

# KINETIKA ADSORPSI LOGAM BERAT Cr(VI) DENGAN ADSORBEN PASIR YANG DILAPISI BESI OKSIDA

Y.C. Danarto

\*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

**Abstract :** Adsorption into iron-oxide coated sand is an interesting alternative for removal of dissolved Cr(VI) in aqueous solution waste industry due to the material characteristics, the availability this material in Indonesia and economic considerations. Many adsorption experiments based on equilibrium research and less of them based on kinetics adsorption research. The objective of this work was to study the appropriate kinetic model for adsorption dissolved Cr(VI) in aqueous solution and the kinetic adsorption dependency upon temperature. The experiment was carried out in a stirred batch flask. Iron-oxide coated sand was contacted with Cr(VI) solution at constant temperature. Sample was drawn at certain times and the remaining heavy metal concentration was measured by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The results showed that the pseudo-first-order model was the most appropriate model for explaining the adsorption of Cr(VI) solution into iron-oxide coated. The results also indicated that temperature had significant effect to the rate constant of pseudo-first-order adsorption model ( $k_1$ ) and maximum capacity of adsorption ( $q_e$ ).

**Keywords :** iron oxide coated sand, adsorption, kinetic models

## PENDAHULUAN

Dengan semakin berkembangnya industri, seperti industri kertas, tekstil, penyamak kulit dan sebagainya, 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). Limbah ini akan menyebabkan pencemaran serius terhadap lingkungan jika kandungan logam berat yang terdapat di dalamnya melebihi ambang batas dan akan menyebabkan penyakit serius bagi manusia apabila terakumulasi di dalam tubuh. 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

Khromium termasuk logam yang mempunyai daya racun tinggi. Daya racun Cr tergantung pada valensi ionnya. Ion  $Cr^{6+}$  adalah bentuk logam Cr yang paling banyak dipelajari sifat racunnya karena daya racun Cr (VI) yang sangat toksik, korosif dan karsinogenik. Dimungkinkan Cr (VI) dapat membentuk kompleks makromolekul dalam sel, selain itu struktur kimianya juga dapat menembus membran sel dengan cepat dan mengalami reaksi dalam sel. Tingkat keracunan Cr pada manusia diukur melalui kadar atau kandungan Cr dalam urine (Peter, 1994). Masuknya Cr ke dalam tubuh manusia dapat melalui makanan dan minuman yang akhirnya tertumpuk di liver dan ginjal secara bersamaan dan dalam waktu

yang panjang dan mengendap serta dapat menimbulkan kanker. Cr dalam perairan memiliki batas aman maksimal 0,05 ppm (Pandjaitan, 2002). Sumber pencemar Cr berasal dari air buangan industri-industri pelapisan chrom, pabrik tekstil, cat, tinta, penyamakan kulit dan pengilangan minyak.

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 *Chlamudomonas 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.

Kebanyakan penelitian-penelitian di atas hanya mempelajari kesetimbangan adsorpsi dan kemampuan suatu adsorben dalam menyerap logam. Sedangkan penelitian mengenai kinetika adsorpsi masih jarang tersedia. Padahal data-data kinetika adsorpsi juga dibutuhkan untuk perancangan proses adsorpsi skala industri.

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Menentukan model yang sesuai dengan kinetika adsorpsi logam berat Cr(VI) dengan adsorben pasir besi yang dilapisi besi oksida
2. Mempelajari pengaruh suhu terhadap kinetika adsorpsi

## LANDASAN 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 SiO<sub>4</sub>, 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).

Proses adsorpsi terjadi pada permukaan pori-pori dalam adsorben, sehingga untuk bisa teradsorpsi, logam dalam cairan mengalami proses-proses seri sebagai berikut :

1. Perpindahan massa logam dari cairan ke permukaan adsorben
2. Difusi dari permukaan adsorben ke dalam adsorben melalui pori

3. Perpindahan massa logam dari cairan dalam pori ke dinding pori adsorben

4. Adsorpsi logam pada dinding pori adsorben  
Perpindahan massa logam dari cairan dalam pori ke dinding pori adsorben umumnya berlangsung sangat cepat sehingga proses ini tidak mengontrol kecepatan adsorpsi secara keseluruhan. ( Sediawan dan Prasetya, 1997 )

Pada proses adsorpsi sistem batch, jumlah logam yang terjerap dalam adsorben untuk waktu t dinyatakan dengan persamaan,

$$q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (1)$$

### Model Kinetika Order Satu Semu

Model kinetika order satu semu yang dikemukakan oleh Lagergren (1989) secara umum dinyatakan dengan persamaan berikut,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

Setelah dilakukan integrasi dengan kondisi batas ( t=0, q<sub>t</sub>=0, dan t=t, q<sub>t</sub>=q<sub>t</sub>) maka persamaan (2) menjadi,

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \quad (3)$$

Jika dilakukan plot ln (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) vs t maka akan diperoleh nilai k<sub>1</sub> dan q<sub>e</sub>

### Model Kinetika Order Dua Semu

Model ini dikemukakan oleh Ho dkk. (2000), yang dinyatakan dengan persamaan berikut,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Setelah dilakukan integrasi dengan kondisi batas ( t=0, q<sub>t</sub>=0, dan t=t, q<sub>t</sub>=q<sub>t</sub>) maka persamaan (4) menjadi,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Jika dilakukan plot (t/q<sub>t</sub>) vs t, maka akan diperoleh nilai k<sub>2</sub> dan q<sub>e</sub>

### Model Elovich

Model Elovich dinyatakan dengan persamaan

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (6)$$

Setelah dilakukan integrasi dengan kondisi batas ( t=0, q<sub>t</sub>=0, dan t=t, q<sub>t</sub>=q<sub>t</sub>) dan diasumsikan αβt >> t maka persamaan (6) menjadi,

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln (t) \quad (7)$$

Jika dilakukan plot  $q_t$  vs  $\ln(t)$ , maka akan diperoleh nilai  $\alpha$  dan  $\beta$

### Model Difusi Intrapartikel

Model ini dinyatakan dengan persamaan,

$$R_t = k_{id} \cdot (t)^a \quad (8)$$

Dimana  $R_t$  adalah prosentase jumlah logam yang terjerap

$$R_t (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \cdot 100 \quad (9)$$

Jika dilakukan plot  $\ln R_t$  vs  $\ln(t)$ , maka akan diperoleh nilai  $k_{id}$  dan  $a$ .

Model yang sesuai dengan data percobaan dinyatakan dengan ralat relatif yang paling kecil.

### METODE PENELITIAN

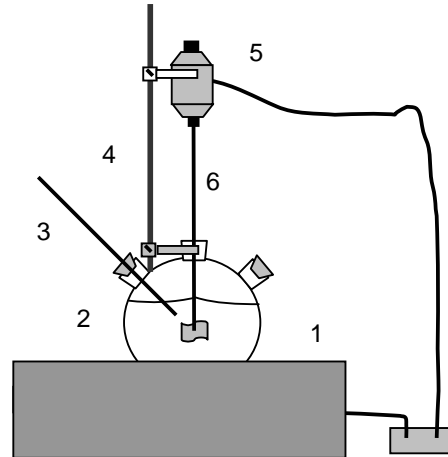
Logam berat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Cr(VI). Larutan induk Cr(VI) dibuat dengan melarutkan  $K_2Cr_2O_7$  ke dalam aquadest hingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 100 mg/L. Selama percobaan, larutan induk diencerkan sampai konsentrasi yang diinginkan.

Pasir yang akan dipakai dalam penelitian dicuci untuk menghilangkan kotoran, kemudian dikeringkan dalam oven. Selanjutnya dilakukan proses penyaringan untuk memperoleh diameter partikel yang seragam.

Proses pelapisan dimulai dengan menyiapkan larutan  $FeCl_3$ , pH larutan dinaikkan dengan memakai NaOH sampai 9,5 – 11,5. Mencampur 100 mL larutan  $FeCl_3$  dengan 200 g pasir yang sudah diseleksi dan dipanaskan pada suhu 105 °C selama 5 jam.

Kinetika adsorpsi logam berat diteliti dengan cara memasukkan larutan yang mengandung logam Cr(VI) sebanyak 250 mL ke dalam tangki berpengaduk yang sudah berisi adsorben dengan jumlah 25 g (Rangkaian alat seperti pada gambar 1). Proses adsorpsi dilakukan pada suhu yang konstan. Tiap selang waktu tertentu, sampel diambil untuk mengetahui konsentrasi Cr(VI) sisa dengan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

Percobaan diulangi untuk variabel suhu yang berbeda-beda



Keterangan gambar :

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

**Gambar 1. Rangkaian alat adsorpsi pada tangki berpengaduk**

### HASIL DAN PEMBAHASAN

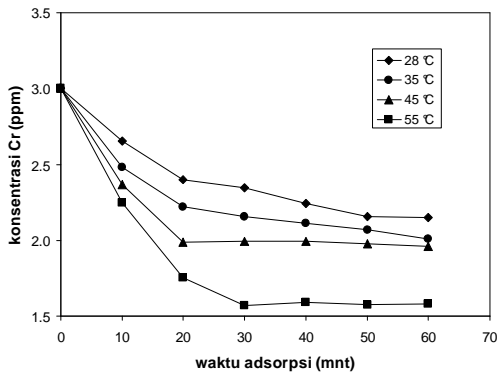
Hasil penelitian dinyatakan dengan hubungan konsentrasi logam berat Cr(VI) pada larutan dengan waktu adsorpsi seperti terlihat pada tabel 1 dan gambar 2.

**Tabel 1. Konsentrasi logam berat Cr(VI) pada berbagai suhu**

Waktu (mnt)	Konsentrasi Cr(VI) (ppm)			
	28°C	35°C	45°C	55°C
0	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000
10	2,6558	2,4803	2,3656	2,2454
20	2,3995	2,2219	1,9851	1,7560
30	2,3452	2,1538	1,9941	1,5694
40	2,2432	2,1135	1,9941	1,5908
50	2,1532	2,0697	1,9762	1,5743
60	2,1498	2,0105	1,9583	1,5794

Dari tabel 1 dan gambar 2 terlihat bahwa semakin lama waktu adsorpsi maka konsentrasi logam Cr dalam larutan semakin kecil. Hal ini menunjukkan semakin banyak logam Cr yang terjerap dalam adsorben.

Pada tabel 1 dan gambar 2 juga menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu adsorpsi maka semakin banyak logam Cr yang terjerap dalam adsorben.



Gambar 2. Grafik hubungan konsentrasi logam Cr dengan waktu adsorpsi

### Perbandingan model

Hasil penentuan kontanta kecepatan adsorpsi berdasarkan beberapa model dapat dilihat pada tabel II.

Pada tabel II terlihat bahwa kinetika adsorpsi logam Cr(VI) pada adsorben pasir yang dilapisi besi oksida lebih sesuai dijelaskan dengan model kinetika adsorpsi order satu semu.

Mekanisme adsorpsi logam Cr(VI) pada adsorben pasir yang dilapisi besi oksida berdasarkan model kinetika adsorpsi order satu semu dapat dijelaskan dengan "persamaan reaksi" sebagai berikut



(logam) (activesites) (activecomplex)

Persamaan di atas menunjukkan bahwa logam Cr(VI) akan menempel pada tempat aktif pada adsorben membentuk senyawa kompleks aktif (Srivastava et.al, 2006)

Tabel 2. Nilai konstanta kecepatan pada berbagai model

Suhu °C	Model Order Satu Semu		
	$k_1$	$q_e$	Ralat %
28	0,0493	8,98	3,14
35	0,0775	9,5996	2,32
45	0,1081	10,4521	3,71
55	0,0836	14,7026	4,17
Ralat rata-rata			3,34

Suhu °C	Model Order Dua Semu		
	$k_2$	$q_e$	Ralat %
28	0,0036	11,9923	3,59
35	0,0075	11,6368	2,45
45	0,0167	11,4188	5,73
55	0,0071	16,7214	6,65
Ralat rata-rata			4,61

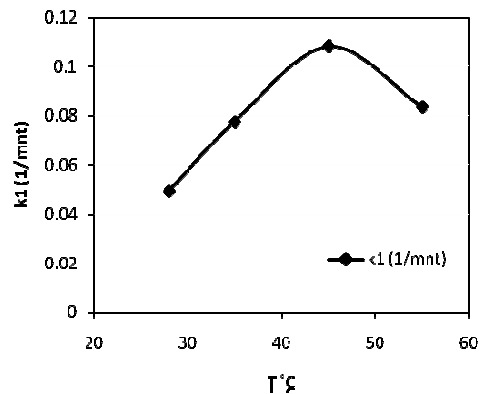
Suhu °C	Model Elovich		
	$\alpha$	$\beta$	Ralat %
28	1,0173	0,3505	3,54
35	2,3528	0,4066	3,34
45	7,9831	0,5015	7,29
55	4,0800	0,2741	8,10
Ralat rata-rata			5,57

Suhu °C	Model Difusi Intrapartikel		
	$k_{id}$	a	Ralat %
28	3,9588	0,4990	5,30
35	8,5797	0,3367	4,72
45	13,6975	0,2438	7,92
55	13,1219	0,3401	9,51
Ralat rata-rata			6,86

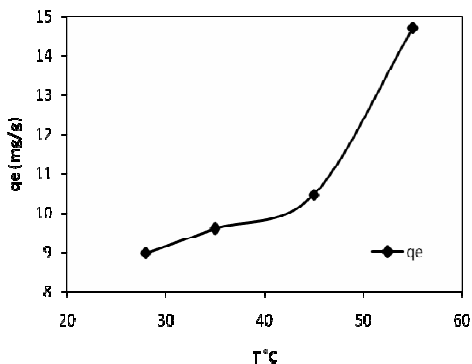
### Pengaruh suhu

Pengaruh suhu terhadap nilai konstanta kecepatan ( $k_1$ ) dan kapasitas penyerapan maksimum ( $q_e$ ) pada model kinetika adsorpsi order satu semu dapat dilihat pada gambar 3 dan 4

Pada gambar 3 terlihat bahwa semakin tinggi suhu maka nilai konstanta kecepatan akan semakin besar tetapi kemudian pada suhu 55°C nilai konstanta kecepatan mengecil. Ini kemungkinan karena pada suhu tersebut kecepatan desorpsi mulai berpengaruh terhadap proses kecepatan secara keseluruhan.



Gambar 3. Grafik hubungan  $k_1$  dengan suhu pada model order satu semu



**Gambar 4. Grafik hubungan  $q_e$  dengan suhu pada model order satu semu**

Pada gambar 4 terlihat bahwa semakin tinggi suhu maka kapasitas penyerapan maksimum semakin besar. Hal ini kemungkinan berkaitan dengan semakin besarnya ukuran pori-pori adsorben karena pengaruh suhu. Kenaikan suhu juga akan menyebabkan mobilitas ion Cr(VI) menuju adsorben semakin cepat.

#### KESIMPULAN

Adsorpsi logam Cr(VI) ke dalam adsorben pasir yang dilapisi besi oksida dapat dijelaskan menggunakan model kinetika adsorpsi order satu semu

Kenaikan suhu akan menyebabkan nilai konstanta kecepatan ( $k_1$ ) naik tetapi pada suhu tertentu (55°C) nilai tersebut akan turun

Kenaikan suhu akan menyebabkan kapasitas penyerapan maksimum ( $q_e$ ) meningkat

#### DAFTAR LAMBANG

- $C_o$  = konsentrasi Cr(VI) fase liquid mula-mula, mg/L  
 $C_t$  = konsentrasi Cr(VI) fase liquid pada waktu t, mg/L  
 $k_1$  = konstanta kecepatan adsorpsi model orde satu semu (1/mnt)  
 $k_2$  = konstanta kecepatan adsorpsi model orde dua semu (g/mg.mnt)  
 $k_{id}$  = konstanta kecepatan adsorpsi model difusi intrapartikel (1/mnt)  
 $q_e$  = jumlah logam Cr(VI) terjerap pada waktu kesetimbangan (mg/g)  
 $q_t$  = jumlah logam Cr(VI) terjerap pada waktu t (mg/g)  
 $t$  = waktu, mnt  
 $\alpha$  = konstanta kecepatan awal (mg/g.mnt)  
 $\beta$  = konstanta kecepatan desorpsi untuk suatu percobaan (g/mg)

#### 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
- 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
- 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
- Ho, Y.S., Mc Kay, G., Wase, DAJ, and Foster, CF., 2000, "Study of the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat", *Adsorp. Sci. Technol.*, **18**, 639-650
- 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
- Lagergren, S., 1989, "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens", *Handlingar*, **24**, 1-39
- 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
- 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
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M, Mall, I.D, Prasad, B., and Mishra, I.M., 2006, "Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon : Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics", *Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **272**, 89 - 104