

## KESETIMBANGAN ADSORPSI LOGAM BERAT (Zn) DENGAN ADSORBEN PASIR YANG DILAPISI BESI OKSIDA

YC. Danarto\*, Sri Rahayu Kurniawati\*\*, dan Yulia Kusumawati\*\*

\*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

\*\*) Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

**Abstract :** Sorption to iron-oxide coated sand is a promising technology for removal of dissolved heavy metal fraction in aqueous solution waste industry due to the availability this material in Indonesia and economic considerations. The objective of this experiment was to study the effect of temperature upon equilibrium constant using Isoterm Langmuir adsorption model and Isoterm Freundlich adsorption model. This experiment was started by determining equilibrium time as a basic time running this experiment. Adsorption experiment was conducted at stirred glass tank by making 5 mg/L ZnCl<sub>2</sub> solutions. This solution was added with iron oxide coated sand as adsorbent. A few minutes before equilibrium time, sample was drawn and the remaining concentration was measured by AAS. The results showed that the adsorption temperature had significant effect to adsorption Zn<sup>2+</sup> onto iron oxide coated sand as adsorbent. The effect of temperature upon equilibrium constant using Isoterm Langmuir model followed the equation

$b = 0.22452 \exp \left[ \frac{-831.41}{T} \right]$  with relative error 6.98%. The effect of temperature upon equilibrium constant using Isoterm Freundlich model followed the equation  $k_F = 0.05797 \exp (-0.003 T)$  and  $n = \frac{1}{2.93 \cdot 10^{-3} T}$  with relative errors respectively 6.57% and 4.52%.

**Keywords :** iron oxide coated sand, adsorption, equilibrium constants

### PENDAHULUAN

Logam berat yang mencemari lingkungan terdiri atas beberapa unsur yang dapat dikategorikan sebagai pencemar kualitas tinggi, sedang dan rendah. Pada umumnya logam berat tersebut terdapat dalam suatu sistem tercampur. Logam berat Zn termasuk dalam kategori prioritas sedang/rendah, namun penggunaannya terus meningkat sehingga perlu untuk segera ditanggulangi. Logam tersebut jika terakumulasi dalam tubuh manusia secara berlebihan dapat mengakibatkan tekanan darah tinggi dan kerusakan ginjal.

Beberapa metode kimia maupun biologis telah dicoba untuk mengambil logam berat yang terdapat di dalam limbah, diantaranya adsorpsi, pertukaran ion, pemisahan dengan membran. Proses adsorpsi lebih banyak dipakai dalam industri karena lebih ekonomis.

Kebanyakan adsorben yang digunakan dalam proses adsorpsi adalah alumina, karbon aktif, silica gel, dan zeolit. Adsorben tersebut mempunyai

kemampuan adsorpsi yang baik tetapi tidak ekonomis. Dewasa ini sedang digalakkan penelitian mengenai penggunaan adsorben alternatif yang berasal dari alam, dimana selain memiliki kemampuan adsorpsi yang baik juga ekonomis. Jalali, et al. (2002) menggunakan adsorben rumput laut untuk mengambil logam Pb, Chandrasekhar et al (2002) menggunakan buah *Garcinia Cambogia* sebagai adsorben untuk mengambil logam Cr, sedang Adhiya et al (2002) menggunakan bakteri *Chlamydomonas reinhardtii* untuk mengambil logam Cd. Penggunaan adsorben karbon aktif alternatif juga sudah diteliti seperti Krishnan and Anirudhan (2002) dan Juang et al (2002) menggunakan adsorben karbon aktif yang berasal dari ampas pabrik gula (bagasse) sedang Galiatsatsou et al (2002) meneliti pengambilan logam Zn dengan adsorben karbon aktif dari *olive pulp*.

Salah satu adsorben alternatif yang menjanjikan adalah pasir karena disamping tersedia luas di hampir setiap

tempat juga harganya yang relatif murah. Penelitian Muhammad et al (1997 and 1998) menunjukkan bahwa pasir mempunyai kemampuan menyerap logam Cu, Cr, Cd dan Pb. Adsorpsi tersebut menggunakan alat *slow sand filtration*. Untuk meningkatkan efisiensi penyerapan, Moller et al (2002) dan Benjamin et al (1993 and 1996) menggunakan pasir yang dilapisi besi oksida. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelapisan pasir dengan besi oksida akan meningkatkan luas pori-pori adsorben.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi logam Zn menggunakan pasir yang dilapisi besi oksida dan nilai konstanta kesetimbangan menggunakan model Isoterm Langmuir dan Isoterm Freundlich.

## DASAR TEORI

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah adsorben. Menurut Do (1998) adsorben yang baik harus memiliki sifat sebagai berikut :

1. Adsorben harus memiliki luas permukaan efektif yang besar
2. Adsorben harus memiliki sejumlah besar jaringan pori-pori sebagai jalan bagi molekul menuju ke dalam adsorben

Pasir dapat digunakan sebagai adsorben karena memenuhi dua kriteria di atas. Hal ini disebabkan karena komponen utama pasir adalah silikat. Struktur kerangka silikat merupakan polimer dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$ , rantai tetrahedral ini membentuk jaringan polihedral tiga dimensi melalui ikatan antar oksigen dalam salah satu tetrahedral dengan atom silikat pada tetrahedral lainnya. Polihedral yang terbentuk selanjutnya bergabung satu sama lain dengan cara yang sama membentuk kerangka silikat. Akibat pembentukan kerangka silikat tersebut, maka akan terdapat pori-pori dan saluran yang cukup terbuka, sehingga memungkinkan molekul lain dapat masuk melalui proses adsorpsi (El Hadi dkk., 2002).

Informasi mengenai kesetimbangan adsorpsi merupakan informasi yang penting untuk memahami proses adsorpsi secara keseluruhan. Informasi ini dapat digunakan untuk mempelajari kinetika adsorpsi komponen tunggal, kesetimbangan adsorpsi multi komponen, dan kinetika adsorpsi multi komponen. ( Do, 1998)

## Model Isoterm Langmuir

Model isoterm langmuir menggunakan pendekatan kinetika, yaitu kesetimbangan terjadi jika kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi. Asumsi yang digunakan pada persamaan ini adalah :

1. Permukaan adsorben homogen sehingga energi adsorpsi konstan di segala tempat
2. Adsorpsi terjadi pada permukaan yang terlokalisasi sehingga molekul atau atom yang terjerap tidak berpindah-pindah
3. Logam yang terjerap membentuk *monolayer* (lapisan tunggal) sehingga setiap tempat hanya dapat menjerap satu buah molekul atau atom. (Do, 1998)

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

$$q = \frac{q_{maks} bC}{(1 + bC)} \quad (1)$$

dimana nilai q diperoleh dari persamaan berikut,

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{s} \quad (2)$$

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

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

$$b = b_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{R_g T}\right) \quad (3)$$

dengan  $b_{\infty}$  adalah suatu konstanta.

### Model Isoterm Freundlich

Model Isoterm Freundlich menggunakan pendekatan semi empiris. Model Isoterm Freundlich (Al-Duri, 1995) dinyatakan dengan persamaan :

$$q = k_F C^{1/n} \quad (4)$$

dengan  $k_F$  dan  $n$  adalah konstanta Freundlich.

$k_F$  dan  $n$  merupakan fungsi temperatur (Do, 1998) dengan persamaan :

$$k_F = k_{F,\infty} \exp(-k_{F,0} \alpha T) \quad (5)$$

$$n = \frac{1}{k_{F,0} T} \quad (6)$$

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

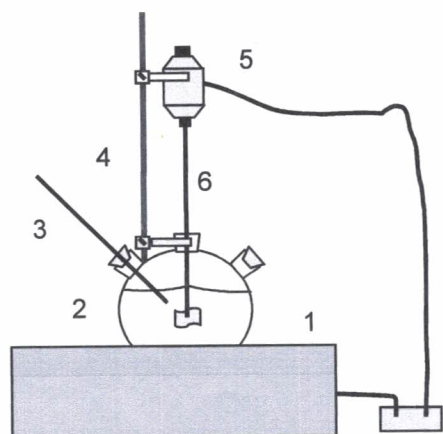
### METODOLOGI PENELITIAN

#### Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah :

- Larutan  $ZnCl_2$ .
- Pasir yang dilapisi besi oksida.

Rangkaian alat yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada gambar 1.



Keterangan gambar :

- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| 1. water bath      | 5. motor listrik |
| 2. labu leher tiga | 6. pengaduk      |
| 3. thermometer     |                  |
| 4. penyangga       |                  |

**Gambar 1. Rangkaian alat kesetimbangan adsorpsi**

### Langkah Penelitian

#### Pembuatan pasir yang dilapisi besi oksida

Menyaring 200 gr pasir dengan menggunakan saringan 40-50 mesh. Membuat larutan  $FeCl_3$  dengan pH 10 sebanyak 100 ml dengan menambahkan larutan NaOH. Setelah itu mencampur 100 ml larutan  $FeCl_3$  dengan 200 gr pasir. Memanaskan campuran tersebut pada suhu  $100^\circ C$  dan mengaduknya sampai  $\pm 2$  jam. Mencuci pasir dengan aquades dan kemudian di keringkan dalam oven pada suhu  $100^\circ C$  selama  $\pm 4$  jam (sampai kering). (Benjamin, 1996)

#### Penentuan waktu kesetimbangan

Membuat larutan  $ZnCl_2$  dengan konsentrasi 5 mg/L. Merangkai alat percobaan seperti pada gambar 1, mengambil 250 ml larutan  $ZnCl_2$  dan 15 gr pasir yang dilapisi besi oksida kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga.

Mengaduk campuran tersebut dan mengambil sample setiap 30 menit sebanyak 25 ml selama 2,5 jam. Menyaring campuran  $ZnCl_2$  dan pasir, kemudian menganalisa kadar Zn dengan menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry).

#### Percobaan kesetimbangan adsorpsi

Membuat larutan  $ZnCl_2$  dengan konsentrasi 5 mg/L. Merangkai alat percobaan seperti pada gambar 1. mengambil 250 ml larutan  $ZnCl_2$  dan 15 gr pasir yang dilapisi besi oksida kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Mengaduk campuran  $ZnCl_2$  dan pasir selama 2,5 jam (waktu kesetimbangan) dengan suhu  $30^\circ C$ . Setelah itu menyaring campuran  $ZnCl_2$  dan pasir. Mengulangi langkah diatas untuk berat adsorben 20 gr, 30 gr, 40 gr, 50 gr dan variasi suhu  $40^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $60^\circ C$ . Kemudian menganalisa kadar Zn dengan menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectrophotometry).

#### Analisis data

Penelitian dimulai dengan menentukan waktu kesetimbangan. Dari percobaan kesetimbangan adsorpsi

diperoleh data konsentrasi logam  $Zn^{2+}$  dalam larutan pada waktu kesetimbangan pada berbagai variasi berat adsorben. Variabel yang dipergunakan dalam percobaan ini adalah temperatur adsorpsi.

Dengan menggunakan persamaan (1) – (6) maka nilai konstanta-konstanta yang berkaitan dengan model kesetimbangan adsorpsi Langmuir dan Freundlich dapat diketahui beserta hubungannya dengan temperature adsorpsi.

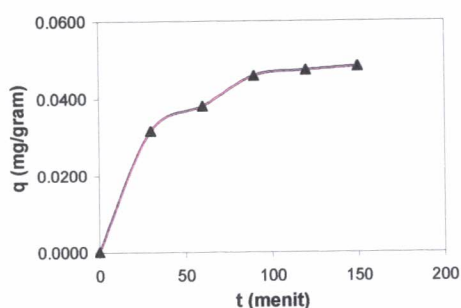
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Penentuan Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan mempergunakan tabel I dan gambar 2.

Tabel. I. Data konsentrasi  $Zn^{2+}$  dalam cairan pada berbagai waktu adsorpsi

| Waktu (menit) | C (mg/L) | q (mg/gram) |
|---------------|----------|-------------|
| 30            | 3.105    | 0.03158     |
| 60            | 2.7152   | 0.03808     |
| 90            | 2.2456   | 0.04591     |
| 120           | 2.1585   | 0.04736     |
| 150           | 2.1063   | 0.04823     |



Gambar 2. Grafik hubungan q dengan waktu adsorpsi

Dari gambar 2 dapat diketahui bahwa setelah 90 menit waktu pengadukan, penyerapan terjadi secara optimal. Setelah itu hanya sedikit logam Zn yang terjerap dalam pasir yang dilapisi besi oksida. Dalam penelitian ini diambil waktu kesetimbangan 150 menit untuk menjamin waktu kesetimbangan dapat didekati.

### Kesetimbangan Adsorpsi

Hasil penelitian kesetimbangan adsorpsi dapat dilihat pada tabel II.

Tabel II. Data konsentrasi  $Zn^{2+}$  dalam cairan pada berbagai berat adsorben pada berbagai variabel temperatur adsorpsi ( waktu kesetimbangan 1,5 jam )

| Berat adsorben (gr) | Konsentrasi $Zn^{2+}$ (mg/L) |        |        |        |
|---------------------|------------------------------|--------|--------|--------|
|                     | 30 °C                        | 40 °C  | 50 °C  | 60 °C  |
| 15                  | 2.1063                       | 2.1956 | 2.4717 | 2.2722 |
| 20                  | 1.7339                       | 1.8315 | 1.8779 | 1.7238 |
| 30                  | 1.072                        | 1.3657 | 1.5099 | 1.2869 |
| 40                  | 1.0053                       | 1.0118 | 1.1280 | 1.0002 |
| 50                  | 1.0269                       | 1.0139 | 1.1545 | 1.0152 |

Dari tabel II dapat diketahui bahwa semakin banyak jumlah adsorben maka konsentrasi larutan logam Zn akan semakin kecil, hal ini disebabkan karena logam Zn yang terjerap semakin banyak. Banyaknya logam Zn yang terjerap disebabkan karena besarnya luas permukaan aktif adsorben. Pada percobaan ini maksimum logam Zn yang terjerap adalah sebesar 80% dari 5 mg/L.

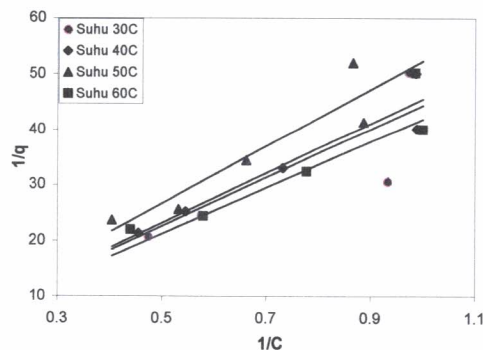
### Model Isoterm Langmuir

Konstanta-konstanta pada kesetimbangan adsorpsi isotherm Langmuir dapat dilihat pada tabel III.

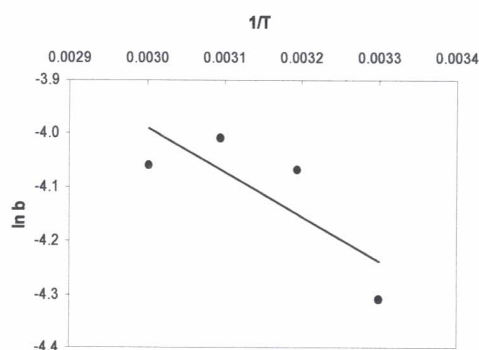
Tabel III. Data  $q_{maks}$  dan b pada berbagai variasi suhu

| T (°C) | $q_{maks}$ (mg/gram) | b (L/mg) |
|--------|----------------------|----------|
| 30     | 1.7982               | 0.013455 |
| 40     | 1.3053               | 0.01710  |
| 50     | 1.0719               | 0.01814  |
| 60     | 1.3264               | 0.01726  |

Makin tinggi suhu operasi maka jumlah logam  $Zn^{2+}$  maksimum yang dapat diambil makin kecil. Hal ini disebabkan oleh semakin besarnya energi yang dimiliki adsorben untuk proses desorpsi sehingga menyebabkan logam  $Zn^{2+}$  yang terikat mudah terlepas.



Gambar 3. Grafik hubungan  $1/C$  dengan  $1/q$  pada model Isoterm Langmuir



Gambar 4. Grafik hubungan  $1/T$  dengan  $\ln b$  pada model Isoterm Langmuir

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

$$b = 0.22452 \exp \left[ \frac{-831.41}{T} \right]$$

dengan ralat rata-rata 6,98%.

Panas adsorpsi yang diperoleh adalah negatif, berarti pada proses adsorpsi ini memerlukan panas sebesar 1652,01 kal

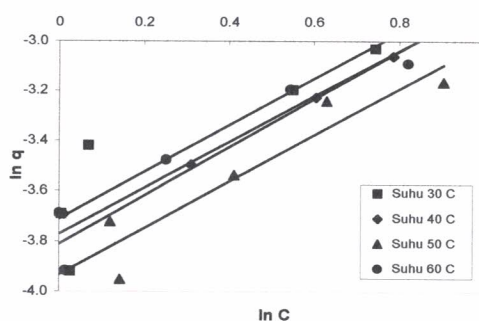
#### Model Isoterm Freundlich

Dengan menggunakan persamaan Isoterm Freundlich didapat nilai  $k_F$  dan  $n$  sebagaimana terlihat pada tabel IV.

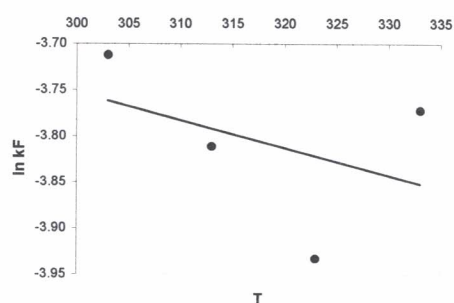
Tabel IV. Data  $k_F$  dan  $n$  dalam berbagai variasi suhu

| T<br>(°C) | $k_F$   | $n$     |
|-----------|---------|---------|
| 30        | 0.02443 | 1.07377 |
| 40        | 0.02213 | 1.04232 |
| 50        | 0.01959 | 1.08167 |
| 60        | 0.02301 | 1.09349 |

Nilai  $n$  dan  $k_F$  merupakan fungsi suhu. Menurut Do (1998), nilai  $n$  dan  $k_F$  tergantung pada suhu pada zat yang diadsorpsi. Nilai  $n$  pada percobaan ini antara 1,04 – 1,09 hal ini sesuai dengan pernyataan Do yang menyatakan bahwa pada umumnya nilai  $n > 1$ .



Gambar 5. Grafik hubungan  $\ln C$  dengan  $\ln q$  pada model Isoterm Freundlich



Gambar 6. Grafik hubungan  $T$  dengan  $\ln k_F$  pada model Isoterm Freundlich

Hubungan  $k_F$  dan  $T$  dapat dinyatakan dengan persamaan

$$k_F = 0,05797 \exp(0,003T)$$

dengan ralat rata-rata 6,57%.

Sedangkan hubungan  $n$  dan  $T$  dinyatakan dengan persamaan

$$n = \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} T}$$

dengan ralat rata-rata 4,52%.

## KESIMPULAN

1. Pasir yang dilapisi besi oksida dapat digunakan untuk menyerap logam berat Zn dari larutan  $\text{ZnCl}_2$ .
2. Semakin tinggi suhu operasi maka nilai  $q_{\text{maks}}$  semakin kecil.
3. Hubungan  $b$  dan  $T$  pada persamaan Isoterm Langmuir dapat dilihat dari persamaan :

$$b = 0.22452 \exp \left[ \frac{-831.41}{T} \right]$$

dengan ralat rata-rata 6,98% pada kisaran suhu 30 – 60°C.

4. Hubungan  $k_F$  dan  $n$  dengan  $T$  pada persamaan Isoterm Freundlich pada kisaran suhu 30 – 60°C dapat dilihat dari persamaan

$$k_F = 0,05797 \exp(0,003T)$$

dengan ralat rata-rata 6,57% dan

$$n = \frac{1}{2,93 \cdot 10^{-3} T}$$

dengan ralat rata-rata 4,52%.

## DAFTAR DAN ARTI LAMBANG

- $b, b_{\infty}, b_0$  : konstanta - konstanta Langmuir, L/mg
- $k_F, k_{F,\infty}, k_{F0}, n$  : konstanta Isoterm Freundlich
- $C$  : konsentrasi larutan logam Zn kesetimbangan, mg/L
- $C_0$  : konsentrasi larutan logam Zn mula-mula, mg/L
- $Q$  : panas adsorpsi, kal
- $q$  : pengambilan logam oleh adsorben, mg/g
- $q_{\text{maks}}$  : maksimum sorbet yang dapat diambil, mg/g
- $R$  : konstanta gas ideal, kal/mol°K
- $s$  : jumlah adsorben yang ditambahkan dalam basis kering, g
- $T$  : temperature, °K
- $V$  : volume larutan pengontak, L
- $\alpha$  : konstanta Freundlich
- Subscript**
- $o$  : komponen murni

## 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
- Al-Duri, B., 1995, "A Review in Equilibrium in Single and Multicomponent Liquid Adsorption System", *Review in Chemical Engineering*, **11**, 101-143
- Benjamin, M.M., 1996, "Sorption and Filtration of using Iron Oxide Coated Sand", *Water Science Technology*, 2609-2620
- Benjamin, M.M., Chang, Y.J., Li, C.W., and Korshin, G., 1993, "NOM Adsorption onto Iron-oxide Coated Sand", *AWWA Research Foundation*, Order No. 90632
- Benjamin, M.M. and Li, C.W., 1996, "Adsorption and Filtration Studies Using Iron-oxide Coated Olivine", *AWWA Research Foundation*, Order No. 90679
- Chandrasekhar, K., Chary, N.S., Kamala, C.T., Supriya, K.R., and Rao, T.R., 2002, "Application of *Garcinia cambogia*, A Plant Biomass for Chromium Removal and Speciation Studies", *The International Journal of Environmental Studies*, **5**, 1-9
- Do, D.D., 1998, "Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics", vol 1, 64-103, Imperial, College Press, London
- El Hadi, R.M., Husniah, H., Widjajani, Rohmah, D.S., dan Purba, D.B., 2002, "Rancangan Model Simulasi Pengolahan Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Menggunakan Serbuk Kaca Bekas dengan Sistem Daur Ulang", *Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri*, Yogyakarta
- 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
- Møller, J., Ledin, A., and Mikkelsen, P.S., 2002, "Removal of Dissolved Heavy Metals from Pre-settled Stormwater Runoff by Iron-oxide Coated Sand", Rambøll, Water and Wastewater, Denmark
- Muhammad, N., Parr, J., Smith, M.D., and Wheatley, A.D., 1997, "Removal of Heavy Metals by Slow Sand Filtration", 23<sup>rd</sup> WEDC Conference: Water and Sanitation for All, Partnerships and Innovations, 167-170
- Muhammad, N., Parr, J., Smith, M.D., and Wheatley, A.D., 1998, "Adsorption of Heavy Metals by Slow Sand Filters", 24<sup>th</sup> WEDC Conference: Water and Sanitation for All, 346-349