

MODEL KESETIMBANGAN ADSORPSI Cr DENGAN RUMPUT LAUT

Enny Kriswiyanti A.¹ dan Y.C. Danarto²
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

Abstract : *The negative effect of industries growth is their waste that generates contamination to environment. Cr in water above the concentration's limit is one kind of the waste. The adsorption of Cr from aqueous solutions by algae biomass was studied. The aim of this research was to find the exact adsorption isotherm model to predict the single system adsorption by algae biomass. The batch sorption experiments was carried out in a stirred reactor equipped by thermometer, electric heater and condensor. Weighted amounts (15 to 20 g) of algae were introduced into the reactor, to which 250 ml of Cr solution were added. The amount of Cr accumulated on algae was calculated as the difference between the amount present in control experiments and that remaining in solution after equilibrium with biomass. After the equilibrium was attained, the Cr concentration was analyzed using AAS. The variables, observed in this experiment were the temperature and pH of the solution. Three adsorption isotherm models, namely Henry isotherm model, Freundlich isotherm model and Langmuir isotherm model were fitted to the experimental data. The result got Freundlich isotherm model which had least average relative error.*

Keywords : *Algae, Adsorption, Isotherm model*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara berkembang yang sedang melaksanakan pembangunan industri. Dengan semakin berkembangnya industri, seperti industri kertas, tekstil, penyamak kulit dan sebagainya, maka semakin banyak pula logam berat yang dibuang sebagai limbah. Logam yang dimaksud adalah timbal (Pb), kromium (Cr), tembaga (Cu), kadmium (Cd), nikel (Ni), dan seng (Zn). Beberapa metode kimia maupun biologis telah dicoba untuk mengambil logam berat yang terdapat di dalam limbah, diantaranya adsorpsi, pertukaran ion, dan pemisahan dengan membran. Proses adsorpsi lebih banyak digunakan karena lebih ekonomis.

Kebanyakan adsorben yang digunakan dalam proses adsorpsi adalah alumina, karbon aktif, *silica gel*, dan zeolit. Dewasa ini sedang digalakkan penelitian mengenai penggunaan adsorben alternatif yang berasal dari alam, dimana selain memiliki kemampuan adsorpsi yang baik juga ekonomis.

Salah satu adsorben alternatif yang menjanjikan adalah alga (rumput laut) karena disamping tersedia luas di hampir setiap tempat juga harganya yang relatif murah. Penelitian-penelitian mengenai biosorpsi sudah banyak dilakukan.

Pada penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat bagi penanganan limbah industri logam berat terutama yang mengandung Cr. Sehingga pencemaran lingkungan sedapat mungkin dapat dihindari.

TINJAUAN PUSTAKA

Rumput Laut

Istilah rumput laut sudah lazim dikenal dalam dunia perdagangan. Istilah ini merupakan terjemahan dari kata "seaweeds". Pemberian nama rumput laut ini sebenarnya kurang tepat, karena secara botanis ganggang tidak termasuk dalam golongan rumput (graminae). Nama ganggang sendiri sebenarnya berasal dari bahasa jawa, yang menamakan semua tumbuhan air dengan sebutan ganggang (Sadhori, 1995)

Rumput laut dikenal pertama kali oleh bangsa Cina kira-kira tahun 2700 SM. Di masa itu. Rumput laut digunakan untuk sayuran dan obat-obatan. Pada tahun 65 SM, bangsa Romawi menggunakannya sebagai bahan baku kosmetik. Namun dari waktu ke waktu pengetahuan tentang rumput laut pun semakin berkembang. (Tim Penulis PS, 1997)

Pengolahan rumput laut dapat menghasilkan agar-agar, karaginan dan algin tergantung kandungan yang terdapat di dalam rumput laut.

Beberapa penelitian menunjukkan bahwa rumput laut juga dapat digunakan sebagai adsorben logam berat. Jalali, et.al (2002) menyelidiki beberapa jenis rumput laut untuk mengambil logam Pb dan menunjukkan hasil yang menjanjikan. Adhiya, et.al (2002) menggunakan biomassa *Chlamydomonas reinhardtii* untuk mengikat logam Cd dalam larutan sedang Aldor et.al (1995) meneliti mengenai proses desorpsi logam Cd dengan adsorben *Sargassum sp.*

Khusus untuk spesies dari marga *Sargassum* ciri-ciri umumnya yaitu : bentuk *thallus* umumnya silindris atau gepeng, cabangnya rimbun menyerupai pohon di darat, bentuk daun melebar, lonjong atau seperti pedang, mempunyai gelembung udara (*baldder*), panjangnya mencapai 7 meter, warna *thallus* umumnya coklat. *Sargassum* tersebar luas di Indonesia, tumbuh di perairan yang terlindung maupun yang berombak besar pada habitat batu. Di Kepulauan Seribu, algae ini biasa dinamakan *Oseng*, sementara di kukup, Gunung Kidul biasa dikenal dengan nama *Karangan*.

Adsorpsi

Adsorpsi merupakan peristiwa terkonsentrasinya suatu zat pada permukaan zat lain. Sistem adsorpsi adalah suatu sistem yang memanfaatkan kemampuan zat padat untuk menyerap suatu zat dan penjerapan tersebut hanya berlangsung pada permukaannya saja. Zat yang menyerap disebut adsorben sedangkan ion, atom atau molekul yang dijerap disebut adsorbat. Adsorpsi pada padatan telah banyak diterapkan pada berbagai permasalahan lingkungan karena kemampuannya dalam menghilangkan polutan dari suatu aliran cairan ataupun gas.

Adsorpsi terbagi atas dua tipe (Treyball, 1981), yaitu :

1. *Physical adsorption* atau *van der waals adsorption*

Adsorpsi terjadi karena adanya tarik menarik antar gaya inter molekuler antara molekul-molekul padatan dengan material yang melayang

2. *Chemisorption*

Adsorpsi terjadi akibat adanya interaksi proses kimia antara padatan dengan material yang terserap

Dalam keadaan nyata, fenomena adsorpsi merupakan kombinasi dari adsorpsi kimia dan fisika. Kecepatan adsorpsi tidak hanya tergantung pada perbedaan konsentrasi dan pada luas permukaan adsorben, melainkan juga pada suhu, tekanan (untuk gas), ukuran partikel dan porositas adsorben, juga tergantung pada ukuran molekul bahan yang akan diadsorpsi dan pada viskositas campuran yang akan dipisahkan .(Albery & Daniels, 1992)

Model Kesetimbangan adsorpsi

Kualitas material adsorben dipertimbangkan sesuai dengan berapa banyak adsorbat (logam berat) yang dapat ditarik dan tersisa (Volesky,1999). Untuk itu biasanya ditentukan logam yang diambil oleh biosorben sebagai jumlah satuan berat adsorbat per satuan berat

kering adsorben. Perhitungan logam yang terambil berdasarkan pada neraca massa sistem adsorpsi, yaitu logam yang berkurang dari larutan keseluruhan berpindah ke dalam adsorben.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{s} \quad (1)$$

a. Model Kesetimbangan Henry

Makin lama waktu adsorpsi, makin tinggi kadar solut di padatan. Hal ini tidak berlangsung tidak terus menerus. Jika proses sudah berlangsung cukup lama kadar solut dalam padatan akan relatif tetap, karena kesetimbangan cair-padat telah tercapai. Pada keadaan tersebut terdapat hubungan matematis antara kadar solut dalam cairan dengan kadar solut dalam padatan yang dapat dianalogikan dengan hukum Henry (Bird dkk, 1976).

$$C_{af}^* = H. q \quad (2)$$

b. Model Isoterm Freundlich

Model Isoterm Freundlich menggunakan asumsi bahwa adsorpsi berjalan secara fisika. Model Isoterm Freundlich (Al-Duri, 1995) merupakan persamaan empirik yang dinyatakan dengan persamaan :

$$q = k_F. C^{1/n} \quad (3)$$

dengan k_F dan n adalah konstanta Freundlich. k_F dan n merupakan fungsi temperatur (Do, 1998) dengan persamaan :

$$k_F = k_{F, \infty} \exp(-k_{F,0} \alpha T) \quad (4)$$

$$n = \frac{1}{k_{F,0} T} \quad (5)$$

dengan α , $k_{F,\infty}$ dan $k_{F,0}$ adalah suatu konstanta

c. Model Isoterm Langmuir

Model Isoterm Langmuir menggunakan pendekatan kinetika, yaitu kesetimbangan terjadi jika kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi.

Isoterm Langmuir (Al-Duri,1995) dinyatakan dengan persamaan :

$$q = \frac{q_{maks} b C}{(1 + b C)} \quad (6)$$

Parameter q_{maks} menunjukkan kapasitas maksimum monolayer adsorben, dan parameter b yang disebut konstanta afinitas menunjukkan kekuatan ikatan molekul adsorbat pada permukaan adsorben.

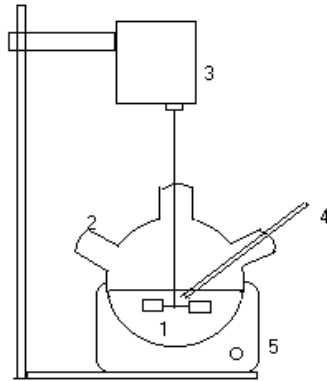
b merupakan fungsi temperatur (Do,1998) dengan persamaan :

$$b = b_{\infty} \exp \left[\frac{-b_0}{T} \right] \quad (7)$$

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan larutan logam Cr 5 ppm, larutan HCl 0,1 N dan rumput laut

Rangkaian alat yang digunakan seperti pada gambar 1.



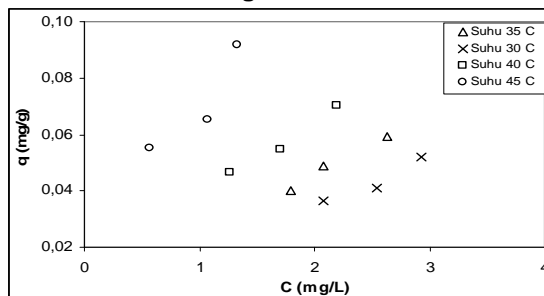
Keterangan :

1. Larutan Cr dan rumput laut
2. Labu leher tiga
3. Motor pengaduk
4. Termometer
5. Pemanas mantel

Gambar 1. Rangkaian Alat

Penyiapan bahan dilakukan dengan mengeringkan rumput laut yang telah dibersihkan dengan air. Rumput laut yang telah kering tersebut kemudian dicuci dengan larutan HCl 0.1N yang dipanaskan pada suhu 50 °C, kemudian dicuci kembali dengan air. Mengeringkan kembali rumput laut dalam oven pada suhu 60 °C selama ± 24 jam (sampai kering).

Gambar 2. Grafik waktu kesetimbangan logam Cr



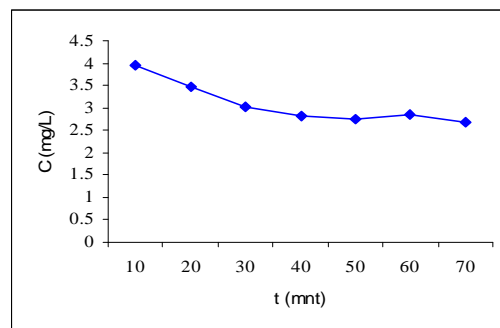
Gambar 3. Grafik hubungan konsentrasi Cr di larutan (C) dan konsentrasi Cr di padatan (q) pada berbagai variasi suhu dan berat adsorben

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan dengan mengambil 500 ml larutan Cr dan 15 gr rumput laut kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Mengaduk campuran pada kecepatan putar 200 rpm dan mengambil sampel tiap 10 menit kemudian dianalisa dengan AAS sehingga didapatkan konsentrasi yang relatif konstan.

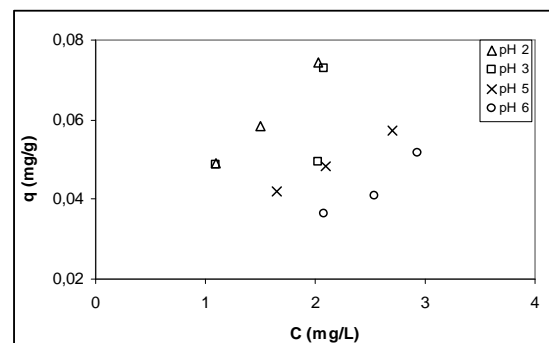
Percobaan penentuan parameter pada variasi suhu dan pH dilakukan sebagai berikut :Merangkai alat seperti pada gambar 1. Mengambil 250 ml larutan Cr dan 10 gr rumput laut kemudian dimasukkan pada labu leher tiga. Mengaduk campuran selama 60 menit pada suhu 30 °C. Menyaring campuran tersebut kemudian dianalisa dengan AAS. Mengulangi percobaan di atas untuk berbagai variasi suhu (35, 40, dan 45 °C) dan pH (1, 3, 5, dan 7) dengan variasi berat rumput laut 15 gr, 20 gr dengan variasi suhu. Pada variasi pH, larutan Cr sebelum dimasukkan ke labu leher tiga terlebih dahulu ditambahkan dengan HCl 0.1N sampai pada pH yang diinginkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Penentuan waktu kesetimbangan



2. Konsentrasi Cr pada berbagai variasi pH dan suhu



Gambar 4. Grafik hubungan konsentrasi Cr di larutan (C) dan konsentrasi Cr di padatan

(q) pada berbagai variasi pH dan berat adsorben

3. Model kesetimbangan

➤ Model kesetimbangan Henry

Tabel 1. Data konstanta Henry (H) pada berbagai variasi pH dan suhu

Variasi suhu (pH 6)			Variasi pH (suhu 30 C)		
T (°C)	Ralat (%)	H	pH	Ralat (%)	H
30	3.8662	58.237	2	6.9477	25.672
35	1.9784	44.03	3	21.6683	30.019
40	5.7158	30.323	5	7.0609	44.069
45	17.6159	14.233	6	3.8662	58.237

➤ Model Isoterm Freundlich

Tabel 2. Data Parameter Isoterm Freundlich pada variasi suhu (pH = 6)

T (°C)	Ralat (%)	Parameter	
		k_f	N
30	4.1644	0.0162	0.9441
35	1.9529	0.0230	1.0143
40	2.7428	0.0378	1.2997
45	9.4294	0.0720	1.6872

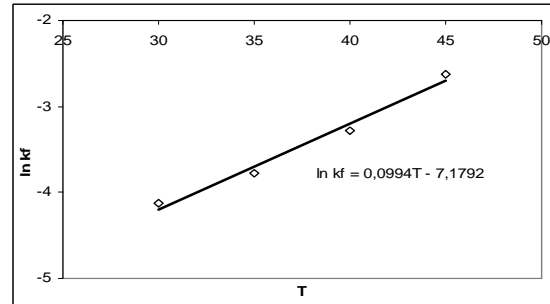
Tabel 3. Data Parameter Isoterm Freundlich pada variasi pH (suhu = 30 °C)

pH	Ralat (%)	Parameter	
		k_f	N
2	1.6156	0.0452	1.4328
3	13.3710	0.0463	2.5047
5	0.1921	0.0306	1.5899
6	4.1592	0.0162	0.9433

Hubungan k_f dan T pada Model Isoterm Freundlich dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$k_f = 7,6228 \times 10^{-4} \exp(0,0994 T) \text{ dengan ralat } 7,344 \%$$

Sedangkan hubungan n dan T dinyatakan dengan persamaan: $n = \frac{1}{-0,01542T}$



Gambar 5. Grafik hubungan k_f dan T pada Model Isoterm Freundlich

➤ Model Isoterm Langmuir

Tabel 4. Data Parameter Isoterm Langmuir pada variasi suhu (pH = 6)

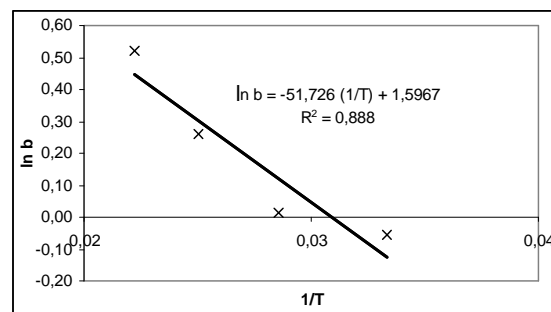
Suhu (°C)	Ralat rerata (%)	Parameter Isoterm Langmuir	
		q_{maks}	b
30	73.2370	0.0162	0.9442
35	67.5597	0.0230	1.0143
40	54.0505	0.0378	1.2997
45	36.9329	0.0720	1.6872

Tabel 5. Data Parameter Isoterm Langmuir pada variasi pH (suhu = 30 °C)

pH	Ralat rerata (%)	Parameter Isoterm Langmuir	
		q_{maks}	b
2	48.5869	0.0452	1.4328
3	33.0655	0.0463	2.5047
5	51.8112	0.0230	1.0143
6	73.2676	0.0162	0.9433

Hubungan b dan T pada model Isoterm Langmuir dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$b = 4,9367 \exp\left(\frac{-51,726}{T}\right)$$



Gambar 6. Grafik hubungan b dan T pada Model Isoterm Langmuir

Dari hasil percobaan dan perhitungan dapat diketahui bahwa rumput laut dapat digunakan sebagai adsorben pada adsorpsi Cr. Hal ini dapat diketahui dari 500 ml larutan Cr dengan konsentrasi logam Cr mula-mula 5 mg/L setelah diadsorpsi dengan 15 g rumput laut selama 70 menit, konsentrasi logam Cr menjadi 2,667 mg/L. Dari data percobaan dapat disimpulkan bahwa waktu kesetimbangan telah tercapai pada waktu 60 menit karena konsentrasi yang dicapai pada kisaran waktu tersebut relatif konstan. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.

Dari gambar 3 dan gambar 4 dapat dilihat bahwa penyerapan akan mengalami peningkatan sejalan dengan peningkatan suhu dan penurunan pH (semakin asamnya kondisi larutan). Hal tersebut disebabkan kenaikan suhu maupun penurunan pH menyebabkan rumput laut akan semakin mengembang (dibatasi sebelum rumput laut tersebut menjadi bubur yang sulit dipisahkan) sehingga akan mempunyai kemampuan menyerap yang lebih banyak.

Adsorpsi sistem tunggal Cr dengan rumput laut dihitung dengan Model Isoterm Henry, Freundlich, dan Langmuir dengan variasi suhu dan pH. Variasi suhu dilakukan pada suhu 30, 35, 40, dan 45 °C dengan pH konstan (pH 6). Sedangkan variasi pH dilakukan pada pH 2, 3, 5, dan 6 dengan suhu konstan 30 °C. Dari ketiga model isoterm tersebut, ternyata yang paling baik adalah Model Isoterm Freundlich. Hal ini dibuktikan dengan nilai ralat rerata yang paling kecil. Pada Model Isoterm Freundlich untuk variasi suhu dengan pH 6, hasil terbaik dicapai pada suhu 35 °C. Sementara untuk variasi pH dengan suhu 30 °C, hasil terbaik dicapai pada pH 5.

Dari hasil percobaan dapat diketahui bahwa adsorpsi sistem tunggal logam Cr merupakan adsorpsi fisika. Ini dapat dilihat dari tiga model kesetimbangan yang diuji, ternyata yang paling baik adalah Model Isoterm Freundlich dengan nilai ralat rerata yang paling kecil.

Pada Isoterm Freundlich jika harga n terlalu kecil atau $n < 10$ maka isoterm akan bersifat *irreversible*. Secara teoritis harga k_f dan n pada Isoterm Freundlich akan mengalami kenaikan jika suhu turun, namun dalam prakteknya nilai k_f dan n turun. Hal ini dapat dilihat dari tabel 2 dan gambar 5. Penurunan nilai k_f dan n ini disebabkan karena perbedaan adsorben yang digunakan. Pada penelitian ini digunakan biosorben rumput laut sedangkan hipotesa tersebut berlaku pada adsorben karbon

dimana karbon dan rumput laut mempunyai sifat yang berbeda.

Pada isoterm Langmuir harga b juga merupakan fungsi suhu, dimana b akan naik dengan kenaikan suhu. Dari hasil penelitian diperoleh harga b akan naik seiring dengan kenaikan suhu. Hal ini dapat dilihat dari tabel 6 dan gambar 6.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa rumput laut dapat digunakan untuk menyerap logam berat Cr dalam larutan.. Adsorpsi logam berat Cr dengan rumput laut dapat dimodelkan dengan Model Isoterm Henry, Langmuir dan Freundlich, model yang paling cocok adalah Model Isoterm Freundlich dengan persamaan:

$$k_f = 7,6228 \times 10^{-4} \exp(0,0994 T)$$

dengan ralat 7,344 % dan

$$n = \frac{1}{-0,01542T}$$

DAFTAR LAMBANG

- b, b_∞, b_0 : konstanta Langmuir
 C : konsentrasi logam dalam larutan pada kesetimbangan, mg/L
 C_0 : konsentrasi logam mula-mula dalam larutan, mg/L
 $k_F, k_{F,\infty}, k_{F,0}$: konstanta isoterm Freundlich
 n : konstanta isoterm Freundlich
 q : jumlah logam yang diserap oleh adsorben, mg/g
 q_{maks} : maksimum adsorbat yang dapat diambil, mg/g
 s : jumlah adsorben yang ditambahkan dalam basis kering, g
 V : volume larutan pengontak, L
 α : konstanta Freundlich

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Eryka Aditya S, Suci Istantini dan semua pihak yang telah membantu pada pelaksanaan penelitian ini

DAFTAR PUSTAKA

- Adhiya, J., Chai, X., Sayre, R.T., and Traina, S.J., 2002, "Binding of Aqueous Cadmium by the Lyophilized Biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*", *Colloids and*

- Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **210**, 1-11
- Alberty, R.A. and Daniels, F., 1992, "Kimia Fisika", 5th ed., Erlangga, Jakarta
- Aldor, I., Fourest, E., and Volesky, B., 1992, "Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 516-522
- Al-Duri, B., 1995, *A Review in Equilibrium in Single and Multicomponent Liquid Adsorption System*, *Review in Chemical Engineering*, **11**, 101-143
- Chmielewska, E., and Medved, J., 2001, "Bioaccumulation of Heavy Metals by Green Algae *Cladophora glomerata* in a Refinery Sewage Lagoon", *Croatia Chemica Acta*, **74**, 135-145
- Do, D.D., 1998, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol 1, 64-103, Imperial College Press, London
- Galiatsatou, P., Metaxas, M., and Rigopoulou, V.K., 2002, "Adsorption of Zinc by Activated Carbon Prepared from Solvent Extracted Olive Pulp", *Journal of Hazardous Materials*, **B91**, 187-203
- Jalali, R., Ghafourian, H., Davarpanah, S.J., and Sepehr, S., 2002, "Removal and Recovery of Lead Using Nonliving Biomass of Marine Algae", *Journal of Hazardous Material*, **B92**, 253-262
- Juang, R.S., Wu, F.C., and Tseng, R.L., 2002, "Characterization and Use of Activated Carbon from Bagasse for Liquid-phase Adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **201**, 191-199
- Krishnan, K.A. and Anirudhan, T.S., 2002, "Removal of Mercury(II) from Aqueous Solutions and Chlor-alkali Industry Effluent by Steam Activated and Sulphurised Activated Carbon Prepared from Bagasse Pith: Kinetics and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, **B92**, 161-183
- Noll, K.E., Goynaris, V., and Hou, S.W., 1992, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, 1ed, 21-22, Lewis Publisher, Inc., New York
- Perry, R.H. and Green, D., 1984, "Perry's Chemical Engineers Handbooks", 6th ed., McGraw Hill Book Co., New York
- Ravindran, V., Stevens, M.R., Badriyha, B.N., and Pirbazari, M., 1999, "Modelling the Sorption of Toxic Metals on Chelant-Impregnated Adsorbent", *AIChE Journal*, **45**, 1135-1146
- Sadhori, S.N., 1995, "Budidaya Rumput Laut", p. 29, Balai Pustaka, Jakarta
- Tim Penulis PS., 1997, "Budidaya, Pengolahan dan Pemasaran Rumput Laut", Penebar Swadaya, Jakarta
- Treyball, R.E., 1981, *Mass Transfer Operations*, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore
- Volesky, B., 2000, "Biosorption: Application Aspects-Process Simulation Tools", Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal