

ADSORPSI TEMBAGA (Cu (II)) MENGGUNAKAN LIMBAH CANGKANG KEPITING

Rida Sari Juli Anti¹, Drastinawati², Silvia Reni Yenti²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam Pekanbaru 28293

Ridasari.2963@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Adsorption is one of the most widely used techniques for controlling water pollution. Adsorption kinetics are very important to determine the performance of the adsorbent and get the mechanism that occurs during the adsorption process. The purpose of this study was to determine the effect of metal concentration and adsorption time on crab shell adsorption and to test the Cu (II) adsorption kinetics model using pseudo first order (Lagergren) and pseudo second order kinetics (Ho and McKay). Cu (II) solution with varying concentrations of 1,981 mg/l; 4,138 mg/l and 6,263 mg/l are adsorbed using crab shells. The solution sample was taken with a time interval of 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120 and 150 minutes as much as 10 mL then centrifuged. The centrifuged filtrate is then analyzed using AAS to measure the remaining Cu (II) concentration. The results showed that the highest of adsorption capacity at the concentration of Cu (II) metal 1,981 mg/l was 0,737 mg/g in the 30 minute; the concentration of 4,138 mg/l was 1,784 mg/g in the 60 minute and the concentration of 6,263 mg/l was 2,816 mg/g in the 90 minute. The fitted kinetic model for Cu (II) adsorption using crab shells is pseudo second order model (Ho and McKay) with k_2 value is 2,225; 1,432; 1,345 g/mg.min and q_e value is 0,737; 1,784; 2,816 mg/g for a concentration of 1,981; 4,138 and 6,263 mg/l.

Keywords : adsorption, crab shells, Cu (II), adsorption capacity, kinetics.

1. Pendahuluan

Air merupakan sumber daya alam yang sangat penting dalam kehidupan, namun apabila air mengalami pencemaran maka akan sangat berbahaya jika digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Sebagian besar bahan pencemar air adalah senyawa anorganik berupa logam berat (Nasir dkk., 2014).

Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam berat berbahaya yang banyak terkandung pada limbah industri. Logam berat Cu digolongkan ke dalam logam berat dipentingkan atau logam berat esensial: artinya, meskipun Cu merupakan logam berat beracun, unsur logam ini sangat dibutuhkan tubuh walaupun dalam jumlah yang sedikit (Palar, 2008). Masuknya Cu berlebih ke dalam tubuh manusia dapat mengakibatkan kerusakan hati, iritasi kelenjar getah, dan kelainan ginjal (Chowdhury dkk., 2011).

Nilai ambang batas konsentrasi yang diperbolehkan untuk logam Cu (II) adalah 2 mg/L (Kep-Men LH/51/2014).

Penanggulangan pencemaran air terhadap logam berat sudah banyak dilakukan dengan berbagai metode seperti koagulasi, penguapan elektrokimia, presipitasi, penggunaan resin penukar ion dan adsorpsi. Dari metode-metode tersebut dibutuhkan suatu metode yang efektif, sederhana, dan prosesnya tidak dibutuhkan biaya yang besar, metode tersebut adalah adsorpsi. Adsorpsi merupakan suatu proses penjerapan suatu zat pada permukaan zat lain. Proses adsorpsi terjadi karena interaksi antara ion logam dengan gugus fungsional yang terdapat pada adsorben untuk membentuk senyawa kompleks (Abdillah dkk., 2015).

Saat ini adsorben dengan harga yang rendah dan tersedia dalam jumlah banyak yang diperoleh dari sumber daya kehutanan,

perikanan dan pertanian sedang menarik perhatian para peneliti (Jeon, 2018). Disisi lain, penggunaan limbah cangkang kepiting telah difokuskan pada penyisihan logam (Jeon, 2011). Cangkang kepiting merupakan limbah potensial yang kurang dimanfaatkan. Limbah cangkang kepiting dapat dihasilkan dari budidaya kepiting cangkang lunak dan proses pembekuan kepiting. Menurut Harianingsih (2010), limbah berupa kulit, ekor maupun kaki kepiting umumnya 25-50% dari berat. Cangkang kepiting mengandung protein (15,60% - 23,90%), kalsium karbonat (53,70% - 78,40%) dan kitin (18,70% - 32,20%) (Focher dkk., 1992).

Cangkang kepiting memiliki potensi tinggi untuk menghilangkan logam berat dalam limbah industri. Struktur kitin dan komposisi CaCO_3 yang tinggi menyebabkan cangkang kepiting bisa digunakan sebagai adsorben logam berat dalam limbah industri. Bentuk molekul kitin (NH_2^-) akan menyerap ion positif limbah industri logam berat, sedangkan proses penyisihan logam berat dengan struktur CaCO_3 disebut sebagai pertukaran ion (Budin dkk., 2014).

Kinetika adsorpsi menyatakan kecepatan proses penyerapan adsorbat oleh adsorben yang dinyatakan dalam fungsi konsentrasi terhadap waktu. Kecepatan adsorpsi oleh adsorben mempunyai peran yang sangat penting dalam memperkirakan efisiensi adsorpsi. Selain itu, kinetika adsorpsi pada pengolahan limbah juga berguna untuk mengetahui reaksi kimia dan mekanisme adsorpsi yang terjadi (Widjanarko dkk., 2005). Pendekatan model empiris yang digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi yaitu model pseudo orde satu (*pseudo first order*) dan pseudo orde dua (*pseudo second order*) (Ho dan McKay, 1999).

Persamaan kinetika adsorpsi *pseudo first order* didasarkan pada daya jerap adsorben terhadap adsorbat dengan mengasumsikan bahwa konsentrasi adsorbat berlebih dibandingkan dengan bagian aktif yang tersedia pada permukaan adsorben. Bentuk umum persamaan *pseudo first order*

adalah (Tan dan Hameed, 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_s - q_t) \quad (1)$$

Dalam bentuk linier:

$$\ln(q_s - q_t) = \ln(q_s) - k_1 t \quad (2)$$

Nilai dari konstanta laju adsorpsi (k_1) diperoleh dengan memplot data $\ln(q_s - q_t)$ terhadap waktu adsorpsi (t). Dari grafik diperoleh nilai (k_1) konstanta laju adsorpsi, q_s hasil perhitungan ($q_{s \text{ cal}}$) dan R^2 (nilai regresi linier). Konstanta laju adsorpsi (k_1) merupakan fungsi dari kondisi proses. Untuk mendapatkan nilai q_t digunakan persamaan berikut:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (3)$$

Model *pseudo second order* (model Ho dan McKay) adalah salah satu model mekanistik terbaru yang belakangan sudah digunakan secara luas untuk menjelaskan dinamika proses adsorpsi. Diasumsikan bahwa daya mengadsorpsi proporsional terhadap jumlah situs aktif dari adsorben. Bentuk umum persamaan *pseudo second order* adalah:

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

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

Plot t/q_t terhadap t , merupakan kurva linier dengan slope = $1/q_s$ dan intersep = $1/k_2 q_s^2$.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan baku

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah serbuk cangkang kepiting, NaOH (Merck), HCl (Merck), akuades (Brataco) dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck).

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah timbangan analitik, blender, ayakan (100 mesh dan 200 mesh), *magnetic stirrer* (Dragon lab, China), *beaker glass* (100 mL dan 500 mL), gelas ukur (10 ml dan 100 mL), labu ukur (100 mL, 250 mL dan 1000 mL), tabung reaksi, oven, *furnace*, desikator, wadah aluminium,

cawan porselin, kaca arloji, spatula, buret 100 mL, corong, pipet tetes, injeksi 10 mL, pH meter, *aluminum foil*, botol sampel, *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

2.3 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini merupakan variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah ukuran partikel adsorben lolos ayakan 100 *mesh*, massa adsorben 0,5 gram, kecepatan pengadukan 150 rpm dan suhu kamar. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah konsentrasi Cu (II) yaitu 2, 4, 6 mg/L dan waktu adsorpsi 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 menit.

2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan melalui beberapa tahapan yaitu:

1. Persiapan Bahan Baku

Persiapan bahan baku diawali dengan membersihkan cangkang kepiting dengan cara dicuci hingga kotorannya hilang. Kemudian dioven pada suhu 80°C selama 24 jam. Cangkang kepiting yang sudah kering diblender hingga halus kemudian diayak dengan ukuran partikel lolos ayakan 100 *mesh*.

2. Adsorpsi Cu (II) dengan Variasi Konsentrasi dan Waktu Adsorpsi

Larutan Cu (II) 2 mg/L sebanyak 250 ml dengan pH 4 (diatur dengan NaOH 1% dan HCl 0,1 N) dimasukkan kedalam *beaker glass* 500 ml dan ditambahkan dengan 0,5 gram adsorben cangkang kepiting diaduk dengan kecepatan 150 rpm pada suhu ruang. Sampel larutan diambil dengan selang waktu 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120 dan 150 menit sebanyak 10 mL kemudian disentrifius dan masukkan filtrat hasil sentrifius kedalam botol sampel. Konsentrasi Cu (II) sisa diukur menggunakan AAS. Lakukan percobaan yang sama untuk variasi konsentrasi Cu (II) 4, 6 mg/L.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Waktu Adsorpsi dan Konsentrasi Cu (II) terhadap Daya Jerap Cangkang Kepiting

Daya jerap semakin meningkat dengan meningkatnya waktu adsorpsi antara adsorbat dengan adsorben. Daya jerap mengalami peningkatan yang signifikan untuk variasi konsentrasi Cu (II) 1,981 mg/l; 4,138 mg/l dan 6,263 mg/l sampai menit ke-10. Hal ini terjadi karena adanya sejumlah besar situs kosong yang mengakibatkan adanya peningkatan gradien konsentrasi antara adsorbat Cu (II) dalam larutan dan adsorbat teradsorpsi pada permukaan adsorben (Kelesoglu, 2007).

Daya jerap mengalami peningkatan yang tidak signifikan sampai menit ke-30 untuk konsentrasi 1,981 mg/l; menit ke-60 untuk konsentrasi; 4,138 mg/l dan menit ke-90 untuk konsentrasi 6,263 mg/l. Peningkatan daya jerap ini melambat ketika ion Cu (II) masuk kepermukaan dalam adsorben (pori) (Zhou dkk., 2017). Setelah itu daya jerap mengalami penurunan hingga waktu ke-150 menit. Penurunan daya jerap ini menunjukkan bahwa jumlah situs kosong yang tersedia sudah berkurang dikarenakan terakumulasinya ion Cu (II) pada situs kosong (Chong dkk., 2013). Semakin lama waktu adsorpsi antara adsorben dan larutan Cu (II) menyebabkan tidak ada lagi interaksi antara sisi aktif adsorben dengan ion logam Cu (II). Kondisi ini menunjukkan sisi aktif adsorben telah mencapai titik jenuh, dimana hampir seluruh permukaan telah ditutupi oleh ion logam Cu (II) sehingga daya jerap adsorben konstan dan bahkan cenderung mengalami penurunan jika waktu adsorpsi semakin lama (Darmokoemoemo dkk., 2016).

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, daya jerap cangkang kepiting terhadap logam Cu (II) mengalami peningkatan dengan meningkatnya konsentrasi logam Cu (II) mula-mula. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Bhattacharyya dan Gupta (2007) jumlah ion logam yang terserap per unit massa adsorben meningkat secara bertahap dengan

peningkatan konsentrasi ion logam dalam larutan. Ketika konsentrasi ion logam meningkat, dimana kompetisi pada situs adsorpsi menjadi semakin kuat. Sebagai akibatnya jumlah zat yang terserap per unit massa adsorben meningkat (Ucun dkk., 2003).

3.2 Kinetika Adsorpsi

Pengujian kinetika adsorpsi dilakukan dengan menggunakan model *pseudo first order*. Nilai R^2 dan *Sum-of-squares of errors* (SSE) untuk variasi konsentrasi 1,981; 4,138 dan 6,263 mg/l masing-masing adalah 0,882 dengan nilai SSE 1,132; 0,884 dengan nilai SSE 2,709 dan 0,838 dengan nilai SSE 20,968. Pada penelitian yang telah dilakukan, parameter model kinetika hasil perhitungan dan nilai eksperimental memiliki nilai SSE yang cukup besar, sehingga persamaan model kinetika *pseudo first order* yang digunakan tidak cocok untuk mendeskripsikan proses adsorpsi yang terjadi.

Pengujian kinetika adsorpsi selanjutnya dilakukan dengan menggunakan model *pseudo second order*. Nilai R^2 dan SSE untuk variasi konsentrasi 1,981 mg/l adalah 0,999 dengan nilai SSE 3×10^{-5} , sedangkan untuk variasi konsentrasi 4,138 dan 6,263 mg/l memiliki R^2 yang sama yaitu 1 dengan nilai error untuk masing-masing variasi konsentrasi adalah 3×10^{-4} dan 1×10^{-1} . Nilai SSE yang sangat kecil menunjukkan bahwa parameter model kinetika memiliki nilai kesalahan yang kecil antara nilai perhitungan dan nilai eksperimental (Tan dan Hameed, 2017). Pada penelitian yang telah dilakukan, parameter model kinetika hasil perhitungan dan nilai eksperimental memiliki nilai SSE yang sangat kecil berkisar antara 3×10^{-5} - 3×10^{-4} dengan nilai R^2 yang sangat tinggi yaitu 0,999-1 untuk seluruh variasi konsentrasi, sehingga persamaan model kinetika *pseudo second order* yang digunakan cocok untuk mendeskripsikan proses adsorpsi yang terjadi.

Model kinetika *pseudo second order* menunjukkan bahwa proses adsorpsi logam

Cu (II) menggunakan cangkang kepiting lebih cenderung pada proses adsorpsi kimia atau *chemisorption* yang melibatkan kekuatan valensi melalui berbagi atau bertukar elektron antara adsorbat dan adsorben (Zhou dkk., 2017); (Febrianto dkk., 2009); (Chong dkk., 2013).

Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan variasi konsentrasi. Untuk masing-masing variasi menghasilkan nilai k_2 yang berbeda-beda. Nilai konstanta kinetika adsorpsi mengalami penurunan dengan adanya peningkatan konsentrasi logam Cu (II) mula-mula. Konstanta kinetika adsorpsi merupakan fungsi dari kondisi proses, dimana nilai konstanta kinetika adsorpsi menurun dengan adanya peningkatan konsentrasi. Nilai k_2 merupakan fungsi peningkatan konsentrasi mula-mula (C_0) atau dapat dikatakan tergantung terhadap nilai C_0 . Nilai konstanta kinetika merupakan faktor skala waktu yang dibutuhkan suatu proses untuk mencapai kesetimbangan. Waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan akan semakin lama (nilai konstanta kinetika kecil) jika konsentrasi mula-mula semakin meningkat (Tan dan Hameed, 2017).

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat bahwa daya jerap cangkang kepiting terhadap logam Cu (II) mengalami peningkatan dengan meningkatnya konsentrasi logam Cu (II) mula-mula dan waktu adsorpsi antara adsorbat dengan adsorben. Model kinetika yang sesuai untuk adsorpsi Cu (II) menggunakan cangkang kepiting adalah model *pseudo second order* dengan nilai SSE yang sangat kecil berkisar antara 3×10^{-5} - 3×10^{-4} dan R^2 yang sangat tinggi yaitu 0,999-1.

5. Daftar Pustaka

Abdillah, A.I., Darjito, & Khunur, M.M. 2015. Pengaruh pH dan Waktu Kontak pada Adsorpsi Ion Logam Cd^{2+} menggunakan Adsorben Kitin Terikat

- Silang Glutaraldehyd. *Kimia Student Journal* 1(1): 826-832.
- Aris, A. Z., Ismail, F. A., Ng, H. Y., & Praveena, S. M. 2014. An Experimental and Modelling Study of Selected Heavy Metals Removal from Aqueous Solution Using *Scylla serrata* as Biosorbent. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 22(2): 553-566.
- Bhattacharyya, K.G., & Gupta, S.S. 2007. Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation. *Journal of Colloid and Interface Science* 310: 411-424.
- Budin, K., Subramaniam, Y., Tair, R., & Ali, S.A.M. 2014. The Ability of Crab and Cockle Shell to Adsorb Lead and Chromium from Industrial Effluent. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* 8(12): 04-06.
- Chong, H.L.H., Chia, P.S., & Ahmad, M.N. 2013. The Adsorption of Heavy Metal by Bornean Oil Palm Shell and Its Potential Application as Constructed Wetland Media. *Bioresource Technology* 130: (181-186).
- Chowdhury, Z.Z., Zain, S.M., Khan, R.A., & Ahmed, A.A. 2011. Equilibrium Kinetics and Isotherm Studies of Cu (II) Adsorption from Waste Water Alkali Activated Oil Palm Ash. *Am J Appl Sci* 8(3): 230-237.
- Darmokoesoemo, H., Magdhalena, T. W. L. C., & Kusuma, H. S. 2016. Telescope snail (*Telescopium sp*) and Mangrove crab (*Scylla sp*) as Adsorbent for the Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solutions. *RASAYAN J. Chem.* 9(4): 680-685.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., & Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Material* 162: 616-645.
- Focher, B., Naggi, A., Tarri, G., Cosami, A., & Terbojevich, M. 1992. Structural Differences Between Chitin Polymorphs and Their Precipitates from Solution Evidence from CP-MAS ^{13}C -NMR, FT-IR and FT-Raman Spectroscopy. *Charbohidrat Polymer* 17(2): 97-102.
- Harianingsih. 2010. Pemanfaatan Limbah Cangkang Kepiting menjadi Kitosan Sebagai Bahan Pelapis (*coater*) pada buah Stroberi. *Tesis*. Program Magister Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Semarang.
- Ho, Y.S., & McKay, G. 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Process. *Process Biochemistry* 34: 451-465.
- Jeon, C. 2011. Removal of As (V) from Aqueous Solutions by Waste Crab Shells. *Korean Journal Chemical Engineering* 28(3): 813-816.
- Jeon, C. 2018. Adsorption Behavior of Cadmium Ions from Aqueous Solution Using Pen Shells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 58: 57-63.
- Kelesoglu, S. 2007. Comparative Adsorption Studies of Heavy Metal Ions on Chitin and Chitosan Biopolymers. *Thesis*. Master of Science Izmir Institute of Technology. Izmir.
- Kementrian Lingkungan Hidup Republik Indonesia. 2014. Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 51 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri. Diakses pada 25 Februari 2018.
- Nasir, S., Putri, Y.E., & Elita, I. 2014. Penyisihan Ion Kadmium pada Limbah Cair Pabrik Pulp & Paper dengan menggunakan Membran Keramik. *Teknik Kimia* 20(2): 7-16.
- Palar, H. 2008. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. PT. Rineka Cipta. Jakarta.
- Tan, K.L., & Hameed, B.H. 2017. Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 1-24.
- Ucun, H., Bayhan, K., Kaya, Y., Cakici, A.,

- & Algur, O.F. 2003. Biosorption of Lead (II) from Aqueous Solution by Cone Biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalination* 154: 233-238.
- Widjanarko, P.I., Widianoro, Soetaredjo, L.F.E., & Ismadji, S. 2005. Kinetika Adsorpsi Zat Warna Congo Red dan Rhodamine B dengan menggunakan Serabut Kelapa dan Ampas Tebu. *The 4th National Conference: Design and Application of Technology* 83-90.
- Zhou, C., Gong, X., Zhang, W., Han, J., Guo, R., & Zhu, A. 2017. Uptake of Cd (II) Onto Raw Crab Shells: Isotherm, Kinetic, Adsorption Properties and Mechanisms. *Water Environment Research* 817-826.