

PENENTUAN MODEL KESETIMBANGAN ADSORPSI *DIRECT BROWN* MENGGUNAKAN HIDROKSIAPATIT

Ryan Tito¹⁾, Yelmida Azis²⁾, Rozanna Sri Irianty²⁾

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

Laboratorium Dasar Teknik Kimia II

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas km. 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru, 28293

e-mail: ryan.tito@student.unri.ac.id

ABSTRACT

The adsorption equilibrium model was carried out to find out the appropriate adsorption mechanism in the direct brown adsorption process using hydroxyapatite. The aim of this study was to determine the equilibrium time, the effects of direct brown's initial concentration, adsorption temperatures and the adsorption equilibrium models. Analysis was conducted by spectrophotometric method, then tested on the Langmuir, Freundlich and Brunauer - Emmett - Teller (BET) isotherm model. The result showed that the best initial concentration of direct brown for adsorption using hydroxyapatite at 160 minutes was 10 ppm at adsorption temperature 30°C with adsorption capacity 4,65 mg/g and 93,12% of removal efficiency. The adsorption followed the Freundlich isotherm model. The thermodynamic parameters ($\Delta H = -8,77$ kJ/mol, $\Delta G < 0$ dan $\Delta S = -30,88$ J/mol K) indicated that the adsorption process was a physically and spontaneously exothermic reaction.

Keywords: adsorption, hydroxyapatite, direct brown, Freundlich, isotherm.

1. PENDAHULUAN

Limbah cair industri merupakan buangan yang dihasilkan dari berbagai proses produksi di industri. Limbah cair tersebut mengandung bahan-bahan berbahaya dan beracun. Salah satu bahan berbahaya yang biasa terdapat dalam limbah cair yaitu zat warna. Zat warna merupakan senyawa berwarna yang banyak digunakan pada industri tekstil, plastik, kertas, dan banyak industri lainnya (Utami, et al., 2017).

Industri tekstil menggunakan dua jenis zat warna, yaitu pewarna alami dan pewarna sintetis. Salah satu zat warna sintetis yang banyak digunakan adalah *direct brown*. Senyawa ini merupakan senyawa kimia organik turunan dari benzen yang digunakan oleh industri sebagai bahan celup untuk memproduksi baju, kertas, plastik atau bahan dari kulit. Senyawa ini diperoleh dari *benzidine*, yang diketahui memiliki sifat karsinogenik terhadap hewan dan manusia (Robens, et al., 1980).

Berbagai macam metode teknologi telah dikembangkan untuk penjerapan zat warna dari air limbah. Saat ini, pengolahan limbah dengan teknik adsorpsi menggunakan berbagai macam adsorben masih merupakan metode yang paling menguntungkan karena efektifitas dan kapasitas adsorpsinya yang tinggi serta biaya operasionalnya yang rendah. Adsorben seperti kitosan (Ignat, et al., 2012), *silica gel* (Volikov, et al., 2016) serta limbah padat *pulp* dan kertas (*dregs*) (Nababan, 2017) sudah digunakan untuk penyerapan zat warna *direct brown*.

Salah satu adsorben yang kini banyak dikembangkan adalah hidroksiapatit (HAp). Hidroksiapatit (HAp) adalah bentuk mineral alam dari kalsium apatit dengan rumus $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Beberapa keunggulan menggunakan hidroksiapatit sebagai adsorben adalah ukuran partikel yang kecil, kapasitas penjerapan yang tinggi untuk aktinida dan logam berat, harga relatif murah, kelarutan dalam air

yang rendah dan stabilitas tinggi (Ghahremani, et al., 2013). Hidroksiapatit telah banyak diterapkan dalam penyerapan logam-logam berat, namun penerapannya untuk penyerapan senyawa organik, khususnya zat warna, masih sangat minim (Barka, et al., 2008; Barka, et al., 2010; Lukito & Michelle, 2013).

Penentuan model kesetimbangan adsorpsi bertujuan untuk mengetahui mekanisme adsorpsi yang terjadi pada proses penyerapan zat warna *direct brown* menggunakan adsorben hidroksiapatit. Data kesetimbangan adsorpsi kemudian dianalisa menggunakan persamaan model Langmuir, Freundlich dan Brunauer – Emmett – Teller (BET). Persamaan pada model Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Persamaan pada model Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Persamaan pada model BET:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \left[1 + (K-1) \left(\frac{C_e}{C_0}\right)\right]} \quad (3)$$

dimana, q_e adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), q_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g) C_e adalah konsentrasi adsorbat sisa/setimbang (ppm), K_L , K_F dan K berurutan merupakan konstanta Langmuir, Freundlich dan BET.

Parameter termodinamika adsorpsi antara lain yaitu perubahan energi bebas (ΔG), perubahan entalpi (ΔH) dan perubahan entropi (ΔS). ΔH dan ΔS dapat dihitung menggunakan persamaan Van't Hoff (Cui, et al., 2014) :

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Perubahan energi bebas Gibbs (ΔG) dihitung menggunakan persamaan :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (5)$$

dimana, R adalah konstanta gas (8,314 J/mol K) dan T (K) adalah suhu pada K_d .

2. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah *direct brown* yang diperoleh dari PT. Indah Kiat Pulp dan Paper (IKPP), hidroksiapatit (rasio Ca/P 1,41; ukuran kristal 23,07 nm; ukuran partikel 62,5 nm; luas total permukaan pori 28,406 m²/g) dan aquades.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi gelas piala, gelas ukur, labu ukur, tabung reaksi, batang pengaduk, corong, pipet tetes, pipet volume, botol sampel, termometer, *stopwatch*, *magnetic stirrer*, *hotplate*, timbangan digital, *sentrifuge* dan spektrofotometer UV-Vis.

2.2 Persiapan Larutan *Direct Brown*

Pembuatan larutan induk konsentrasi 500 ppm dilakukan dengan cara melarutkan 500 mg *direct brown* menggunakan aquadest ke dalam labu ukur 1 Liter hingga tanda batas. Larutan induk *direct brown* dengan konsentrasi 500 ppm diencerkan menjadi 100 ppm dalam 1000 ml. Larutan 100 ppm kemudian diencerkan menjadi 50 ppm, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm dan 10 ppm masing-masing dalam 1000 ml untuk dijadikan sebagai larutan uji. Larutan 10 ppm diencerkan menjadi 1-7 ppm masing-masing dalam 50 ml untuk larutan standar.

2.3 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum *Direct Brown*

Penentuan panjang gelombang maksimum untuk zat warna *direct brown* dilakukan dengan mengukur absorbansi salah satu larutan standar pada *range* panjang gelombang 350-600 nm dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis. Hasil absorbansi maksimum yang diperoleh merupakan panjang gelombang optimum yang digunakan dalam penelitian.

2.4 Proses Adsorpsi

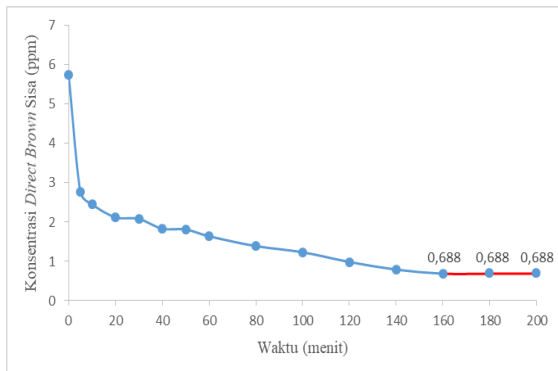
Larutan *direct brown* sebanyak 250 ml dengan konsentrasi 10 ppm dimasukkan ke dalam *beaker glass* yang telah dilengkapi dengan *magnetic stirrer* dan termometer. Kecepatan pengadukan diatur sebesar 200 rpm dan suhu adsorpsi 30°C. Setelah suhu

adsorpsi tercapai, kemudian dimasukkan hidroksiapatit sebanyak 0,5 g. Pengambilan sampel dilakukan ketika telah mencapai waktu kesetimbangan. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk variasi suhu dan konsentrasi awal *direct brown* lainnya.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Waktu Kesetimbangan Adsorpsi *Direct Brown*

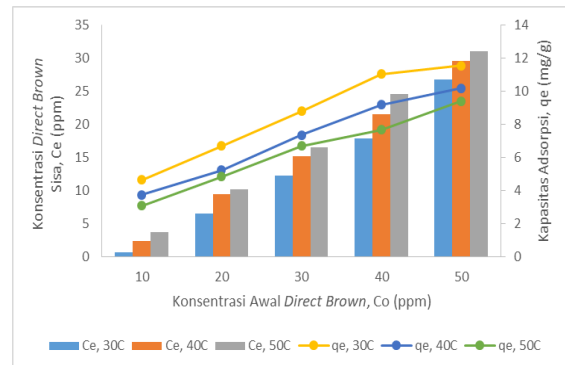
Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan untuk mendapatkan konsentrasi yang setimbang antara konsentrasi *direct brown* pada larutan terhadap waktu selama proses penjerapan berlangsung.



Gambar 1. Grafik Waktu Kesetimbangan pada Adsorpsi *Direct Brown* Menggunakan Hidroksiapatit.

Gambar 1 menunjukkan adanya penurunan konsentrasi *direct brown* terhadap waktu adsorpsi. Penurunan konsentrasi terjadi dari awal proses adsorpsi hingga menit ke-160, artinya selama waktu tersebut adsorben masih mampu menyerap adsorbat yang terkandung di dalam larutan. Konsentrasi *direct brown* setelah menit ke-160 tidak mengalami perubahan atau telah mengalami kesetimbangan, dimana laju adsorpsi sebanding dengan laju desorpsi. Berdasarkan Gambar 1 maka dapat ditentukan waktu kesetimbangan adsorpsi *direct brown* menggunakan hidroksiapatit yaitu pada menit ke-160, dengan konsentrasi sisa sebesar 0,688 ppm. Waktu kesetimbangan yang diperoleh kemudian digunakan untuk seluruh variasi tahapan adsorpsi dalam penelitian.

3.2 Pengaruh Konsentrasi Awal dan Suhu terhadap Proses Adsorpsi *Direct Brown* Menggunakan Hidroksiapatit



Gambar 2. Grafik Pengaruh Konsentrasi Awal dan Suhu Adsorpsi terhadap Konsentrasi *Direct Brown* Sisa dan Kapasitas Adsorpsi

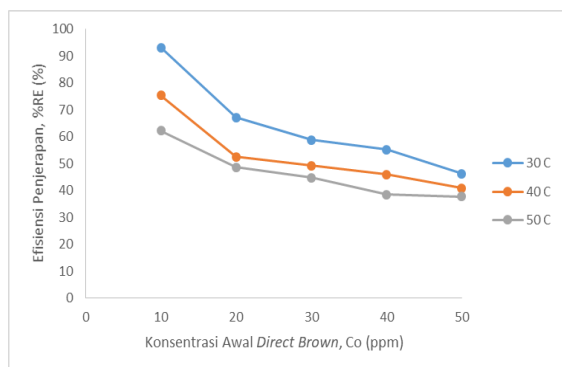
Gambar 2 memperlihatkan adanya hubungan antara konsentrasi awal dan suhu terhadap konsentrasi *direct brown* sisa dan kapasitas adsorpsi. Untuk proses adsorpsi pada suhu tetap, semakin tinggi konsentrasi awal *direct brown* (C_0) maka konsentrasi *direct brown* yang tersisa pada larutan (C_e) dan kapasitas adsorpsi (q_e) semakin besar. Pada suhu 30 °C, nilai C_e untuk konsentrasi awal *direct brown* 10 sampai 50 ppm berturut-turut sebesar 0,69 ppm; 6,55 ppm; 12,35 ppm; 17,89 ppm dan 26,87 ppm. Sedangkan nilai q_e secara berturut-turut didapat sebesar 4,65 mg/g; 6,72 mg/g; 8,82 mg/g; 11,05 mg/g dan 11,56 mg/g. Peningkatan konsentrasi *direct brown* sisa dan kapasitas adsorpsi ini juga terjadi pada suhu adsorpsi 40 °C dan 50 °C.

Menurut Lukito dan Michelle (2013), semakin besar konsentrasi larutan zat warna maka nilai q_e yang diperoleh semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi maka zat terlarut dalam larutan juga semakin banyak, sehingga *driving force* proses adsorpsi pun semakin besar. Pada kasus dimana konsentrasi awal zat warna yang lebih besar, maka *driving force* lebih besar sehingga dapat mengatasi tahanan pada perpindahan massa yang terjadi di *interface*

antara fasa padatan dengan fasa larutan, sehingga akan menghasilkan kapasitas adsorpsi yang lebih besar pula.

Gambar 2 juga menunjukkan bahwa pada proses adsorpsi dengan konsentrasi *direct brown* awal tetap, semakin tinggi suhu adsorpsi maka konsentrasi *direct brown* sisa (C_e) semakin besar sedangkan kapasitas adsorpsi (q_e) semakin kecil. Artinya, semakin tinggi suhu adsorpsi maka semakin sedikit *direct brown* yang terjerap pada hidroksiapatit. Proses adsorpsi pada konsentrasi awal *direct brown* 10 ppm didapat nilai C_e untuk suhu 30 °C, 40 °C dan 50 °C berturut-turut sebesar 0,69 ppm; 2,46 ppm dan 3,77 ppm. Sedangkan nilai q_e secara berturut-turut didapat sebesar 4,65 mg/g; 3,77 mg/g dan 3,11 mg/g. Kondisi ini juga terjadi pada konsentrasi awal *direct brown* 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 50 ppm.

Menurut Ismadji dan Bhatia (2000), suhu memainkan peranan penting dalam adsorpsi, umumnya memiliki pengaruh negatif pada jumlah yang terjerap. Adsorpsi komponen organik (termasuk zat warna) merupakan proses eksotermis dan ikatan fisika antara komponen organik dan sisi aktif dari adsorben akan melemah seiring dengan naiknya suhu. Seiring dengan naiknya suhu, kelarutan *direct brown* juga naik, gaya tarik antara zat terlarut dengan pelarut menjadi lebih kuat daripada zat terlarut dengan adsorben, akibatnya zat terlarut lebih sulit untuk dijerap.



Gambar 3. Grafik Pengaruh Konsentrasi Awal dan Suhu Adsorpsi terhadap Efisiensi Penjerapan *Direct Brown*.

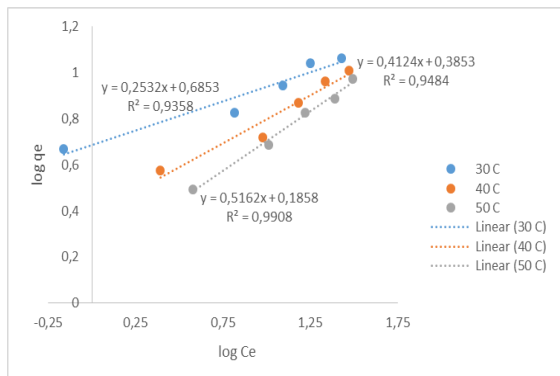
Gambar 3 menunjukkan adanya hubungan antara konsentrasi awal *direct brown* dan suhu adsorpsi terhadap efisiensi penjerapan, dimana semakin besar konsentrasi awal *direct brown* dan suhu adsorpsi maka efisiensi penjerapan akan semakin kecil. Auta dan Hameed (2012) menyatakan bahwa permukaan adsorben mengandung sejumlah situs aktif per unit massa adsorben. Pada konsentrasi larutan yang lebih besar, molekul-molekul zat warna harus bersaing satu sama lain dalam menempati sejumlah situs pengikatan yang terdapat pada permukaan hidroksiapatit, sehingga mengakibatkan sejumlah molekul zat warna tidak ikut teradsorpsi dan tersisa pada larutan. Efisiensi penjerapan juga akan semakin kecil jika suhu dinaikkan. Pada suhu yang lebih tinggi akan terjadi proses desorpsi, yaitu proses pelepasan kembali zat warna yang terjerap pada permukaan adsorben (Sanredina, 2017).

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh efisiensi penjerapan tertinggi yaitu sebesar 93,12% terjadi pada suhu adsorpsi 30 °C dan konsentrasi awal *direct brown* 10 ppm, dimana kapasitas adsorpsi yang diperoleh pada kondisi ini sebesar 4,65 mg/g.

3.3 Pengujian Model Kesetimbangan Adsorpsi

Pengujian model kesetimbangan bertujuan untuk mengetahui mekanisme adsorpsi serta menentukan model kesetimbangan yang sesuai pada proses adsorpsi zat warna *direct brown* menggunakan hidroksiapatit. Pengujian model dilakukan menggunakan metode regresi linier untuk tiap variasi suhu. Model kesetimbangan yang diuji adalah model kesetimbangan Langmuir, Freundlich dan Brunauer – Emmett – Teller (BET). Untuk menentukan kecocokan model kesetimbangan dapat dilihat dari nilai *correlation factor* (R^2) yang diperoleh (Ghahremani, et al., 2013). Nilai R^2 yang mendekati 1 menunjukkan semakin cocoknya dengan model kesetimbangan yang didapatkan (Cui, et al., 2014).

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat nilai R^2 yang mendekati 1 yaitu pada model Freundlich, dimana pada model ini diperoleh konstanta isoterm Freundlich (K_F) sebesar 1,534; nilai $1/n$ sebesar 0,5162 dan nilai n sebesar 1,937 sehingga adsorpsi *direct brown* menggunakan hidroksiapatit bersifat *favorable* dengan nilai R^2 yang diperoleh sebesar 0,9908.



Gambar 4. Grafik Model Isoterm Freundlich pada Proses Penjerapan *Direct Brown* Menggunakan Hidroksiapatit.

3.4 Parameter Termodinamika Adsorpsi

Kapasitas panas adsorpsi atau entalpi (ΔH) yang dihasilkan pada penelitian ini bernilai negatif, artinya proses terjadi secara eksotermis (Cano, et al., 2013), dimana proses adsorpsi pada *direct brown* akan semakin meningkat pada suhu rendah. Nilai entalpi untuk proses adsorpsi juga dapat digunakan untuk membedakan antara adsorpsi kimia dan fisika. Untuk adsorpsi kimia, nilai perubahan entalpi berkisar antara 83 – 830 kJ/mol, sedangkan untuk adsorpsi fisika berkisar antara 8 – 25 kJ/mol (Vijayakumar et al., 2012). Nilai perubahan entalpi pada adsorpsi *direct brown* menggunakan hidroksiapatit diperoleh sebesar -8,77 kJ/mol, artinya proses adsorpsi *direct brown* oleh hidroksiapatit terjadi secara fisika.

Energi bebas Gibbs merupakan perbedaan antara energi entalpi dengan energi yang tidak digunakan untuk kerja berupa entropi pada temperatur absolut. Energi bebas Gibbs juga menunjukkan perubahan entropi total dari sistem, dimana

bertujuan untuk menentukan kespontanan reaksi yang terfokus hanya pada sistem. Nilai negatif pada ΔG menunjukkan kelayakan (*favorable*) dan sifat spontanitas penjerapan zat warna *direct brown* pada hidroksiapatit. Secara termodinamika, kondisi ini mengindikasikan bahwa hidroksiapatit tidak membutuhkan energi luar (*outside energy*) untuk dapat menyerap *direct brown* dengan baik. Nilai ΔG menurun seiring dengan kenaikan suhu, artinya tingkat spontanitas meningkat pada suhu yang lebih rendah. Nilai perubahan energi bebas (ΔG) untuk adsorpsi fisika berkisar antara -20 hingga 0 kJ/mol, sedangkan untuk adsorpsi kimia berkisar antara -80 hingga -400 kJ/mol (Auta & Hameed, 2012). Perubahan energi bebas (ΔG) yang diperoleh pada suhu 30 °C, 40 °C dan 50 °C secara berurutan yaitu -4,8173 kJ/mol, -1,1039 kJ/mol dan 0,5187 kJ/mol, mengindikasikan bahwa proses adsorpsi *direct brown* menggunakan hidroksiapatit terjadi secara fisika dan lebih *favorable* pada suhu rendah.

Nilai perubahan entropi (ΔS) yang diperoleh pada penelitian ini yaitu sebesar -30,88 J/mol K. Nilai negatif pada perubahan entropi (ΔS), perubahan energi bebas Gibbs (ΔG) dan perubahan entalpi (ΔH) mengindikasikan bahwa penjerapan *direct brown* menggunakan hidroksiapatit bersifat spontan pada suhu rendah tetapi tidak spontan pada suhu tinggi.

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini yaitu waktu kesetimbangan adsorpsi *direct brown* menggunakan hidroksiapatit dicapai selama 160 menit. Semakin besar konsentrasi awal *direct brown* dan suhu adsorpsi maka efisiensi penjerapan *direct brown* oleh hidroksiapatit akan semakin kecil. Efisiensi penjerapan tertinggi yaitu 93,12% dicapai pada suhu adsorpsi 30 °C dan konsentrasi awal *direct brown* 10 ppm, dimana kapasitas adsorpsi yang diperoleh pada kondisi ini sebesar 4,65 mg/g. Mekanisme adsorpsi memenuhi model

isoterm adsorpsi Freundlich, dimana parameter-parameter termodinamika yang diperoleh ($\Delta H = -8,77$ kJ/mol, $\Delta G < 0$ dan $\Delta S = -30,88$ J/mol K) mengindikasikan bahwa proses adsorpsi terjadi secara fisika, spontan dan bersifat eksotermis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada dosen pembimbing karena telah memberikan masukan dan arahan serta bantuan dalam menyelesaikan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Auta, M., & Hameed, B. H. (2012). Modified Mesoporous Clay Adsorbent for Adsorption Isotherm and Kinetics of Methylene Blue. *Chemical engineering Journal*, 198-199, 219-227
- Barka, N., S, Qourzal., A, Assabbane., A, Nounah., & Y, Ait-Ichou. (2008). Adsorption of Disperse Blue SBL Dye by Synthesized Poorly Crystalline Hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 1268-1272
- Barka, N., S, Qourzal., A, Assabbane., A, Nounah., & Y, Ait-Ichou. (2010). Removal of Reactive Yellow 84 from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15, 263-267
- Cano, C. F., Azar, C. O., & Speisky, H. (2013). Structural and Thermodynamic Factor on the Adsorption Process of Phenolic Compounds onto Polyvinylpyrrolidone, Colloids and Surface A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 418, pp. 105-111
- Cui, L., Xu, W., Guo, X., Zhang, Y., Wei, Q., & Du, B. (2014). Synthesis of Strontium Hydroxyapatite Embedding Ferroferric Oxide Nano-composite and Its Application in Pb^{2+} Adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 197, pp. 40-47
- Ghahremani, D., Iman, M., Esmail, S., Mohsen, E., Sahebali, M., & Leila, K. (2013). Potential of Nano Crystalline Calcium Hydroxyapatite for Tin(II) Removal from Aqueous Solutions: Equilibria and Kinetic Processes. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S461-S471
- Ignat, M. E., Viorica. D., & Tinca, O. (2012). Reactive Red 3 and Direct Brown 95 Dyes Adsorption onto Chitosan. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46 (5-6), 357-367
- Ismadji, S., & Bhatia, S. K. (2000). Adsorption of Flavor Esters on Granular Activated Carbon, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 892-901
- Lukito, M. A., & Michelle, W. S. (2013). Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit Telur Ayam dan Penggunaannya sebagai Adsorben Larutan Zat Warna Metilen Biru. Bandung: Program Studi Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Universitas Katolik Parahyangan
- Nababan, M.C., Rozanna, S. I., & Yelmida. (2017). Model Kesetimbangan Adsorpsi Zat Warna Direct Brown Menggunakan Limbah Padat Pulp dan Kertas (Dregs) dengan Proses Batch. *JOM FTEKNIK*, 4(2), 1-7
- Robens, J. F., Gary, S. D., Jerrold, M. W., James, R. J., Richard, A. G., & Douglas, J. F. (1980). Thirteen-Week Subchronic Toxicity Studies of Direct Blue 6, Direct Black 38, and Direct Brown 95 Dyes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 54, 431-442
- Sanredina. (2017). Model Kesetimbangan Adsorpsi Pergasol Red dengan Proses Batch Menggunakan Serbuk Kulit Telur Terkalsinasi. Skripsi. Pekanbaru: Universitas Riau
- Utami, S, Elystia., & Y, Aziz. (2017). Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B Menggunakan Karbon Aktif dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (Elaeis Guneensis Jacq). *Jom FTEKNIK*, 4(1)

- Vijayakumar, G., R, Tamilarasan., M, Dharmendirakumar. (2012). Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies On The Removal of Basic Dye Rhodamine-B from Aqueous Solution by The Use of Natural Adsorbent Perlite. *J. Mater. Environ. Sci*, 3(1), 157-170
- Volikov, A. B., Sergey, A. P., Andrey, I. K., Kirk, H., & Irina, V. P. (2016). Nature-Like Solution for Removal of Direct Brown 1 Azo Dye from aqueous Phase Using Humics-Modified Silica Gel. *Chemosphere*, 145, 83-88