

ADSORPSI KATION Pb (II) PADA LEMPUNG CENGAR TERAKTIVASI ASAM SULFAT : PENGARUH WAKTU KONTAK

Rama Anggun Sari, Muhdarina, Nurhayati

**Laboratorium Riset Sains Material Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia**

Anggun16_mar@yahoo.com

ABSTRACT

The adsorption ability of activated sulfuric acid Cengar clays (LC0.2, LC0.4 and LC0.6) has been studied using cation of Pb (II) in aqueous solution. The adsorption experiments were observed at each contact time i.e 5, 15, 30, 60, 70, 80, 90 and 120 minutes. All of the experiments were done at a temperature of 30°C and initial concentration of 20 ppm. The amount of Pb (II) adsorbed by the adsorbents was measured by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). All data was then applied into kinetic models of the pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich to determine the adsorption behavior. We found that 0.759, 0.799 and 0.827 mg g⁻¹ Pb were adsorbed by LC0.2, LC0.4 and LC0.6 at 90 minutes contact time, respectively. All of the activated sulfuric acid Cengar clays which adsorbed Pb (II) cations according to pseudo second-order kinetics with k values (g mg⁻¹ min⁻¹) of each adsorbent were 0.156, 0.228 and 0.311, respectively. Fulfillment of the pseudo second-order models has indicated that the process occurred was chemical adsorption.

Keywords: Cengar clay, Sulfuric acid, Pb(II) cation, adsorption kinetics.

ABSTRAK

Kemampuan adsorpsi lempung Cengar teraktivasi asam sulfat (LC0,2; LC0,4 dan LC0,6) dipelajari menggunakan kation Pb (II) di dalam larutan berair. Eksperimen adsorpsi diamati pada setiap waktu kontak 5, 15, 30, 60, 70, 80, 90 dan 120 menit. Semua eksperimen dikondisikan pada temperatur 30°C dan konsentrasi awal 20 ppm. Jumlah Pb(II) yang terjerap pada adsorben diukur melalui spektrofotometer serapan atom (SSA). Semua data yang didapat diaplikasikan ke dalam model kinetika pseudo order-pertama, pseudo order-kedua dan model Elovich untuk menentukan sifat adsorpsi yang terjadi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada waktu kontak 90 menit diperoleh Pb(II) yang terjerap (mg g⁻¹) pada adsorben LC0,2; LC0,4 dan LC0,6 berturut-turut sebanyak 0,759; 0,799 dan 0,827. Semua adsorben lempung Cengar teraktivasi asam sulfat menjerap kation Pb(II) sesuai dengan model kinetika pseudo

order-kedua dengan nilai k ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) setiap adsorben berturut-turut $0,156$, $0,228$ dan $0,311$. Pemenuhan terhadap model kinetika ini mengindikasikan bahwa peristiwa adsorpsi yang terjadi adalah secara kimia.

Kata kunci: lempung Cengar, asam sulfat, kation Pb(II), kinetika adsorpsi.

PENDAHULUAN

Riau kaya dengan sumber daya alam baik dalam bidang perkebunan, perikanan, migas serta mineral. Sumber daya alam ini apabila dikelola dengan baik akan menjadi sumber penghasilan bagi masyarakat. Menurut Direktorat Pengembangan Potensi Daerah BKPM, Propinsi Riau mempunyai cadangan potensi lempung, sekitar $378.000.000 \text{ m}^3$ yang dapat dijumpai di Kabupaten Indragiri Hulu, tepatnya berlokasi di Kecamatan Siberida, Pasir Penyu dan Peranap (Muhdarina dkk, 2010). Lempung alam juga ditemui dan tersebar pada daerah seluas $\pm 10 \text{ ha}$ di sepanjang pinggir jalan desa Perawang Barat dengan jumlah sumber daya sekitar 500.000 ton (Zulfikar dkk, 2011). Selain itu, lempung Cengar yang dijumpai di pinggir anak Sungai Kuantan di Desa Cengar Kuantan Singingi (Kuansing) Provinsi Riau dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi Co (II) (Muhdarina, dkk 2010), Cu (II) (Bahri dkk, 2011), Ni (II) (Muhdarina dkk, 2011) dan koagulan (Fetriyeni, 2013).

Lempung alam memiliki kelemahan antara lain struktur lapisnya mudah rusak dan porositasnya dapat hilang bila mengalami pemanasan pada suhu tinggi. Selain itu, dalam aplikasinya daya adsorpsi lempung alam relatif masih rendah. Kelemahan lempung alam dapat diatasi dengan

melakukan aktivasi, baik secara fisika maupun kimia.

Gunay, dkk (2007), telah meneliti adsorpsi Pb(II) dari larutan oleh klinoptilolit alam dengan kapasitas adsorpsi sebesar $80,993 \text{ mg g}^{-1}$ dan $122,400 \text{ mg g}^{-1}$ untuk masing-masing klipnotilolit alam dan klipnotilolit alam yang dimodifikasi dengan NaOH dengan konsentrasi awal Pb (II) 400 mg L^{-1} . Kapasitas adsorpsi kation yang sama oleh monmorillonit ($31,4 \text{ mg g}^{-1}$) dan kaolinit ($11,5 \text{ mg g}^{-1}$) setelah keduanya diaktivasi dengan H_2SO_4 . Model kinetika dari proses adsorpsi kedua adsorben ini mengikuti pseudo order-kedua (Gupta dkk, 2006). Nurpiyenti (2013), telah mengaktifkan lempung Cengar dengan asam sulfat sehingga mampu meningkatkan nilai KTK dan rasio Si/Al.

Pada penelitian ini akan dipelajari kinetika adsorpsi kation Pb(II) pada lempung Cengar teraktivasi asam sulfat. Tujuan digunakan kinetika adsorpsi yaitu untuk mengetahui sifat dari permukaan adsorben dan kecepatan jerap adsorben.

METODE PENELITIAN

a. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer Serapan Atom (Rayleigh WFX - 320), Oven (Gallenkamp), Hotplate stirer, Desikator, Magnetic Stirrer, Furnace (Vulcan seri A- 130), water bath shaker

(SIBATA-120), Ayakan 100 dan 200 mesh, timbangan analitik serta peralatan gelas dan alat standar lainnya.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lempung (Desa Cengar, Kecamatan Lubuk Jambi, Kabupaten Kuantan Singingi, Provinsi Riau), Aquades, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, H_2SO_4 40 % dan bahan-bahan lain yang diperlukan sesuai prosedur kerja.

b. Aktivasi Secara Kimia

Sebanyak 35 g lempung yang telah dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 3 jam ditimbang. kemudian dibuat suspensi lempung dengan 420 mL H_2SO_4 berkadar 0,2 mol (LC0,2), 0,4 mol (LC0,4) dan 0,6 (LC0,6) di dalam erlenmeyer 1 L sambil diaduk diatas plat strirer (kecepatan 500 rpm) selama 1 jam dan temperatur 30°C.

Campuran tersebut disaring dengan kertas saring whatman 42. Pasta lempung dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C sampai diperoleh berat konstan. Lempung yang telah kering diayak menggunakan ayakan 100 mesh $\leq x < 200$ mesh (x ukuran partikel). Selanjutnya lempung teraktivasi H_2SO_4 dikalsinasi pada suhu 230°C selama 5 jam dan lempung didinginkan dalam desikator.

Tabel 1: Karakter lempung Cengar teraktivasi asam sulfat (Nurpiyenti,2013).

Karakter	LC0,2	LC0,4	LC0,6
Si/Al	1,56	2,93	3,18
KTK (meq/100g)	295,14	356,69	362,48

c. Uji Adsorpsi Lempung Aktif terhadap Pb (II)

Pengaruh waktu kontak

Sebanyak 0,1 g sampel lempung Cengar aktif dimasukkan ke dalam 9 buah erlenmeyer 50 mL dan masing-masing ditambahkan 10 mL larutan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 20 ppm. Pada variasi waktu adsorpsi yang diamati adalah 5, 15, 30, 60, 70, 80, 90, 100 dan 120 menit.

Erlenmeyer ditempatkan di dalam water bath shaker dengan kecepatan 120 rpm pada temperatur 30°C. Setelah interval waktu tadi erlenmeyer dipindahkan dari water bath shaker, kemudian campuran disentrifugasi untuk memisahkan padatan dari cairan. Konsentrasi Pb (II) yang tersisa di dalam cairan ditentukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Jumlah Pb(II) yang teradsorpsi pada adsorben ditentukan dengan persamaan:

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Ket:

C_0 : konsentrasi awal

C_e : konsentrasi setimbang

d. Analisis Kinetika Adsorpsi

Model kinetika pseudo orde-pertama

Persamaan kinetika pseudo order-pertama oleh Largegren dinyatakan sebagai berikut:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1,t} t \quad (2)$$

dengan q_e dan q_t adalah jumlah adsorbat yang terjerap pada waktu

kesetimbangan dan waktu t (mg g^{-1}), k_1 tetapan laju pseudo orde pertama (min^{-1}) proses adsorpsi. Nilai q_e dan k_1 didapat dari plot $\ln(q_e - q_t)$ versus t , dengan k_1 slope dan $\ln q_e$ intercept (Muhdarina dkk, 2010).

Model kinetika pseudo order-kedua

Beberapa kasus adsorpsi ada yang mengikuti kinetika pseudo orde kedua sesuai persamaan :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Parameter q_e (mg g^{-1}) dan k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) dihitung dari plot t/q_t versus t , dengan $h = k_2 q_e^2$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) adalah laju serapan awal pada $t \rightarrow 0$ (Muhdarina dkk, 2010).

Model Elovich

Model kinetika Elovich dapat mempelajari laju adsorpsi berdasarkan kapasitas jerapan pada permukaan yang heterogen. Model ini dirumuskan dengan persamaan di bawah ini:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4)$$

dengan α laju awal adsorpsi ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) dan β koefisien desorpsi (g mg^{-1}) yang menyatakan penempatan permukaan oleh adsorbat dan energi aktivasi kemisorpsi (Muhdarina dkk, 2010). Dengan mengambil batas $t = 0 - t$, $q_t = 0 - q_t$ dan menganggap $(\alpha\beta) \gg t$, maka persamaan ini dapat disederhanakan menjadi:

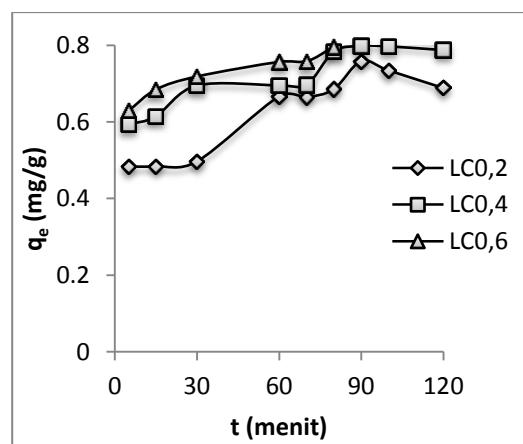
$$q_t = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t \quad (5)$$

Slop dan intersep dari plot q_t versus $\ln t$ digunakan untuk menghitung nilai β dan α .

HASIL PEMBAHASAN

a. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Daya Jerap Lempung

Waktu kontak merupakan faktor yang sangat penting dalam proses adsorpsi, karena selama waktu kontak tertentu terjadi interaksi antara adsorben dan adsorbat. Interaksi tersebut dapat berupa interaksi fisika ataupun kimia. Pada waktu kontak 5- 80 menit jumlah Pb (II) yang teradsorpsi terus meningkat karena belum tercapai kesetimbangan antara Pb (II) yang diserap oleh adsorben dan jumlah Pb (II) yang tersisa dalam larutan.



Gambar 1. Profil daya jerap lempung berdasarkan variasi waktu kontak.

Pada rentang waktu di atas permukaan adsorben masih memiliki banyak sisi aktif yang belum seluruhnya

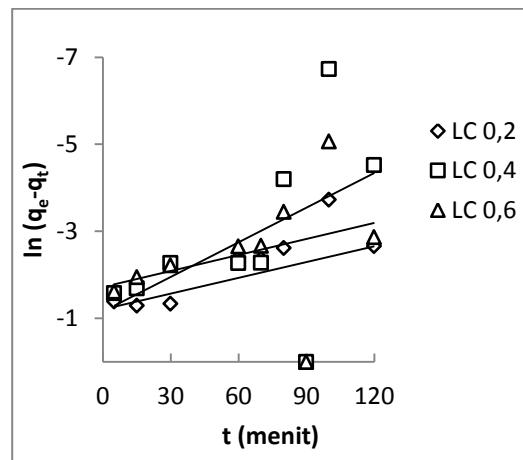
digunakan. Ion Pb (II) bersaing untuk menempati sisi aktif adsorben. Pada waktu kontak 90 menit merupakan waktu kontak optimum karena telah tercapai kesetimbangan antara Pb (II) yang diserap oleh permukaan adsorben dan jumlah Pb (II) yang tersisa dalam larutan, pada keadaan ini permukaan adsorben telah mengikat Pb (II) secara maksimal atau telah jenuh. Pada waktu kontak 100 – 120 menit jumlah Pb (II) mengalami penurunan karena permukaan adsorben telah jenuh sehingga kondisi tersebut membuat ion logam yang terikat menjadi lepas kembali.

Perbedaan konsentrasi H_2SO_4 (LC0,2; LC0,4 dan LC0,6) pada proses adsorpsi ternyata mempengaruhi daya jerap lempung. Semakin besar mol H_2SO_4 yang digunakan untuk mengaktifkan lempung maka semakin tinggi pula daya jerap adsorben terhadap Pb(II). Fakta ini didukung oleh nilai KTK yang dimiliki oleh adsorben LC0,6 yang lebih besar dari 2 adsorben lainnya (Tabel 1) (Nurpiyenti, 2013).

b. Kinetika Adsorpsi

Pseudo order-pertama

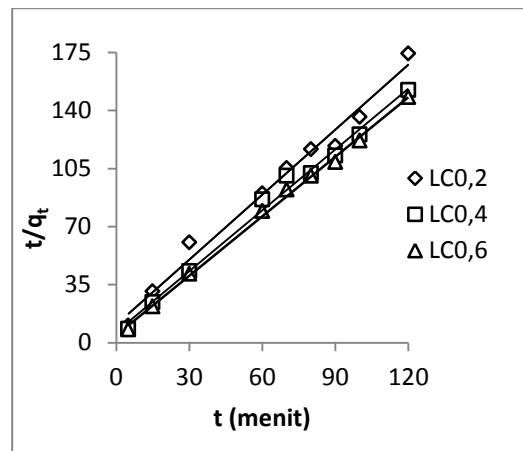
Plot $\ln (q_e - q_t)$ versus t untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada waktu kontak 5 hingga 120 menit tidak linear ditunjukkan pada Gambar 2. Koefisien korelasi R^2 sangat kecil yaitu 0,194; 0,276; 0,123 (Tabel 2). Dengan demikian model kinetika pseudo order pertama tidak terpenuhi untuk sistem adsorpsi kation Pb(II) pada lempung Cengar teraktivasi asam sulfat.



Gambar 2. Profil kinetika adsorpsi pseudo order-pertama pada LC0,2; LC0,4; LC0,6.

Pseudo order-kedua

Plot t/q_t versus t untuk adsorpsi Pb(II) oleh adsorben pada waktu kontak 5 hingga 120 menit cenderung linear ditunjukkan pada Gambar 3 dengan R^2 yaitu 0,984; 0,991; 0,997. Dengan demikian laju adsorpsi lebih dominan mengikuti kinetika pseudo order-kedua.

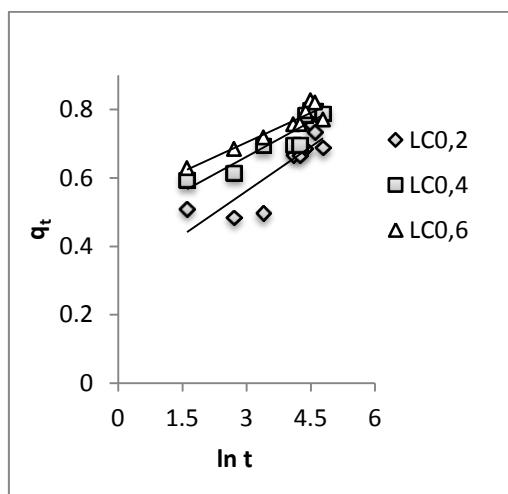


Gambar 3. Profil kinetika adsorpsi pseudo orde-kedua pada LC0,2; LC0,4; LC0,6

Model Elovich

Analisa menggunakan model Elovich dapat dilihat dari Gambar 4 jika dibandingkan dengan R^2 untuk orde pseudo kedua 0,984 (LC0,2), 0,991 (LC0,4) dan 0,997 (LC0,6) maka nilai R^2 untuk model Elovich ternyata lebih rendah yaitu 0,734 (LC0,2), 0,832 (LC0,4) dan 0,882 (LC0,6) sehingga sistem adsorpsi Pb(II) pada lempung Cengar teraktivasi asam sulfat tidak terpenuhi oleh model ini.

Namun dengan nilai β yang cukup besar dapat menggambarkan bahwa permukaan adsorben lempung Cengar sangat heterogen. Nilai β juga untuk menggambarkan kecenderungan energi aktivasi proses adsorpsi kation Pb(II) pada lempung Cengar (Muhdarina,2010)



Gambar 4. Profil kinetika adsorpsi model Elovich pada LC0,2; LC0,4; LC0,6

Pada Tabel 2 ditunjukkan nilai setiap parameter penjerapan kation Pb(II) pada lempung Cengar teraktivasi asam sulfat berdasarkan model kinetika pseudo order-pertama, pseudo order-kedua dan model Elovich. Dalam

Tabel 2 juga ditunjukkan nilai laju adsorpsi awal (h) $LC0,6 > LC0,4 > LC0,2$.

Tabel 2: Parameter penjerapan kation Pb (II) pada lempung Cengar teraktivasi asam sulfat berdasarkan model kinetika pseudo orde-pertama, pseudo order-kedua dan model Elovich.

	LC0,2	LC0,4	LC0,6
Pseudo order-pertama			
q_e (mg g^{-1})	0,298	0,315	0,178
k_1 (min^{-1})	0,012	0,026	0,012
R^2	0,194	0,276	0,123
Pseudo order-kedua			
q_e (mg g^{-1})	0,766	0,818	0,813
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,156	0,228	0,311
R^2	0,984	0,991	0,997
h ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,091	0,152	0,205
Model Elovich			
β (g mg^{-1})	3,3	2,188	1,883
α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,12	0,24	0,3
R^2	0,734	0,832	0,882

Pada Tabel 3 nilai q_e hit model pseudo order-pertama lebih kecil dari q_e percobaan, sehingga selisihnya besar. Fakta ini dapat memperjelas bahwa R^2 dari model pseudo order-pertama tidak sesuai pada proses adsorpsi Pb (II) oleh lempung Cengar teraktivasi asam sulfat. Dalam model kinetika pseudo order-

kedua memberikan nilai q_e hitung dan q_e percobaan yang tidak jauh berbeda sehingga selisihnya kecil. Fakta ini dapat memperjelas bahwa R^2 dari model pseudo order-kedua yang mendekati 1. Hal yang sama ditunjukkan nilai h (laju awal). Laju awal LC0,6 lebih besar dari pada kedua adsorben lainnya. Pemenuhan terhadap model adsorpsi pseudo order-kedua menandakan bahwa kation Pb (II) teradsorpsi secara kimia pada semua adsorben lempung Cengar teraktivasi asam sulfat.

Tabel 3: Nilai $q_{e,1}$ dan $q_{e,2}$ untuk model kinetika pseudo order- pertama, pseudo order- kedua dan model Elovich.

	LC0,2	LC0,4	LC0,6
Pseudo order- pertama			
$q_{e,1}$	0,298	0,315	0,178
$q_{e,2}$	0,7586	0,7984	0,827
q_{e^*}	0,4606	0,4834	0,649
Pseudo order kedua			
$q_{e,1}$	0,766	0,818	0,813
$q_{e,2}$	0,7586	0,7984	0,827
q_{e^*}	-0,0074	-0,019	0,014

Ket:

$$q_{e,1} = q_e \text{ hitung}$$

$$q_{e,2} = q_e \text{ percobaan}$$

$$q_{e^*} = (q_{e,2} - q_{e,1})$$

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa waktu kesetimbangan adsorpsi kation Pb (II) terjadi pada waktu kontak 90 menit. Daya jerap (mg g⁻¹) sebesar 0,7586 (LC 0,2), 0,798 (LC 0,4) dan 0,827 (LC 0,6). Model adsorpsi lempung Cengar teraktivasi asam sulfat terhadap

kation Pb (II) paling sesuai mengikuti kinetika pseudo order-kedua, dengan R^2 sebesar 0,984 (LC0,2); 0,991(LC0,4) dan 0,997(LC0,6).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai dari Skim Penelitian Berbasis Laboratorium Tahun 2014 untuk Laboratorium Riset Sains Material. Oleh karena itu, ucapan terima kasih kepada Bapak Rektor Universitas Riau melalui Ka. Lemlit Universitas Riau. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Air Teknik Lingkungan, Universitas Andalas yang telah menyediakan layanan analisis.

DAFTAR PUSTAKA

Bahri, S, Muhdarina, Nurhayati dan Andiyani, F. 2011. Isoterm dan termodinamika adsorpsi kation Cu²⁺ fase berair pada lempung Cengar terpilar. *Jurnal Natur Indonesia*, 14: 7-13.

Fetriyeni, M. 2013. Efektifitas koagulan cair berbasis lempung alam untuk menyisihkan ion Mn(II) dan Mg(II) dari air gambut. *Skripsi*. Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Riau, Pekanbaru.

Gunay A, Arslankaya E and Tosun I, 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 146: 362-371.

Gupta, S.S. and Bhattacharyya, K.G, 2006. Pb(II) uptake by kaolinite

and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays
Physicochem, 277: 191-200.

Muhdarina, Abdul Wahab Mohammad, dan Andanastuti Muchtar, 2010. Prospektif lempung alam Cengar sebagai adsorben polutan anorganik di dalam air: Kajian kinetika adsorpsi kation Co(II). *Jurnal Reaktor* Vol. 13 No. 2, Hal. 81-88.

Muhdarina, Mohammad, A.W dan Muchtar, 2011. Potensi adsorpsi polutan anorganik oleh lempung Cengar: Kajian isoterm dan mekanisme adsorpsi batch kation Ni (II) di dalam media air. Di dalam Suryajaya, Badruz Saufari. (eds). *Prosiding SEMIRATA bidang MIPA BKS PTN barat ke 24*. Banjarmasin 9-10 mei 2011. ISBN. 978.6-0298-9161-4.p. 19-22.

Nurpiyenti, 2013. Karakterisasi lempung Cengar teraktivasi asam sulfat. *Skripsi*. Jurusan Kimia, FMIPA.,Universitas Riau, Pekanbaru.

Zulfikar, Raja. P.M dan Labaik. G.P., 2011, Inventarisasi mineral non logam di Kabupaten Siak, Provinsi Riau. *Prosiding hasil kegiatan pusat sumber daya geologi tahun 2011*. Pekanbaru Buku 2: Bidang Mineral.