

Adsorption Kinetics Study of Cr (III) Metals Using Activated Natural Zeolite

Retno Khimantoro*, Sunarno dan Silvia Reni Yenti

Laboratory Fundamentals of Process Plants and Operations

S1 Chemical Engineering Program, Faculty of Engineering University of Riau

Email: reno.panda@yahoo.com

ABSTRACT

Several methods have been developed to reduce and minimize the presence of copper heavy metals that pollute waters, such as by adsorption method, is one of the natural zeolite material is widely used as an adsorbent. Natural zeolites have potential as adsorption heavy metals in waste water treatment due to adsorption capacity and high selectivity, long-lived, and the numbers are abundant in Indonesia. Research studies of metal adsorption kinetics of Cr (III) with activated natural zeolite aims to determine a suitable kinetic model for metal adsorption kinetics of Cr (III) with activated zeolite adsorption evaluate the metal Cr (III) and the effect of temperature on the adsorption rate constant. This study begins with the activation of natural zeolite in physics and chemistry and to be continued to Cr (III) metal adsorption by activated natural zeolite with a variety of contact time and temperature. Results spectrophotometer adsorption measured using atomic absorption (AAS). From the research that has been done shows that a suitable model for the kinetics of adsorption of metal Cr (III) with zeolite activated following the model of first order with a value of $k=0,011 \text{ min}^{-1}$ for a temperature variation of 30°C , 40°C , 50°C . From the results obtained conclude that the higher the temperature will be faster the rate of adsorption and the amount of activation energy values obtained in the amount of $296,73 \text{ J/mole}$, which means that the adsorption process takes place in physics.

Keyword: *adsorption kinetics, Cr (III) metal, natural zeolites, adsorption*

1. Pendahuluan

Kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan permasalahan lingkungan yang dihadapi oleh hampir semua bangsa di dunia saat ini. Persoalan spesifik logam berat di lingkungan terutama karena keberadaannya di alam yang semakin meningkat sehingga bersifat toksik terhadap tanah, air dan udara, serta akumulasinya sampai pada rantai makanan yang membawa dampak buruk bagi sistem metabolisme makhluk hidup. Proses industri dan urbanisasi memegang peranan penting terhadap peningkatan kontaminasi tersebut. Suatu organisme akan kronis apabila produk yang dikonsumsi mengandung logam berat (Suardana, I., Nyoman, 2008).

Logam berat yang sering mencemari lingkungan terutama adalah merkuri (Hg), timbal (Pb), cadmium (Cd), arsenik (As), kromium (Cr), nikel (Ni), dan besi (Fe). Logam berat bisa menimbulkan efek – efek khusus pada makhluk hidup, seperti penyakit minamata, kerusakan susunan saraf, cacat pada bayi dan terganggunya fungsi imun sehingga dapat dikatakan bahwa semua logam berat dapat menjadi racun yang akan meracuni tubuh makhluk hidup apabila terakumulasi di dalam tubuh dalam waktu yang lama (Widodo, D., S., 1997).

Pencemar lingkungan yang peningkatannya sangat signifikan adalah logam Krom (Cr). Logam berat tidak dapat dihancurkan oleh mikroorganisme dan dapat terakumulasi dalam tubuh manusia. Banyak proses yang dapat digunakan untuk menghilangkan logam terlarut, misalnya dengan pertukaran ion, pengendapan, ultrafiltrasi, *reverse osmosis* dan elektrodialisis (Erdem *et al.*, 2004). Salah satu pengembangan material murah dan potensial untuk penghilangan logam berat di perairan adalah zeolit (Erdem *et al.*, 2004).

Beberapa penelitian dijalankan untuk pengendalian limbah logam belakangan ini

dengan mengarahkan pada upaya-upaya pencarian metode-metode baru yang murah, efektif dan efisien [Yuliatun, S., 1996]. Proses adsorpsi lebih banyak digunakan dalam industri karena mempunyai beberapa keuntungan yaitu bersifat lebih ekonomis dan tidak menimbulkan efek samping yang beracun. Pemanfaatan material seperti zeolit merupakan yang sedikit digunakan dalam proses adsorpsi. Oleh karena itu studi kinetika proses adsorpsi logam berat menggunakan zeolit perlu dikembangkan untuk mengurangi limbah logam terutama logam krom (Cr).

Penelitian mengenai kinetika adsorpsi logam Cr telah banyak dilakukan, Danarto (2008) telah melakukan penelitian kinetika adsorpsi logam Cr dengan adsorben abu sekam padi, mendapatkan daya jerap maksimum pada suhu 35°C dan konsentrasi 30 ppm sebesar 0,8119 mg/gr. Bregas. S. T Sembodo (2006) juga telah meneliti tentang kinetika adsorpsi logam Cr dengan menggunakan adsorben ampas tebu teraktivasi, mendapatkan daya jerap maksimum pada suhu 45°C dan konsentrasi 5 ppm sebesar 0.6061 mg/gr. Pemanfaatan zeolit sebagai adsorben sudah pernah diteliti oleh Chaidir (2009) meneliti kesetimbangan adsorpsi dengan menggunakan zeolit teraktivasi dan logam berat Pb^{2+} mendapatkan daya jerap maksimum pada suhu 30°C dan konsentrasi 20 ppm sebesar 0,1244 mg/g. Untuk melanjutkan penelitian-penelitian sebelumnya, maka penelitian ini dilakukan dengan memanfaatkan zeolit alam sebagai adsorben dan diharapkan semakin banyak alternatif atau solusi pencegahan limbah logam Cr di perairan.

2. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah larutan logam kromium klorida ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$), zeolit alam, Larutan HNO_3 dan *aquadest*. Peralatan yang

digunakan pada penelitian ini meliputi *atomic absorption spectrophotometer* (AAS), motor pengaduk, *water batch*, statif, termometer, ayakan *mesh*, *beaker glass*, *erlenmeyer*, oven, *furnace*, neraca analitis, pipet tetes, kertas saring, pH meter dan alat-alat gelas kimia standar.

Persiapan Adsorben Zeolit

Pada awal penelitian dilakukan preparasi zeolit sebelum dijadikan adsorben. Pada tahap ini dilakukan penyiapan zeolit alam menjadi zeolit aktif yaitu secara fisika dan kimia. Zeolit alam digiling dan diayak untuk mendapatkan ukuran tertentu. Kemudian dicuci berkali-kali dengan aquadest untuk menghilangkan serbuk halus yang masih menempel di permukaan zeolit, lalu dikeringkan dalam *furnace* selama 4 jam pada suhu 400⁰C yang bertujuan untuk menghilangkan kadar air yang masih terperangkap di dalam pori zeolit.

Setelah itu zeolit alam yang sudah kering tersebut diaktifkan dengan larutan asam HNO₃ 0.1 N (Chaidir, 2009) yang direndam selama 4 jam di dalam *beaker glass*, kemudian *beaker glass* tersebut dipanaskan di dalam *water batch* sampai mengering, zeolit dicuci dengan aquadest sampai pH mendekati 7 atau pH normal. Zeolit tersebut kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110⁰C selama 2 - 3 jam [Chaidir, 2009].

Aplikasi dan Optimasi Penyerapan Logam Cr oleh Zeolit Teraktivasi

- Tahap Percobaan Pendahuluan

Percobaan pendahuluan ini bertujuan untuk menentukan waktu tercapainya kesetimbangan sehingga diperoleh nilai konsentrasi pada saat setimbang (Ce). Larutan Cr dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 1000 ml dimasukkan ke dalam *beaker glass*. Kemudian dimasukkan zeolit sebanyak 2 gram dan diaduk. Percobaan dilakukan pada kecepatan pengadukan 150 rpm. Pengadukan dilakukan selama waktu 3.5 jam dengan interval waktu pengambilan

sampel 30 menit [Chaidir, 2009]. Sampel disaring menggunakan kertas saring dan dianalisa dengan AAS. Waktu kesetimbangan tercapai jika penambahan waktu kontak tidak lagi menambah jumlah logam (Cr) yang terjerap.

- Tahap Adsorpsi dan Analisa Pengaruh Variasi Waktu Kontak terhadap Penyerapan Logam Cr

Adsorben dengan ukuran partikel tertentu ditimbang sebanyak 2 gram kemudian dimasukkan ke dalam *beaker glass* dan ditambahkan larutan tembaga 10 ppm sebanyak 1000 ml. Selanjutnya larutan diaduk dengan motor pengaduk dengan kecepatan 150 rpm pada suhu kamar dengan variasi waktu kontak tertentu sehingga terjadi kontak antara zeolit dengan larutan. Untuk menentukan kinetika adsorpsi, sampel diambil pada interval waktu 15 menit menggunakan pipet tetes. Setelah itu larutan disaring dengan menggunakan kertas saring dan dianalisa dengan menggunakan AAS.

- a. Pengaruh Variasi Suhu

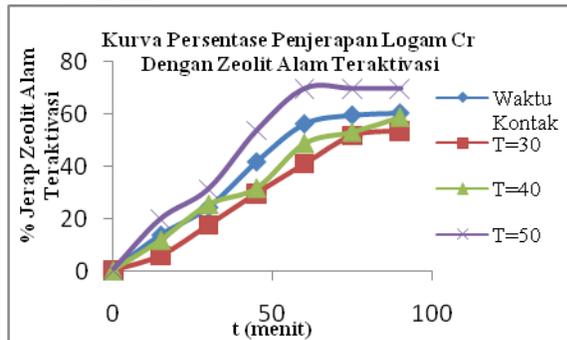
Adsorben dengan ukuran partikel tertentu ditimbang sebanyak 2 gram kemudian dimasukkan ke dalam *beaker glass* dan ditambahkan larutan Cr 10 ppm sebanyak 1000 ml. Selanjutnya larutan diaduk dengan motor pengaduk dengan kecepatan 150 rpm dengan variasi suhu tertentu. Waktu kontak penyerapan diatur pada kondisi optimum yang didapatkan dari perlakuan sebelumnya, larutan disaring dan dianalisa dengan AAS.

3. Hasil dan Pembahasan

- Pengaruh Waktu Terhadap Daya Jerap

Adsorpsi logam Cr dilakukan dengan metode *batch* di dalam *beaker glass* 1000 ml dengan adsorben zeolit alam sebanyak 2 gram yang telah diaktifasi dengan menggunakan HNO₃ dan kemudian diaduk dengan kecepatan pengadukan 150 rpm. Proses adsorpsi dilakukan dengan

memvariasikan waktu kontak (0, 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit) dan temperatur adsorpsi (30°C, 40°C dan 50°C). Kemampuan zeolit alam teraktifasi dalam menyerap logam Cr dengan variasi waktu kontak dan temperatur dapat dilihat pada Gambar 4.1 dibawah ini.



Gambar 4.1 Pengaruh Waktu (t) Terhadap Efisiensi Penjerapan (%) Logam Cr oleh Zeolit Alam Teraktifasi

Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.1 di atas, terlihat bahwa peningkatan kapasitas adsorpsi adsorben selaras dengan waktu kontak, pada menit-menit awal adsorpsi logam Cr oleh zeolit menunjukkan peningkatan yang signifikan, tetapi setelah hampir semua sisi aktif zeolit berinteraksi dengan ion logam, kecepatan adsorpsi menurun sehingga tidak terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi. Peningkatan kapasitas adsorpsi ini terjadi karena jumlah sisi aktif yang tersedia pada permukaan zeolit masih banyak belum terisi atau kondisinya belum jenuh sehingga memudahkan logam Cr untuk berinteraksi dengan zeolit. Setelah adsorpsi berlangsung selama 60 menit, perubahan jumlah logam Cr yang teradsorpsi relatif kecil, hal ini disebabkan dengan bertambahnya waktu kontak yang lebih lama, sisi aktif pada zeolit sudah terisi penuh dan kondisi ini dianggap telah mencapai kesetimbangan.

- Penentuan Model Kinetika Adsorpsi Logam Cr

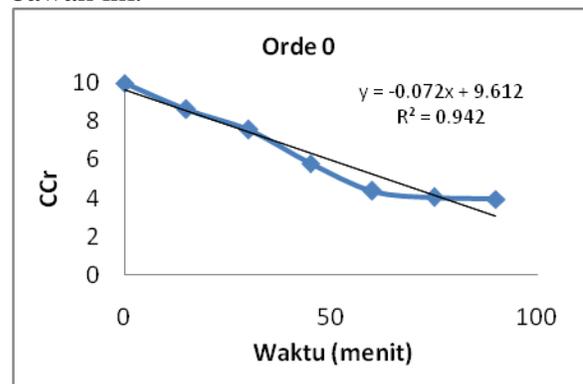
Salah satu tujuan utama penelitian kinetika adsorpsi ini adalah untuk

menentukan model yang cocok untuk kinetika adsorpsi logam Cr dan mendapatkan nilai-nilai parameter kinetika adsorpsi. Dalam studi ini, data-data penelitian kinetika *batch* akan dievaluasi dengan model-model kinetika yang cukup aplikatif untuk sistem *liquid – solid*.

Kinetika adsorpsi logam Cr oleh zeolit ditentukan melalui pengaruh variasi waktu kontak dan temperatur. Waktu kontak dilakukan pada berbagai selang waktu yaitu : 0, 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 menit dan temperatur percobaan 30°C, 40°C dan 50°C.

1. Orde Nol

Penentuan orde nol dilakukan dengan regresi linear, pada grafik diplot data Cr versus waktu. Regresi linear kinetika orde nol pada proses adsorpsi logam Cr dengan menggunakan adsorben zeolit alam teraktifasi dapat dilihat pada Gambar 4.2 di bawah ini.



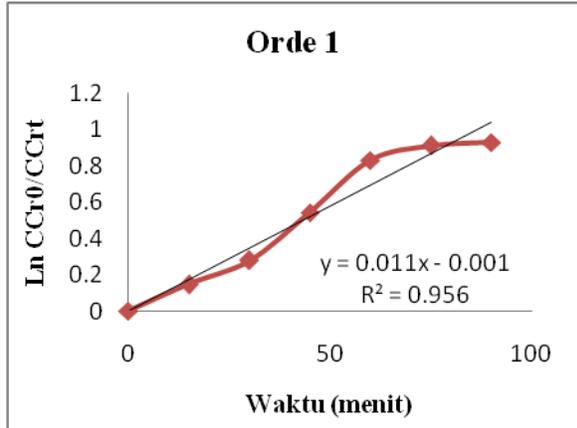
Gambar 4.2 Model Kinetika Orde Nol Untuk Variasi Waktu Kontak

Dari Gambar 4.2 di atas dapat dilihat bahwa persamaan garis yang didapatkan dari linearisasi adalah $y = -0,072x + 9,612$ dengan $R^2 = 0,946$, dari persamaan tersebut dapat diketahui nilai k (konstanta laju adsorpsi) yaitu $-0,072 \text{ menit}^{-1}$.

2. Orde 1

Penentuan orde satu dilakukan dengan regresi linear, pada grafik diplot data $\ln CCr_0/CCr$ versus waktu. Regresi linear kinetika orde satu pada proses adsorpsi logam Cr dengan menggunakan adsorben

zeolit alam teraktifasi dapat dilihat pada Gambar 4.3 di bawah ini.

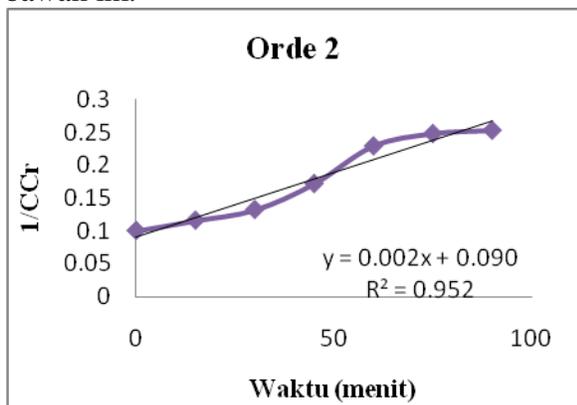


Gambar 4.3 Model Kinetika Orde Satu Untuk Variasi Waktu Kontak

Dari Gambar 4.3 di atas dapat dilihat bahwa persamaan garis yang didapatkan dari linearisasi adalah $y = 0,011x + -0,001$ dengan $R^2 = 0,956$, dari persamaan tersebut dapat diketahui nilai k (konstanta laju adsorpsi) yaitu $0,011 \text{ menit}^{-1}$.

3. Orde 2

Penentuan orde dua dilakukan dengan regresi linear, pada grafik diplot data $1/CCr$ versus waktu. Regresi linear kinetika orde satu pada proses adsorpsi logam Cr dengan menggunakan adsorben zeolit alam teraktifasi dapat dilihat pada Gambar 4.4 di bawah ini.



Gambar 4.4 Model Kinetika Orde Dua Untuk Variasi Waktu Kontak

Dari Gambar 4.4 di atas dapat dilihat bahwa persamaan garis yang didapatkan dari linearisasi adalah $y = 0,002x + -0,090$ dengan $R^2 = 0,952$, dari persamaan tersebut

dapat diketahui nilai k (konstanta laju adsorpsi) yaitu $0,002 \text{ menit}^{-1}$.

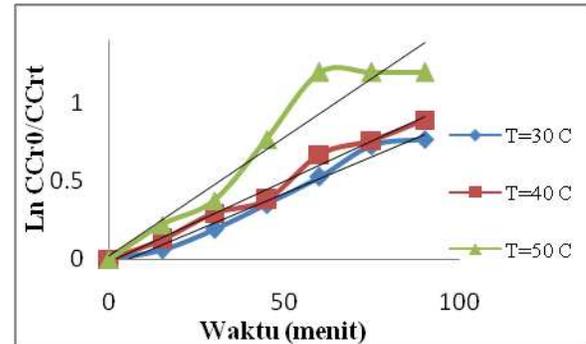
Dari hasil penelitian yang diperoleh, orde kinetika yang paling cocok untuk adsorpsi logam Cr dengan adsorben zeolit alam teraktifasi ini yaitu model kinetika orde satu dengan nilai regresi linear paling tinggi sebesar 0,956. Selanjutnya data penjerapan dihitung dengan menggunakan persamaan orde satu.

- Pengaruh Temperatur Terhadap Kinetika Adsorpsi

Pengaruh temperatur terhadap laju adsorpsi dipelajari oleh Svante Arrhenius dan secara matematis formulasi *Arrhenius* dinyatakan dalam persamaan di bawah ini.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Dari persamaan diatas terlihat bahwa semakin tinggi temperatur maka konstanta laju reaksi akan semakin besar. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh tiga temperatur terhadap harga konstanta laju adsorpsi, dimana harga konstanta laju adsorpsi diperoleh dari slope grafik hubungan antara konsentrasi adsorbat terhadap waktu (menit). Gambar 4.5 di bawah ini menunjukkan hubungan antara laju adsorpsi terhadap waktu pada tiga variasi temperatur yaitu 30°C , 40°C dan 50°C .



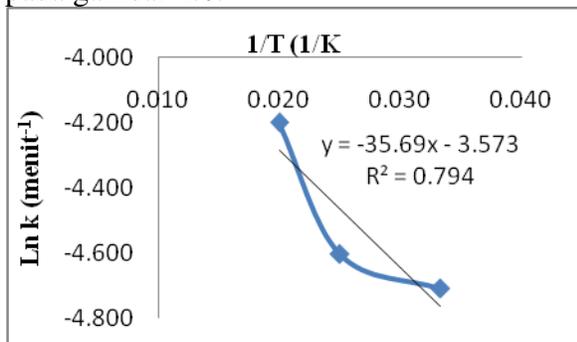
Gambar 4.5 Pengaruh Temperatur Terhadap Laju Adsorpsi

Dari Gambar 4.5 terlihat bahwa semakin tinggi temperatur nilai konstanta laju adsorpsinya semakin besar, terbukti bahwa kenaikan kapasitas adsorpsi dipengaruhi

oleh kenaikan temperatur. Peningkatan kapasitas adsorpsi ini disebabkan pada temperatur yang lebih tinggi terjadi aktifasi sisi aktif permukaan adsorben dan peningkatan energi kinetik ion logam serta terbentuknya ion logam yang lebih kecil karena pengurangan efek hidrasi, sehingga mampu menembus lapisan pori yang lebih dalam. Fenomena ini membuktikan bahwa proses adsorpsi bersifat endotermis [Zakaria, 2011].

Energi aktivasi (E_a) merupakan energy yang harus dimiliki oleh molekul sehingga mampu bereaksi. Hanya molekul-molekul yang memiliki energi kinetik lebih besar dari energi aktivasi yang kemudian mampu bereaksi atau dapat membentuk kompleks teraktifkan yang terurai menjadi molekul hasil reaksi. E_a dan frekuensi tumbukan (A) diperoleh dengan menggunakan persamaan Arrhenius yang diturunkan menjadi bentuk persamaan garis lurus (regresi linear).

Nilai kemiringan (slope) dari persamaan garis lurus (regresi linear) kemudian digunakan untuk menghitung nilai E_a pada proses grafting. Nilai E_a dihasilkan dari perkalian antara slope dengan konstanta gas ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$) pada persamaan garis $\ln k$ terhadap $1/T$. Hasil plot dapat dilihat pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Hubungan antara $\ln k$ (Menit⁻¹) terhadap $1/T$

Dari Gambar 4.6 diketahui nilai *slope* ($-E_a/R$) adalah $-35,69$ dan nilai *intercept* $-3,573$ sehingga E_a pada reaksi *grafting* adalah $296,73 \text{ J/mol}$. Nilai energi adsorpsi yang diperoleh dari perhitungan yaitu

sebesar $296,73 \text{ J/mol}$. Peningkatan temperatur menyebabkan energi dan reaktivitas ion bertambah besar sehingga semakin banyak ion yang mampu melewati tingkat energi untuk melakukan interaksi secara kimia dengan situs-situs di permukaan. Reaktivitas ion yang semakin besar akan meningkatkan pula difusi ion pada pori-pori adsorben sehingga lebih banyak ion yang mampu teradsorpsi pada permukaan.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian, analisis dan pembahasan yang telah dilakukan, mengenai studi kinetika adsorpsi logam Cr (III) dengan menggunakan zeolit alam teraktifasi, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Model kinetika (laju adsorpsi) yang paling cocok untuk proses adsorpsi logam Cr (III) oleh zeolit alam teraktifasi mengikuti model kinetika orde satu karena pada model tersebut tingkat keakuratan yang dihasilkan lebih tinggi dalam memprediksi nilai kapasitas jerap logam Cr (III).
2. Pada penelitian ini, diketahui bahwa semakin tinggi temperatur nilai konstanta laju adsorpsi semakin besar, terbukti dengan kenaikan kapasitas adsorpsi dipengaruhi oleh naiknya temperatur.
3. Dari hasil penelitian didapatkan daya jerap maksimum pada suhu 50°C dan konsentrasi 10 ppm sebesar $0,6974 \text{ mg/gr}$
4. Dari perhitungan energi aktivasi (E_a) yang diperoleh dari persamaan *Svante Arrhenius* diperoleh besarnya energi aktivasi pada penelitian yaitu $296,73 \text{ J/mol}$.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Riau yang memfasilitasi

penelitian ini. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada istri dan anak saya yang menjadi penyemangat dalam melakukan penelitian ini, kepada Ade Putra dan teman-teman yang telah membantu dalam pelaksanaan serta penulisan penelitian ini.

Daftar Pustaka

Bregas, S. T. Sembodo., 2006, *Studi Kinetika Adsorpsi Ion Logam Berat Cr (VI) Menggunakan Ampas Tebu Teraktivasi*, Laporan Penelitian, Program Studi Teknik Kimia, UNS, Surakarta.

Chaidir, H., R., 2009, *Studi Kinetika Larutan Timbal (Pb^{2+}) dengan Zeolit Teraktivasi*, Laporan Penelitian, Program Studi Teknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru.

Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R., 2004, *The Removal Heavy Metal Cations by Natural Zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science 280, 309–314, *Department of Chemistry Engineering, Faculty of Engineering, Pamukkale University, Denizli, Turkey*

Danarto, YC., 2008, *Penggunaan Abu Sekam Padi sebagai Adsorben dalam Pengolahan Air Limbah yang Mengandung Logam Cr*, *Journal Teknik* Vol. 29 No. 1 Tahun 2008, ISSN 0852-1697, Jurusan Teknik Lingkungan Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang.

Widodo, D.S. (1997), *Kemampuan Zeolit Alam Sebagai Penukar Kation terhadap Ion-Ion Cu^{2+} , Mn^{2+} dan Ni^{2+} dalam Suatu Larutan*, Skripsi, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

McCabe, Warren, Julian J Smith & Peter Harriot, 1999, *Unit Operation of Chemical Engineering*, Edisi ke 5, McGraw-Hill Inc, Singapore.

Yuliatun, S. (1996), *Mempelajari Pengaruh Perlakuan Awal Terhadap*

Kemampuan Zeolit Alam sebagai Penukar Kation Kromium III, Skripsi, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

www.tekmira.esdm.go.id/en/

Suardana, I Nyoman, 2008. *Optimalisasi daya adsorpsi zeolit terhadap ion kromium (III)*. *Kimia FMIPA Undiksha : Jurnal Penelitian dan Pengembangan Sains & Humaniora* (1). 17-33.

Nirmalasari, Yohanita, 2012. *Studi kinetika adsorpsi logam Cr dengan menggunakan arang batang pisang*, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran.