

# Prediksi Kesetimbangan Adsorpsi Uranium pada Air dan Sedimen pada Berbagai pH

Jasmi Budi Utami<sup>2,\*</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>1</sup>, Bardi Murachman<sup>1</sup>, Gede Sutresna Wijaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Magister of Environmental Pollution Control Engineering

Chemical Engineering Department, Engineering Faculty, Gadjah Mada University

<sup>2</sup>Center for Accelerator and Material Process Technology, National Nuclear Energy Agency

## Abstract

Activities involving uranium as nuclear fuel has potentially polluted the environment. Since uranium is a toxic and radioactive heavy metal, it is necessary to identify its distribution in nature. This study aims to define uranium adsorption equilibrium model in water and sediment. The model is also supposed to be appropriate for various pH of water.

Experiments were performed in a batch system. One hundred mL of waste water for National Atomic Energy Agency (BATAN) containing uranium was placed in an erlenmeyer flask and the pH was varied at 3, 5, 7, or 9. Soil was used as adsorbent. The process was shaken at 100 rpm for six hours and then was left for 24 hours to reach the equilibrium. The resulting filtrate was filtered and analyzed using a spectrophotometer.

Five different isotherm equilibrium models were proposed in order to fit the equilibrium experimental data. It was found that Chapman equilibrium could fit the data more thoroughly than the other models. From the calculation, it was known that  $UO_2^{2+}$  parameter values of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  were 25 mg/g-soil, 2,3 l/mg, and 18,1 respectively, while for  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  were 19 mg/g, 0,095 l/mg, and 3,4 respectively. It is expected that this research will be useful as supporting data for environment impact analysis in nuclear power plants development.

**Keywords:** adsorption, equilibrium, uranium, sediment, pH

## Abstrak

Kegiatan yang melibatkan uranium sebagai bahan bakar nuklir berpotensi menimbulkan pencemaran lingkungan. Uranium merupakan salah satu logam berat berbahaya dan bersifat radioaktif sehingga perlu diketahui penyebarannya di alam. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan model kesetimbangan adsorpsi uranium pada air dan sedimen. Model yang disusun diharapkan sesuai untuk berbagai pH air.

Percobaan adsorpsi uranium dijalankan dalam sistem *batch*. Air limbah sebanyak 100 ml yang mengandung uranium dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan pH larutan diatur menjadi 3, 5, 7, atau 9. Sebanyak 0,5 g tanah dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Erlenmeyer ditempatkan dalam *shaker* dengan kecepatan 100 rpm selama 6 jam dan dibiarkan selama 24 jam sampai tercapai kesetimbangan. Filtrat yang terbentuk disaring dan dianalisis menggunakan spektrofotometer.

Lima model kesetimbangan isothermal diajukan untuk mendekati data kesetimbangan. Sebagai hasil, kesetimbangan Chapman cocok dalam mendekati data percobaan pada berbagai pH air. Dari hasil perhitungan diketahui ion  $UO_2^{2+}$  memiliki nilai parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  masing-masing sebesar 25 mg/g, 2,3 l/mg, dan 18,1 sedangkan untuk ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  masing-masing sebesar 19 mg/g, 0,095 l/mg, dan 3,4. Penelitian ini diharapkan bermanfaat sebagai data pendukung bagi analisis dampak lingkungan dalam pembangunan PLTN.

**Kata kunci:** adsorpsi, kesetimbangan, uranium, prediksi, sedimen, pH

## Pendahuluan

Proses peluruhan uranium menghasilkan jenis radiasi yang dapat menyebabkan kanker, kerusakan genetik, gangguan hormon dan mengurangi jumlah sel darah. Kadar uranium sebesar 1000  $\mu\text{g/L}$  dalam air minum telah terbukti menyebabkan kerusakan ginjal pada manusia (www.akaction.org, 2012). Berdasarkan surat keputusan Kepala Badan Pengawas Tenaga

Nuklir (Bapeten) No. 02/Ka-BAPETEN/V-99, kadar U tertinggi yang diijinkan di air sebesar  $1 \times 10^3$  Bq/L atau setara dengan 40,5 ppm.

Air buangan Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan Badan Tenaga Nuklir Nasional (PTAPAB BATAN) Yogyakarta setelah mengalami proses pengolahan di kolam terpadu selanjutnya dialirkan ke badan air atau sungai. Uranium yang dibawa oleh aliran sungai dapat bermigrasi dari air ke padatan, yaitu sedimen sungai dan tanah. Uranium merupakan salah satu logam berat berbahaya dan radioaktif sehingga

\* Alamat korespondensi: justme.ptapb08@gmail.com

perlu diketahui sampai sejauh mana sebaran uranium di lingkungan. Penyebaran polutan ke lingkungan melibatkan proses transfer massa. Transfer massa terjadi karena perbedaan konsentrasi awal dengan konsentrasi kesetimbangan. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian tentang prediksi kesetimbangan adsorpsi uranium pada air dan sedimen yang dapat berlaku umum pada berbagai pH air.

Penelitian tentang adsorpsi uranium telah dilakukan oleh beberapa peneliti antara lain dengan adsorben: karbon mesopori (Wang, dkk., 2012), zeolit (Nibou, dkk., 2011), kitosan (Wang, dkk., 2009), hematit (Shuibo, dkk., 2009), akaganait (Yusan, 2008). Penelitian tersebut mempelajari kinetika dan kesetimbangan adsorpsi yang berlaku khusus pada kondisi tertentu tanpa generalisasi. Hasil penelitian terdahulu tersebut belum bisa dipakai untuk meramalkan kesetimbangan adsorpsi yang dapat berlaku secara general pada berbagai pH air. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan prediksi kesetimbangan adsorpsi uranium yang dapat berlaku secara general pada berbagai pH air.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan model kesetimbangan adsorpsi uranium pada air dan sedimen serta meramalkan model kesetimbangan adsorpsi uranium yang dapat berlaku secara general pada berbagai pH air. Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah sebagai data dukung bagi kegiatan analisis dan evaluasi dampak lingkungan dalam pembangunan PLTN dan fasilitas daur bahan bakar reaktor nuklir.

## Dasar Teori

### Isoterm adsorpsi

Ada banyak model kesetimbangan adsorpsi yang dikenal namun untuk menyederhanakan penyelesaian masalah maka hanya 5 (lima) model kesetimbangan adsorpsi yang digunakan, yaitu: adsorpsi linier/Henry, Freundlich, Langmuir, *Brunauer-Emmett-Teller (BET)* dan Chapman. Model kesetimbangan ini dianggap cukup mewakili klasifikasi adsorpsi isoterm oleh Brunauer dkk., 1940 (Do, 1998).

Adsorpsi linier adalah adsorpsi isoterm yang paling sederhana dan berlaku pada sistem larutan yang sangat encer. Hubungan isoterm dari konsentrasi adsorbat dan penjerapan pada temperatur konstan dinyatakan sebagai:

$$q_e = K \cdot C_e \quad (1)$$

Persamaan Freundlich berasumsi bahwa adsorpsi terjadi secara *multilayer*, permukaan adsorben heterogen, panas adsorpsi terdistribusi tidak seragam, tidak ada penggabungan atau pemisahan molekul setelah teradsorpsi (Do, 1998). Persamaan isoterm Freundlich dinyatakan sebagai berikut (Metcalf, dkk., 2003):

$$q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Persamaan Langmuir disusun berdasarkan asumsi bahwa hanya ada satu lapisan yang terbentuk pada permukaan padat dan bersifat *reversible*. Persamaan Langmuir dinyatakan sebagai (Metcalf, dkk., 2003) :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{a b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Isoterm BET berlaku pada sistem adsorpsi *multilayer* dan dirumuskan sebagai berikut (Foo, 2010):

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]} \quad (4)$$

Persamaan sigmoidal Chapman merupakan isoterm tipe V menurut Brunauer (Do, 1998) dan isoterm tipe "S" menurut klasifikasi Giles (Hinz, 2001). Persamaan ini menyatakan adsorpsi sangat kecil pada konsentrasi rendah namun adsorpsi akan meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi larutan. Hal ini disebabkan a) adanya reaksi lain dalam larutan seperti reaksi kompleksasi dengan ligan yang dapat mengakibatkan penjerapan adsorbat menjadi terhambat, b) adanya gaya tarik menarik antar adsorbat yang mengakibatkan terjadi adsorpsi gabungan (*cooperative adsorption*).

Persamaan sigmoidal Chapman dinyatakan sebagai (Chatterjee, 2010):

$$q_e = \alpha (1 - e^{-\beta \cdot C_e})^{\gamma} \quad (5)$$

Kadar uranium di fase padat dihitung dengan menggunakan rumus (Limousin, 2007):

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) + q_0 \quad (6)$$

Adsorpsi uranium pada sedimen/tanah salah satunya dipengaruhi oleh pH air. Semakin tinggi pH maka adsorpsi ion logam semakin besar. Namun pH tinggi menyebabkan kation uranil ( $UO_2^{2+}$ ) terhidrolisis menjadi ion lain seperti  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ . Hasil penelitian dari Yuson (2008), Shuibo (2009), Wang (2009), dan Sprynky (2011) menunjukkan bahwa adsorpsi uranium menggunakan berbagai adsorben berlangsung optimal pada pH rendah, berkisar 3 sampai dengan 7. Berdasarkan hal ini dapat dinyatakan bahwa hidrolisis ion uranil dalam air

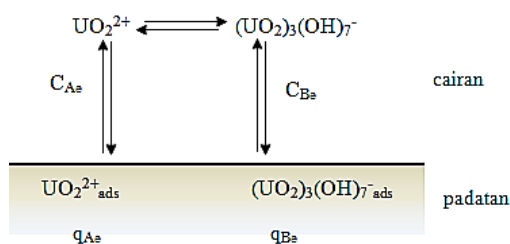
memegang peranan dominan dalam proses adsorpsi uranium.

Menurut Wang dkk. (2012) pada pH 3 senyawa uranil belum mengalami hidrolisis sehingga keberadaan ion uranil dalam air sebesar 100 %. Sementara pada pH 9, ion  $UO_2^{2+}$  telah terhidrolisis menjadi ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ . Oleh karena itu, ion yang ada dalam air pada pH antara 3 dan 9 adalah ion  $UO_2^{2+}$  dan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$

Berdasarkan hal tersebut di atas maka dapat dinyatakan bahwa ada tiga macam kesetimbangan adsorpsi yang terjadi pada berbagai pH yaitu: kesetimbangan kimia di air antara ion  $UO_2^{2+}$  dan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ , kesetimbangan adsorpsi ion  $UO_2^{2+}$ , dan kesetimbangan adsorpsi ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ .

### Mekanisme adsorpsi uranium

Mekanisme adsorpsi uranium pada berbagai pH dapat diilustrasikan seperti pada Gambar 1 berikut ini:



Gambar 1. Mekanisme adsorpsi ion uranium pada berbagai pH

Terdapat kesetimbangan kimia antara  $UO_2^{2+}$  dan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  pada cairan, serta kesetimbangan adsorpsi antara  $UO_2^{2+}$  dengan  $UO_2^{2+}$  yang terjerap pada adsorben sedimen ( $UO_2^{2+}_{ads}$ ), dan antara  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  dengan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  yang terjerap pada sedimen ( $(UO_2)_3(OH)_7^-_{ads}$ ).

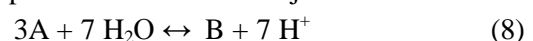
Adsorpsi ion  $UO_2^{2+}$  akan menghasilkan satu model kesetimbangan adsorpsi beserta nilai parameter yang sesuai dengan data percobaan. Kesetimbangan adsorpsi ini berlaku untuk komponen murni ion  $UO_2^{2+}$  saja. Sedangkan model kesetimbangan untuk adsorpsi ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  akan dianalisis tersendiri dan berlaku hanya untuk  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  saja. Bila telah diketahui model kesetimbangan adsorpsi komponen murni ion  $UO_2^{2+}$  dan model kesetimbangan adsorpsi komponen murni ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  maka dapat diperkirakan bentuk model kesetimbangan adsorpsi kimia campuran ion  $UO_2^{2+}$  dan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  pada berbagai pH.

Kadar ion  $UO_2^{2+}$  dalam cairan saat setimbang ( $C_{Ae}$ ) dan kadar ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  dalam cairan

saat setimbang ( $C_{Be}$ ) ditentukan menggunakan reaksi hidrolisis ion  $UO_2^{2+}$  menjadi ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ . Pada dasarnya produk hidrolisis ion  $UO_2^{2+}$  tidak hanya ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  saja tetapi ada ion lain seperti  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ,  $(UO_2)(OH)^+$ ,  $UO_2(OH)_3^-$  dll. namun keberadaan ion tersebut bersifat minor dalam air (Wang dkk., 2012). Oleh karena itu diasumsikan hanya ada ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  dalam air sebagai produk hidrolisis sehingga secara umum hidrolisis ion uranil ditulis sebagai berikut:



Persamaan (7) bila dinyatakan dalam bentuk A untuk ion  $UO_2^{2+}$  dan B untuk ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  maka persamaan tersebut menjadi:



Dimana tetapan kesetimbangan reaksi (K) merupakan perbandingan konsentrasi zat hasil reaksi dengan zat pereaksi.

$$K = \frac{[B][H^+]^7}{[A]^3} \quad (9)$$

sehingga,

$$\frac{[B]}{[A]^3} = \frac{K}{[H^+]^7} \quad (10)$$

dengan tetapan kesetimbangan reaksi,  $K = 10^{-31,49}$  (Kang, dkk., 2002).

Pada saat kesetimbangan  $[B] = C_{Be}$  dan  $[A] = C_{Ae}$ , sehingga

$$\frac{C_{Be}}{C_{Ae}^3} = \frac{K}{[H^+]^7} \quad (11)$$

Dimana,

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (12)$$

Kadar U(IV) dalam air saat setimbang merupakan hasil penjumlahan konsentrasi ion  $UO_2^{2+}$  dan ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  saat setimbang sehingga ditulis:

$$C_{Ae} + C_{Be} = C_e \quad (13)$$

Penyelesaian persamaan (11) dan (13) didapatkan nilai  $C_{Ae}$  dan  $C_{Be}$ . Selanjutnya  $q_{Ae}$ ,  $q_{Be}$  dan  $q_e$  dapat dihitung dengan persamaan (14), (15) dan (16)

$$q_{Ae} = \alpha_A(1 - e^{-\beta_A C_e})^{\gamma_A} \quad (14)$$

$$q_{Be} = \alpha_B(1 - e^{-\beta_B C_e})^{\gamma_B} \quad (15)$$

$$q_{Ae} + q_{Be} = q_e \quad (16)$$

Setelah dihitung  $q_e$  pada berbagai harga  $C_e$  lalu dibuat kurva hubungan  $C_e$  terhadap  $q_e$  maka model kesetimbangan pada berbagai pH antara pH 3 sampai dengan pH 9 dapat diramalkan.

Metode tersebut di atas digunakan untuk meramalkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada berbagai pH air.

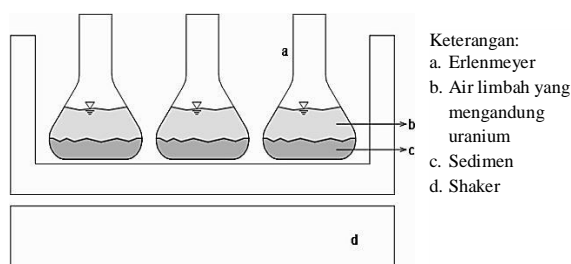
## Metode Penelitian

### Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah (1) Sedimen tanah dengan kadar bahan organik 27,67 %, ukuran 200 *mesh* sebagai adsorben, (2) Air buangan terpadu dari kolam terpadu PTAPB – Batan Yogyakarta yang mengandung ion uranium, (3) Senyawa  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (4) HCl 37,5 %, (5) NaOH, (6) Aquades, (7) Kertas saring Whatman 40.

### Alat penelitian

Ilustrasi Rangkaian alat penelitian diberikan pada Gambar 2 berikut ini:



Gambar 2. Rangkaian alat percobaan

### Cara kerja

Preparasi sedimen tanah sebagai adsorben dilakukan dengan cara dikeringkan dibawah sinar matahari selama  $\pm 2$  hari, kemudian dihaluskan dan diayak, selanjutnya dioven pada suhu  $105^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Sedimen lalu ditimbang dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Sementara untuk keperluan analisis kadar uranium awal, sedimen dimasukkan ke dalam wadah polietilen lalu ditutup rapat dan dilakban tutupnya. Sebelum dilakukan analisis kadar uranium, sampel disimpan terlebih dahulu selama kurang lebih 4 minggu agar tercapai kesetimbangan sekuler. Analisis kadar uranium dalam sedimen menggunakan alat spektrometri gamma, hanya dilakukan sekali yaitu sebelum proses adsorpsi untuk menentukan nilai  $q_0$ .

Air limbah sebanyak 100 ml dengan konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 ml. HCl atau NaOH ditambahkan untuk mengatur pH larutan. Selanjutnya 0,5 g sedimen dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer. Labu erlenmeyer kemudian ditempatkan dalam *shaker* dan dilakukan penggoyangan dengan kecepatan 100 rpm pada suhu kamar selama 6 jam. Erlenmeyer dibiarkan selama 24 jam agar tercapai kesetimbangan. Menurut Shuibo, dkk. (2009) kesetimbangan adsorpsi uranium menggunakan adsorben hematit

tercapai setelah waktu 6 jam. Oleh karena itu proses adsorpsi dalam *shaker* dilakukan selama 6 jam dan untuk memastikan telah tercapai kesetimbangan ditunggu selama 24 jam.

Air limbah dipisahkan dari sedimen menggunakan kertas saring Whatman No. 40. Analisis kadar uranium di dalam sampel dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer pada absorbansi 390 nm.

Model kesetimbangan dan nilai tetapan kesetimbangan diperoleh dengan pencocokan hasil analisis sampel dengan model kesetimbangan yang ada. Pencocokan data dilakukan dengan minimasi kuadrat terhadap kesalahan (SSE, *Sum of Square of Errors*). Proses minimasi dilakukan dengan program Matlab. Selain berdasarkan nilai SSE, penentuan model kesetimbangan yang cocok juga berdasarkan penilaian secara visual kedekatan model dengan data percobaan.

Tabel 1. Nilai parameter masing-masing model kesetimbangan

Model Kesetimbangan	Konstanta	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Henry	K (l/g tanah)	8,943	1,244	1,016	0,401
	SSE	62,828	141,824	80,058	60,473
Freundlich	Kf (l/g tanah)	4,964	1,925	1,873	0,888
	n	0,604	1,179	1,259	1,278
	SSE	70,711	97,214	57,939	44,884
Langmuir	a (mg/g tanah)	38240	73,605	63,224	48,138
	b (l/mg)	0,0002	0,025	0,024	0,013
	SSE	62,886	86,057	48,991	37,490
BET	qs (mg/g tanah)	155,274	73,482	207,922	191,503
	CBET (l/mg)	0,184	2455,826	0,537	0,643
	Cs (mg/l)	7,223	98555,776	147,850	389,765
	SSE	77,903	86,396	124,767	83,428
Chapman	$\alpha$ (mg/g tanah)	25	52,669	23,900	19
	$\beta$ (l/mg)	2,3	0,029	0,190	0,095
	$\gamma$	18,1	0,946	3,123	3,4
	SSE	67,692	88,166	39,651	26,382

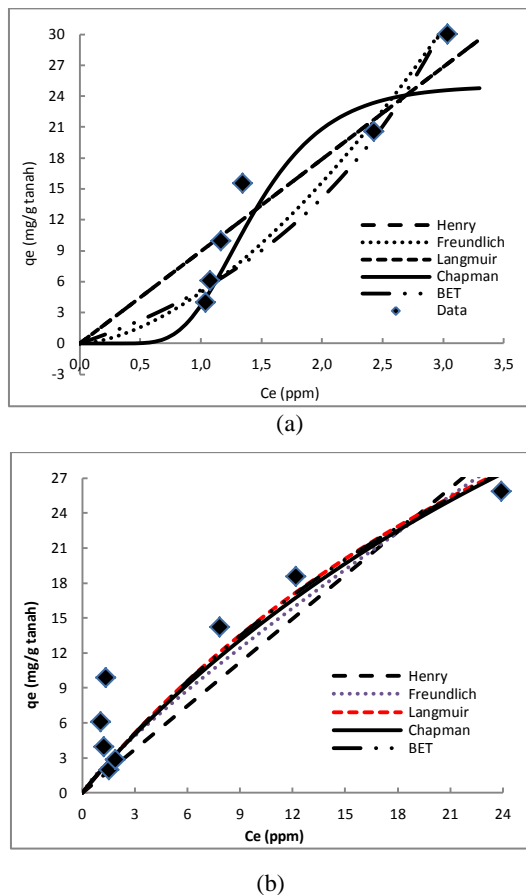
## Hasil dan Pembahasan

### Kesetimbangan adsorpsi pada pH 3, 5, 7 dan 9

Hasil penyesuaian data percobaan dengan berbagai model kesetimbangan ditampilkan pada Gambar 3 untuk pH rendah dan Gambar 4 untuk pH tinggi. Sementara nilai parameter masing-masing model ditampilkan pada Tabel 1.

Secara visual pada Gambar 3 terlihat profil grafik yang menyerupai huruf S. Fenomena tersebut mengindikasikan adanya mekanisme tarik-menarik antarsolut pada permukaan adsorben dan disebut adsorpsi kooperatif (Limousin, dkk., 2007). Pada profil adsorpsi sigmoidal, mula-mula terjadi adsorpsi *monolayer* sampai titik lengkung grafik, kemudian sesudahnya terjadi adsorpsi *multilayer*. Dari beberapa model yang dicobakan, model Chapman paling mendekati data percobaan untuk

menggambarkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada pH 3 dan 5.

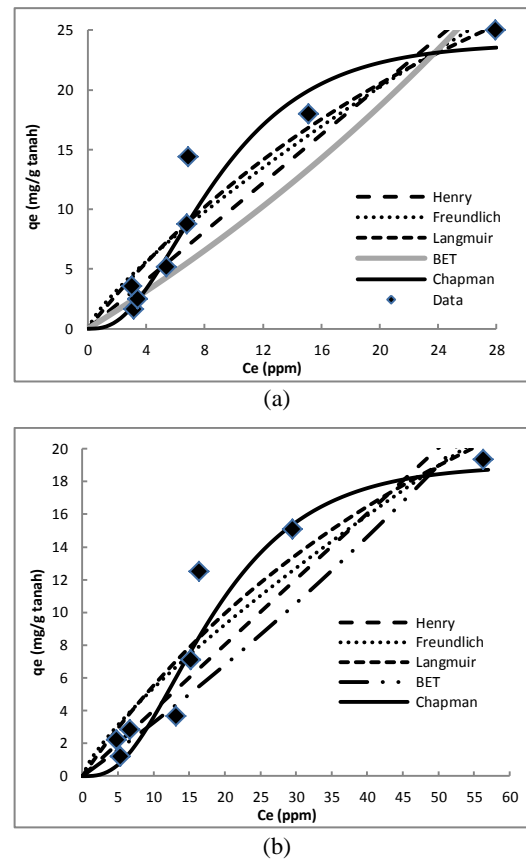


**Gambar 3. Kesetimbangan uranium dalam sedimen tanah. (a) pH air 3. (b) pH air 5**

Secara statistik harga SSE untuk pH 3 dan 5 seperti yang ditunjukkan Tabel 1., model Henry dan Langmuir memberikan SSE paling kecil dibanding model isoterm yang lain namun nilai SSE tersebut tidak jauh beda dengan SSE model Chapman. Oleh karena itu dipilih model Chapman untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada pH 3 dan 5.

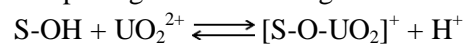
Pada Tabel 1 untuk pH 7 dan 9, harga SSE persamaan Chapman memberikan nilai yang paling kecil dibandingkan dengan model kesetimbangan yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa persamaan sigmoidal Chapman merupakan model kesetimbangan yang paling mendekati dengan data percobaan.

Profil grafik adsorpsi uranium pada pH tinggi seperti ditunjukkan pada Gambar 4 juga menunjukkan pola yang sama dengan adsorpsi pH rendah. Karena konsistensi tersebut maka model Chapman juga dipilih untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada semua variasi pH.



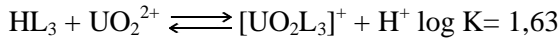
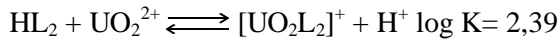
**Gambar 4. Kesetimbangan uranium dalam tanah. (a) pH air 7. (b) pH air 9**

Gambar 3 dan 4 menunjukkan adsorpsi  $UO_2^{2+}$  pada konsentrasi rendah sangat kecil dan terjadi peningkatan adsorpsi pada konsentrasi yang semakin tinggi. Penyebab penyerapan ion uranil yang sangat kecil pada konsentrasi rendah karena adanya reaksi kompleksasi ion uranil dengan ligan partikel yang terdapat dalam air limbah. Hal ini mengakibatkan penyerapan ion uranil oleh adsorben tanah menjadi terhambat. Menurut Schnoor (1996), zat terlarut dapat teradsorpsi oleh permukaan partikel dalam air membentuk kompleks. Partikel yang ada di dalam air limbah antara lain: -OH, partikel tanah liat, asam organik dan detritus. Reaksi kompleksasi dengan ligan -OH dapat digambarkan sebagai berikut:



Dimana S adalah *site* permukaan partikel.

Hal tersebut di atas, didukung oleh penelitian yang dilakukan oleh Murphy, dkk. (1999) yang menunjukkan bahwa adanya bahan organik (ligan) dalam air berpengaruh cukup signifikan dalam proses adsorpsi uranium. Terbentuknya kompleks ion uranil dengan ligan bahan organik (L) lebih banyak terjadi pada pH rendah. Reaksi pembentukan kompleks dijelaskan sebagai berikut:



Terbentuknya kompleks  $[\text{S-O-UO}_2]^+$ ,  $[\text{UO}_2\text{L}_2]^+$  dan  $[\text{UO}_2\text{L}_3]^+$  akan menghambat terjadinya adsorpsi, sehingga adsorpsi  $\text{UO}_2^{2+}$  oleh adsorben tanah menjadi berkurang.

Peningkatan adsorpsi pada konsentrasi yang semakin tinggi, selain disebabkan semakin meningkatnya probabilitas ion  $\text{UO}_2^{2+}$  untuk menempati situs aktif juga disebabkan adanya gaya tarik menarik antar ion uranil yang mengakibatkan terjadi adsorpsi gabungan sehingga adsorpsi menjadi lebih optimal. Hal ini sesuai dengan asumsi dari persamaan sigmoidal Chapman bahwa adanya gaya tarik menarik antar adsorbat mengakibatkan terjadi adsorpsi gabungan (*cooperative adsorption*) (Hinz, 2001).

### Kesetimbangan Chapman pada pH 3

Sprynskyy (2010) menyatakan bahwa hidrolisis ion uranil memegang peranan yang signifikan dalam menentukan kesetimbangan uranium dalam cairan dan padatan. Berapa kadar ion uranil dalam cairan ( $C_{\text{Ae}}$ ) dan berapa kadar ion uranil yang telah terhidrolisis ( $C_{\text{Be}}$ ) dapat ditentukan dengan menyelesaikan persamaan (11) dan (13).

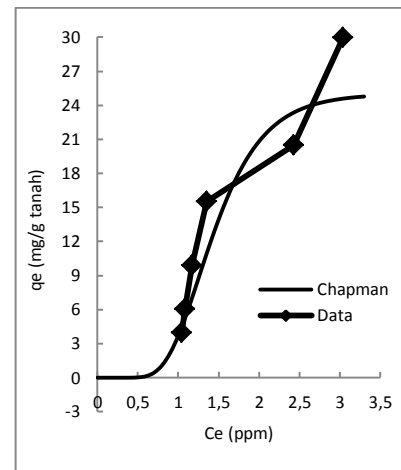
Menurut Kang, dkk.(2002) nilai tetapan kesetimbangan (K) reaksi hidrolisis ion  $\text{UO}_2^{2+}$  menjadi ion  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  sebesar  $10^{-31,49}$ . Nilai K sebesar  $10^{-31,49}$  digunakan untuk menentukan nilai  $C_{\text{Ae}}$  dan  $C_{\text{Be}}$  selanjutnya dihitung harga  $q_{\text{Ae}}$ ,  $q_{\text{Be}}$  dan  $q_e$  model. Pada pH 3 dan 9,  $q_e$  model dapat mendekati  $q_e$  data percobaan dengan baik, namun untuk pH 5 dan 7,  $q_e$  model memberikan penyimpangan sangat besar terhadap  $q_e$  data. Oleh karena itu dilakukan optimalisasi harga K sehingga nilai  $q_e$  model pada pH 5 dan 7 memberikan penyimpangan relatif kecil terhadap data percobaan.

Optimalisasi harga K dilakukan dengan cara memvariasikan nilai K sampai didapatkan harga  $q_e$  model yang dapat mendekati  $q_e$  data percobaan dengan cukup baik. Pada penelitian ini, harga K optimal yang diperoleh adalah sebesar  $10^{-48,42}$ .

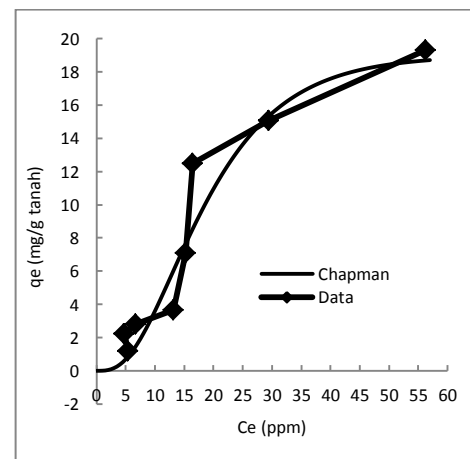
Penyelesaian persamaan (11) dan (13) untuk harga K sebesar  $10^{-48,42}$  dan pH air 3 diperoleh nilai  $C_{\text{Ae}}$  dan  $C_{\text{Be}}$ , dengan hasil  $C_{\text{Be}}$  sama dengan nol sehingga nilai  $C_{\text{Ae}}$  sama dengan nilai  $C_e$ . Hal ini menunjukkan bahwa pada pH 3, ion  $\text{UO}_2^{2+}$  belum terhidrolisis menjadi ion  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  sehingga hanya ada ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dalam air. Oleh karena itu kesetimbangan adsorpsi uranium pada

pH 3 beserta nilai parameternya merupakan kesetimbangan adsorpsi komponen murni ion  $\text{UO}_2^{2+}$ . Dengan mengetahui kesetimbangan adsorpsi komponen murni ion  $\text{UO}_2^{2+}$  maka dapat digunakan untuk meramalkan model kesetimbangan adsorpsi campuran ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dan  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  yang terjadi pada berbagai pH.

Berdasarkan analisis sebelumnya, persamaan sigmoidal Chapman adalah model kesetimbangan yang paling cocok dengan data percobaan. Oleh karena itu model Chapman pada pH 3 beserta nilai parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\gamma$  merupakan milik komponen murni ion  $\text{UO}_2^{2+}$ . Nilai parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  yang dipakai untuk menghitung kadar ion  $\text{UO}_2^{2+}$  yang teradsorpsi pada padatan ( $q_{\text{Ae}}$ ), masing masing adalah sebesar 25 mg/g tanah; 2,3 l/mg dan 18,1.



(a)



(b)

Gambar 5. Plot grafik dengan persamaan kesetimbangan Chapman. (a) pH 3. (b) pH 9

Nilai  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  untuk ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dapat dipakai untuk memperkirakan kadar ion uranil dalam padatan ( $q_{\text{Ae}}$ ) pada berbagai pH dengan menggunakan Persamaan (14). Penyelesaian Persamaan (14), (15) dan (16) didapatkan nilai  $q_e$

dan  $q_e$  pada berbagai harga  $C_e$  untuk pH 3 dapat dilihat pada Gambar 5(a).

**Kesetimbangan Chapman pada pH 9**

Penyelesaian persamaan (11) dan (13) untuk harga K sebesar  $10^{-48,42}$  dan pH air 9, diperoleh nilai  $C_{Ae}$  dan  $C_{Be}$  dengan hasil  $C_{Ae}$  mendekati nol sehingga dapat dikatakan nilai  $C_{Be}$  sama dengan nilai  $C_e$ . Hal ini menunjukkan bahwa pada pH 9, ion  $UO_2^{2+}$  telah terhidrolisis semua menjadi ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  sehingga hanya ada ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  dalam air. Oleh karena itu kesetimbangan adsorpsi pada pH 9 beserta nilai parameternya merupakan kesetimbangan adsorpsi komponen murni ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ .

Model Chapman pada pH 9 beserta nilai parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  dan  $\gamma$  merupakan milik komponen murni ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$ . Nilai parameter tersebut masing masing adalah  $\alpha$  sebesar 19 mg/g tanah,  $\beta$  sebesar 0,095 l/mg dan  $\gamma$  sebesar 3,4. Dengan mengetahui nilai  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  untuk ion  $UO_2^{2+}$  dan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  untuk ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  maka dapat digunakan untuk meramalkan model kesetimbangan adsorpsi campuran ion  $UO_2^{2+}$  dan  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  yang terjadi pada pH antara 3 sampai 9, asalkan kedua kadar ion tersebut diketahui.

Nilai  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  untuk ion  $(UO_2)_3(OH)_7^-$  yang diperoleh, dipakai untuk memperkirakan kadar ion uranil dalam padatan ( $q_{Be}$ ) pada berbagai pH dengan menggunakan Persamaan (15). Penyelesaian Persamaan (14), (15) dan (16) didapatkan nilai  $q_e$ . Nilai  $q_e$  pada berbagai harga  $C_e$  untuk pH 9 dapat dilihat pada Gambar 5(b).

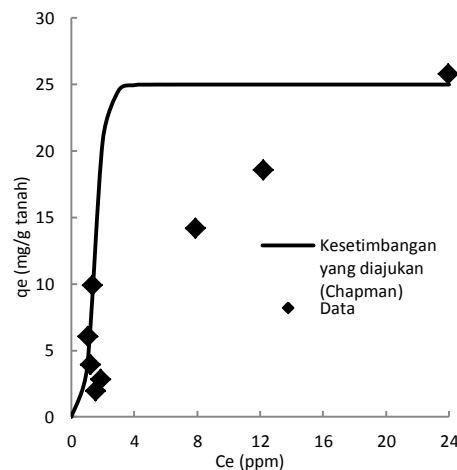
Pada Gambar 5(b) dapat dilihat bahwa persamaan kesetimbangan Chapman mampu mendekati data percobaan. Oleh karena itu persamaan kesetimbangan Chapman dapat digunakan untuk memperkirakan kesetimbangan pada pH lain dengan menggunakan metode yang sama.

**Perkiraan kesetimbangan Chapman pada pH 5 dan 7 serta validasi**

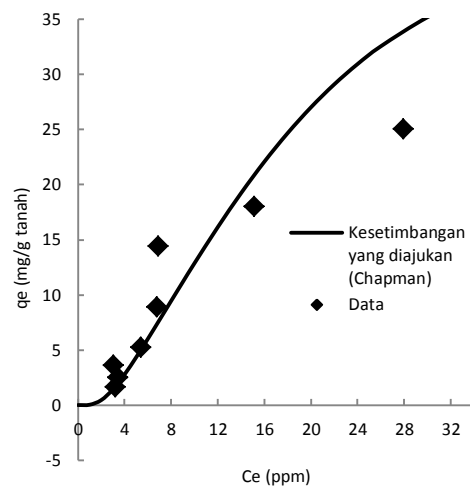
Perkiraan kesetimbangan untuk pH 5 dapat ditentukan dengan pendekatan berbasis tiga macam kesetimbangan adsorpsi, seperti metode yang telah digunakan sebelumnya. Dengan menggunakan metode yang sama yaitu dengan menyelesaikan Persamaan (11), (13), (14), (15) dan (16) diperoleh nilai  $q_e$  untuk berbagai harga  $C_e$ . Bila nilai  $C_e$  dengan  $q_e$  dibuat grafik akan terlihat seperti pada Gambar 6(a).

Pada Gambar 6 (a) dapat dilihat bahwa kadar uranium dalam tanah ( $q_e$ ) hasil perkiraan lebih tinggi dari pada data percobaan. Hal ini

disebabkan pada pH 5 terjadi hidrolisis ion  $UO_2^{2+}$  dalam air membentuk ion-ion lain seperti  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ,  $(UO_2)(OH)^+$ ,  $(UO_2)_3(OH)_5^+$  dan  $(UO_2)_4(OH)_7^+$ . Terbentuknya ion tersebut menyebabkan jumlah ion  $UO_2^{2+}$  dalam air menjadi berkurang, akibatnya penjerapan ion  $UO_2^{2+}$  menjadi lebih sedikit.



(a)



(b)

**Gambar 6. Perkiraan kesetimbangan Chapman dan validasi. (a) pH 5. (b) pH 7**

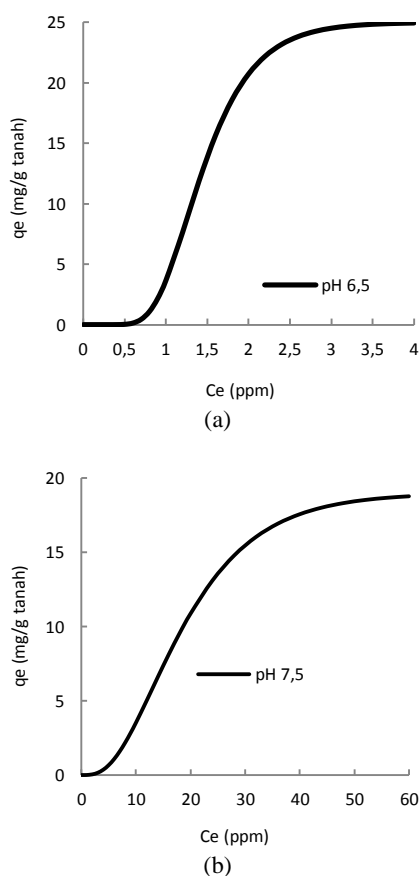
Dalam penelitian ini pengaruh terbentuknya ion-ion tersebut di atas diabaikan. Namun demikian kesetimbangan adsorpsi yang diajukan masih bisa mendekati data percobaan dengan cukup baik, sehingga meramalkan model kesetimbangan adsorpsi dengan pendekatan berbasis kesetimbangan kimia di air antara ion uranil dan ion uranil hidroksid, kesetimbangan adsorpsi ion uranil serta kesetimbangan adsorpsi ion uranil hidroksid dapat diterima/valid.

Dengan metode yang sama, hasil dari perkiraan kesetimbangan adsorpsi uranium pada pH 7 dapat dilihat pada Gambar 6 (b) yang

membuktikan bahwa perkiraan kesetimbangan adsorpsi dengan metode di atas cukup valid. Hal ini terbukti dari kesetimbangan adsorpsi yang diajukan bisa mendekati data percobaan pada pH 7 dengan cukup baik dengan penyimpangan relatif kecil. Oleh karena itu dengan metode ini, model kesetimbangan pada pH yang lain, berkisar dari pH 3 sampai 9 dapat juga diperkirakan.

### Perkiraan kesetimbangan adsorpsi uranium pada berbagai pH air

Hasil perkiraan kesetimbangan adsorpsi uranium pada berbagai pH air yang diwakili pH 6,5 dan 7,5 dapat dilihat Gambar 7.



Gambar 7. Perkiraan kesetimbangan pada berbagai pH, (a) pH 6,5 dan (b) pH 7,5

Kesetimbangan adsorpsi uranium yang terjadi pada pH 6,5 dan pH 7,5 tidak dilakukan dalam percobaan ini namun kesetimbangan adsorpsi tersebut dapat diperkirakan dengan menggunakan metode sama yang diajukan. Hasil perkiraan kesetimbangan adsorpsi pada pH 6,5 dan 7,5 dapat dilihat pada Gambar 7. Terbukti bahwa metode yang diajukan dapat dipakai secara umum untuk meramalkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada berbagai pH air.

Pada Gambar 7 dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH maka kadar uranium akan semakin rendah. Hal ini disebabkan pada kondisi semakin tinggi pH air maka ion  $\text{UO}_2^{2+}$  akan semakin banyak terhidrolisis menjadi bentuk ion lain sehingga jumlah ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dalam air semakin sedikit sehingga jumlah yang terjerap akan semakin kecil pula. Pada pH tinggi terjadi juga adsorpsi uranium dalam bentuk  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  namun pada adsorben tanah dalam bentuk kation ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) akan terjerap lebih mudah dibanding bentuk anion  $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-)$ .

### Kesimpulan

Dari penelitian ini terlihat bahwa proses adsorpsi ion uranium mengikuti persamaan sigmoidal Chapman yang mengindikasikan proses adsorpsi solut yang kooperatif (Chatterjee *et al.*, 2010). Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  memiliki nilai parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  masing-masing sebesar 25 mg/g tanah, 2,3 L/mg, dan 18,1 sedangkan untuk ion  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  masing-masing sebesar 19 mg/g tanah, 0,095 L/mg, dan 3,4. Pengembangan metode berbasis tiga kesetimbangan adsorpsi yaitu kesetimbangan kimia di air antara ion  $\text{UO}_2^{2+}$  dan ion  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ , kesetimbangan adsorpsi ion  $\text{UO}_2^{2+}$  serta kesetimbangan adsorpsi ion  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ , dapat dipakai untuk meramalkan kesetimbangan adsorpsi uranium pada air dan sedimen yang berlaku umum pada berbagai pH air.

### Daftar Notasi

- a, b : konstanta empiris Langmuir
- $C_{Ae}$  : konsentrasi setimbang  $\text{UO}_2^{2+}$  yang tak teradsorpsi dalam larutan, ppm
- $C_{Be}$  : konsentrasi setimbang  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  yang tak teradsorpsi dalam larutan, ppm
- $C_{BET}$  : konstanta adsorpsi BET, l/mg
- $C_e$  : konsentrasi setimbang adsorbat yang tak teradsorpsi dalam larutan, ppm
- $C_s$  : konsentrasi jenuh adsorbat, ppm
- $C_o$  : konsentrasi U(VI) dalam cairan sebelum adsorpsi, ppm
- K : konstanta kesetimbangan reaksi
- $K_a$  : konstanta kesetimbangan adsorpsi
- $K_f$  : faktor kapasitas Freundlich,  $(\text{ppm}) \cdot (\text{l/mg})$
- m : massa adsorbent, g
- n :  $(\text{parameter intensitas Freundlich})^{-1}$
- $q_{Ae}$  :  $\text{UO}_2^{2+}$  teradsorpsi pada adsorbent dalam kondisi setimbang, mg/g
- $q_{Be}$  :  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$  teradsorpsi pada adsorbent dalam kondisi setimbang,



- $mg/g$
- $q_e$  : ion teradsorp pada adsorbent dalam kondisi setimbang
- $q_0$  : konsentrasi U(VI) di dalam tanah sebelum adsorpsi,  $mg\ U/g\ tanah$
- $q_m$  : jumlah maksimum ion per satuan berat,  $mg/g$
- $V$  : volume liquid,  $ml$
- $x$  : massa adsorbat yang terjerap,  $mg$
- $\alpha, \beta, \gamma$  : konstanta persamaan sigmoidal Chapman

### Daftar Pustaka

- Chatterjee, S., Dae, S., Lee, Min, W., Seung, H., dan Woo, 2010. Enhanced Molar Sorption Ratio for Naphthalene through the Impregnation of Surfactant into Chitosan Hydrogel Beads, *Bioresour, Technol*, 101 (2010), 4315–432.
- Do, D. D., 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London.
- Foo, K. Y., dan Hameed, B. H., 2010. Review Insights Into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems, *Chem. Eng. J.*, 156, 2-10.
- Hinz, C., 2001. Description of Sorption Data with Isotherm Equations, *Geoderma* 99, 225-243.
- Kang, M. J., Han, B. E., and Hahn, P. S., 2002. Precipitation and Adsorption of Uranium (VI) Under Various Aqueous Conditions, *Environ. Eng. Res.* 7(3), 149-157.
- Limousin, G., Gaudet, J-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry* 22, 249–275.
- Metcalf dan Eddy, 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4<sup>th</sup> ed., McGraw Hill Co., New York.
- Murphy, R. J., Lenhart, J. J., dan Honeyman, B. D., The Sorption of Thorium (IV) and Uranium (VI) to Hematite in the Presence of Natural Organic Matter, *Physicochem. Eng. Aspects* 157, 47-62, 1999.
- Nibou, D., Khemaissia, S., Amokrane, S., Barkat, M., Chegrouche, S., dan Mellah, A., 2011, Removal of  $UO_2^{2+}$  onto Synthetic NaA Zeolite, Characterization, Equilibrium and Kinetic Studies, *Chem. Eng. J.* 172(2011), 296 -305.
- Schnoor, J. L., 1996. Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutant in Water, Air, and Soil, John Wiley & Sons Inc., Toronto.
- Shuibo, X., Chun, Z., Xinghuo, Z., Jing, Y., Xiaojian, Z., Jingsong, W., 2009. Removal of Uranium (VI) from Aqueous Solution by Adsorption of Hematite, *J. Environ. Radioact* 100, 162-166.
- Sprynkyy, M., Kowalkowski, T., Tutu, H., Cukrowska, E. M., 2011. Adsorption Performance of Talc for Uranium Removal from Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.* 171, 1185-1193.
- Wang, G., Liua, J., Wang, X., Xiea, Z., Deng, N., 2009. Adsorption of Uranium (VI) from Aqueous Solution onto Cross-linked Chitosan, *Hazardous Materials J.* 168, 1053-1058.
- Wang, Y. Q., Zhang, Z. B., Liu, Y. H., Cao, X. H., Liu, Y. T., Li, Q., 2012. Adsorption of U (VI) from Aqueous Solution by the Carboxyl-Mesoporous Carbon, *Chem. Eng. J.* 198-199, 246 - 253.
- Yusan, S., dan Akyil, S., 2008. Sorption of uranium (VI) from aqueous solution by akaganeite, *Hazardous Material J.* 160, 388-395.
- [http://www.akaction.org/Publications/Mining/Uranium\\_Mining.pdf](http://www.akaction.org/Publications/Mining/Uranium_Mining.pdf) diakses tanggal 28 Mei 2012.