(III)

Adsorpsi ion Au(III) dilakukan dalam kondisi pH 2. Menurut Saraswati dkk. (2019), *Point of Zero Charge* (PZC) adsorben kulit buah manggis diperoleh pada pH 3,7. Muatan permukaan adsorben pada kondisi pH di atas pH PZC akan bermuatan negatif, sedangkan di bawah pH PZC permukaan adsorben akan bermuatan positif dan pH oprimal adsorpsi ion Au(III) adalah pada pH 2. Pada pH 2, gugus fungsi

-OH di permukaan adsorben akan terprotonasi dan berinteraksi dengan anion AuCl_4^- menyebabkan ion Au(III) teradsorp pada permukaan adsorben.

Pengaruh gugus fungsi terhadap adsorpsi ion Au(III) dianalisis menggunakan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pengamatan dilakukan pada bilangan gelombang 500-3000 cm^{-1} . Puncak yang dominan ditunjukkan pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur O-H.

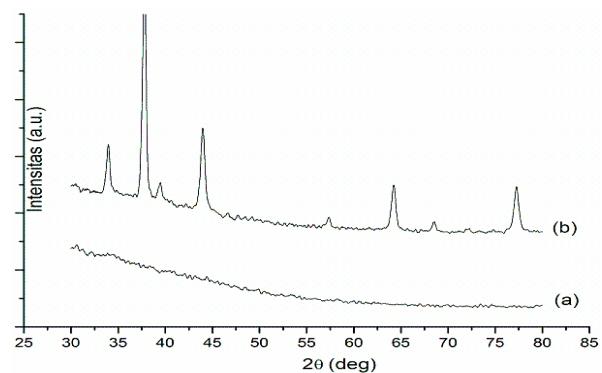


Gambar 1
**Spektra FTIR adsorben (a) setelah adsorpsi
(b) sebelum adsorpsi ion Au(III)**

Hal ini menunjukkan bahwa ion Au(III) berinteraksi dengan gugus -OH adsorben. Pergeseran puncak terjadi pada bilangan 1080 cm^{-1} sebelum adsorpsi dengan ion Au(III) ke bilangan 1087 cm^{-1} setelah adsorpsi dengan ion Au(III) yang merupakan vibrasi ulur C-O alkohol. Pergeseran ini menunjukkan bahwa gugus -

OH pada adsorben mengalami pengurangan sebab berinteraksi dengan ion AuCl_4^- .

Kristalinitas adsorben dianalisis menggunakan difraktogram XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2
**Difraktogram Sinar-X adsorben (a) sebelum
adsorpsi (b) setelah adsorpsi ion Au(III)**

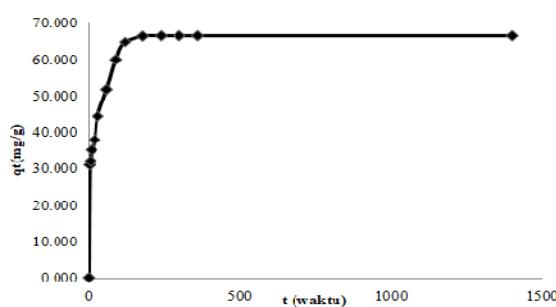
Adsorben sebelum adsorpsi bersifat amorf, sedangkan setelah adsorpsi dengan ion Au(III) terbentuk puncak pada 2θ 34, 38, 44, 57, 64, 68 dan 77 yang sesuai dengan JCPDS logam emas. Puncak karakteristik tersebut membuktikan bahwa adsorben dapat mengadsorpsi sekaligus mereduksi ion Au(III) menjadi Au(0). Struktur kristal logam emas adalah *face centered cubic* (fcc) dengan harga indeks puncak hkl (111), (200), (220) dan (311) seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1
Identifikasi difraktogram KBM setelah adsorpsi ion Au(III)

Puncak 2θ	d (Å)	sin ² θ (h ² +k ² + l ²)	hkl	a (Å)	â (Å)
37,75	2,38	0,105	3	111	4,1 22
43,95	2,06	0,140	4	200	4,1 20
64,17	1,45	0,282	8	220	4,1 01
77,18	1,23	0,389	11	311	4,0 79

Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben KBM dilakukan dengan memvariasi waktu dari 0-1400 menit. Kemampuan adsorpsi dapat dilihat dari waktu kontak terhadap daya serap adsorben mengadsorpsi Au(III) secara optimal.



Gambar 3
Grafik adsorpsi ion Au(III) oleh KBM pada 40°C

Gambar 3 menunjukkan grafik perbandingan banyaknya ion Au(III) yang teradsorpsi tiap variasi waktu. Semakin lama waktu kontak adsorben dengan ion Au(III) maka semakin banyak ion Au(III)

yang dapat teradsorpsi pada permukaan adsorben sampai tercapai titik setimbangan.

Pada menit awal adsorpsi ion Au(III) berlangsung cepat dan pada menit akhir sebelum kesetimbangan reaksi berlangsung lebih lambat karena gugus aktif permukaan adsorben yang digunakan untuk berinteraksi oleh ion Au(III) semakin berkurang.

Pendekatan model kinetika digunakan untuk menentukan mekanisme dan laju adsorpsi. Kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben dilakukan dengan variasi waktu dan temperatur menggunakan tiga pendekatan yakni model kinetika Langmuir-Hinshelwood, Lagergren dan Ho.

Tabel 2
Hasil perhitungan kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben KBM

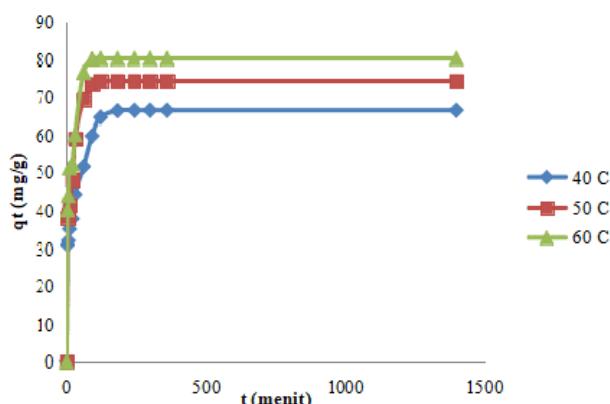
Model	Parameter	Temperatur (°C)		
		40	50	60
Langmuir-Hinshelwood	R ²	0,8913	0,8814	0,8747
	k (menit ⁻¹)	0,028	0,053	0,059
	K (L mol ⁻¹)	-14996	-10316	-7838,4
Lagergren	R ²	0,9530	0,9765	0,9345
	k (menit ⁻¹)	0,031	0,045	0,064
Ho	R ²	0,9997	0,9999	0,9999
	qe (mg g ⁻¹)	67,11	74,64	80,64
	k(g mg ⁻¹ menit ⁻¹)	2,05×10 ⁻³	3,63×10 ⁻³	3,60×10 ⁻³

Tabel 2 menunjukkan hasil perbandingan konstanta laju reaksi dari masing-masing temperatur dan ketiga model kinetika adsorpsi yang dipilih. Nilai koefisien korelasi (R²) dari Ho memiliki

nilai yang paling tinggi dan mendekati 1, sehingga adsorpsi ion Au(III) oleh KBM mengikuti model kinetika adsorpsi Ho. Konstanta laju reaksi (k) setiap suhu diperoleh dari plot grafik t vs t/qt . Nilai k model kinetika Ho dijadikan acuan dalam penentuan energi aktivasi (E_a).

Energi aktivasi (Ea)

Energi aktivasi merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben KBM. Kondisi kesetimbangan terjadi bila jumlah ion Au(III) yang teradsorp oleh KBM tidak bertambah lagi meski waktu adsorpsi bertambah.



Gambar 4

Grafik adsorpsi ion Au(III) oleh KBM pada temperatur 40, 50 dan 60°C

Gambar 4 merupakan grafik t (waktu) vs q_e (jumlah zat teradsorp) untuk setiap variasi temperatur yang digunakan. Variasi temperatur mempengaruhi laju adsorpsi

yang terjadi. Pada 40°C kondisi kesetimbangan terjadi pada menit ke 180, sedangkan pada temperatur 50°C dan 60°C pada menit ke 90. Semakin tinggi temperatur, semakin cepat terjadinya kondisi kesetimbangan karena naiknya energi kinetik partikel sehingga laju tumbukan ion Au(III) dengan situs aktif adsorben semakin cepat.

Nilai energi aktivasi dihitung menggunakan persamaan Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

dengan plot grafik $\ln k$ vs $1/T$ seperti pada gambar 4. Hasil perhitungan diperoleh nilai E_a sebesar 24,65 kJ/mol.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis yang telah dilakukan, kulit buah manggis dapat mengadsorpsi ion Au(III) sekaligus mereduksi menjadi Au(0). Kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben kulit buah manggis mengikuti model kinetika pseudo-orde dua yang diajukan Ho dengan nilai konstanta laju adsorpsi pada temperatur 40, 50 dan 60°C berturut-turut adalah $2,05 \times 10^{-3}$; $3,63 \times 10^{-3}$ dan $3,60 \times 10^{-3}$ g $\text{mg}^{-1} \text{ menit}^{-1}$. Energi aktivasi (Ea) adsorpsi ion Au(III) oleh KBM sebesar 24,65 kJ/mol.

DAFAR PUSTAKA

- Bizzo, W.A., Figueiredo, R.A., & de Andrade, V.F. (2014). Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation, *Materials*, 7, 4555-4566.
- Hamamoto, K., Kawakita, H., Ohto, K., & Inoue, K. (2009). Polymerization of phenol derivatives by the reduction of gold ions to gold metal, *React. Funct. Polym*, 69, 694–697.
- Harumi, M., Santosa, S.J., & Nuryono. (2019). Recovery of Au(III) From Printed Circuit Board Waste by Chitosan/SiO₂ Coated on Iron Sand Magnetic Material, *Materials Today: Proceedings*, 19, 1101-1110.
- Harumi, M., Saraswati, D.H., Triyono, & Sudiono, S. (2019). Isotherm and Thermodynamics Adsorption of Au(III) Ion by Mangosteen Rind (*Garcinia mangostana* L.), *Key Engineering Materials*, 840, 16-21.
- Prasasti, D., Juari, S., & Sudiono, S. (2013). Adsorption kinetics of adsorption-reduction of Au(III) on humic acid from Rawa Pening peat soil, *Pharmaciana*, 3, 15-22.
- Qu, R., Sun, C., Wang, M., Ji, C., Xu, Q., Zhang, Y., Wang, C., Chen, H., Yin, P. (2009). Adsorption of Au(III) from aqueous solution using cotton fiber/chitosan composite adsorbents, *Hydrometallurgy*, 100, 65–71.
- Saraswati, D.H., Harumi, M., Triyono, & Sudiono, S. (2019). The Effectiveness Adsorption of Au(III) and Cu(II) Ion by Mangosteen Rind (*Garcinia mangostana* L.) Using Point of Zero Charge Calculation, *Key Engineering Materials*, 840, 10-15.
- Sodhi, M.S., & Reimer, B. (2001). Models for Recycling Electronics End-of-Life Products, *OR Spectrum*, 23, 97-115.