

STUDI ISOTERM, TERMODINAMIK DAN KINETIKA ADSORPSI ZAT WARNA *DIRECT BROWN* MENGGUNAKAN HIDROKSIAPATIT DEFISIEN KALKSIUM

Fuji Delita¹⁾, Yelmida A²⁾, Syamsu Herman²⁾,

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

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

E mail : fujidellita96@gmail.com

ABSTRACT

Dye waste produced by industries contains dangerous and poison materials that could pollute the environment. In this study, hydroxyapatite calcium deficient will be used as medium of adsorption. This process will determine the isotherm models, thermodynamic, and adsorption kinetics models. The dye adsorption process was carried out at various temperatures and initial concentration of dye at a rotating speed of 250 rpm. The maximum adsorption capacity raised at a concentration of 10 ppm and temperature of 30°C with the adsorption capacity of 87.5%. The isotherm model of the direct brown dye adsorption process follows the Langmuir model, since the Langmuir model with R^2 approaching to 1 at all variation of temperatures. The adsorption kinetic model of direct brown followed the pseudo second order with 0.9992 of R^2 used 40°C of temperature, the initial concentration of direct brown solution was 40 ppm with an adsorption rate constant of 0.052. This study applied physical adsorption which using heat capacity of adsorption (ΔH) of -40,94 kJ / mol which is an exothermic process.

Key words : Adsorption, Hydroxyapatite, Konsentrasi, Dye.

1. Pendahuluan

Limbah zat warna buangan industri adalah masalah utama dalam pengendalian dampak lingkungan, karena merupakan salah satu jenis polutan yang mengandung bahan berbahaya dan beracun. Limbah yang dihasilkannya berbahaya bagi kesehatan manusia dan makhluk hidup lainnya, baik yang terlibat langsung dengan kegiatan industri maupun yang berada di lingkungan sekitar. Limbah zat warna umumnya merupakan senyawa organik yang sukar terurai, bersifat resisten, dan toksik. Apabila limbah tersebut dibuang langsung ke perairan maka akan menyebabkan pencemaran lingkungan (Nurhasni dkk., 2018).

Industri tekstil menggunakan dua jenis zat warna, yaitu pewarna alami dan pewarna sintetis. Zat warna mengandung senyawa yang bersifat karsinogen dan *non-biodegradable*. Salah satu zat warna sintetis yang banyak digunakan adalah *Direct Brown*, berupa senyawa organik turunan dari benzen yang digunakan oleh industri sebagai bahan celup untuk memproduksi tekstil, plastik, farmasi, karet, cat, kosmetik dan kertas. Senyawa ini diturunkan dari *benzidine*, yang memiliki sifat karsinogenik dan dalam jangka panjang dapat mengakibatkan kerusakan hati, ginjal, anemia serta kelainan sel lainnya (Robens dkk., 1980).

Banyak teknologi yang telah dikembangkan untuk penyerapan zat warna dari air limbah, seperti pengolahan secara biologis atau secara kimia-fisika dengan proses koagulasi/flokulasi, ozonisasi, membran filtrasi, *ion-exchange*, degradasi fotoelektrokatalitik dan adsorpsi (Utami dkk., 2017).

Adsorpsi merupakan metoda yang paling mudah dan murah diantara metoda tersebut, dengan menggunakan berbagai macam adsorben yang punya efektifitas dan kapasitas adsorpsinya yang tinggi serta biaya operasionalnya yang rendah.

Berbagai adsorben telah digunakan untuk penyerapan zat warna seperti kitosan (Ignat, dkk., 2012), modifikasi asam humat dengan *silica gel* (Volikov, dkk., 2016), komposit karbon aktif nano komposit MnO₂ (Sathya dkk, 2017), tanah liat (Amin dkk, 2015), karbon aktif dari bambu (Udeh dan Agunwamba, 2017), kapas (Kasale dkk, 2015), limbah serbuk teh (Hashani dkk, 2018), serta limbah padat *pulp* dan kertas (*dregs*) yang telah digunakan untuk penyerapan zat warna *direct brown* (Nababan, dkk., 2017).

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan – Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Direct Brown* diperoleh dari IKPP, hidroksiapatit hasil penelitian Gema Kesa Luckita 2018, kertas saring, *tissue* dan *aquadest*.

2.2 Alat – Alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *beaker glass*, gelas ukur, labu ukur, tabung reaksi, spatula, corong, pipet tetes, pipet volum, botol sampel,

termometer, *stopwatch*, *hotplate-magnetic stirrer*, *bar magnet*, timbangan digital, sentrifuse dan spektrofotometer UV-VIS.

2.3 Prosedur Penelitian

2.3.1 Persiapan Adsorben

Hidroksiapatit akan digunakan sebagai adsorben dalam penelitian ini. Persiapan adsorben dilakukan dengan cara menimbang hidroksiapatit yang berbentuk bubuk sebanyak 0,5 gr untuk masing masing variabel bebas.

2.3.2 Persiapan Adsorbat dan Peralatan Kimia lainnya

Pembuatan larutan induk konsentrasi 100 ppm dilakukan dengan cara melarutkan 100 mg *direct brown* di dalam gelas kimia dengan menggunakan sedikit aquadest dan diaduk, setelah itu dipindahkan ke dalam labu ukur 1 liter dan menambahkan aquadest sampai tanda batas dan diaduk sampai tercampur secara merata. Pembuatan larutan uji dan larutan standar untuk kurva kalibrasi dilakukan dengan cara mengencerkan larutan induk 100 ppm menjadi larutan uji dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm dan larutan standar dengan konsentrasi 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 50 ppm.

2.3.3 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Direct Brown dan pembuatan kurva standar

Penentuan panjang gelombang maksimum untuk zat warna *direct brown* dilakukan dengan mengukur absorbansi salah satu larutan standar pada *range* panjang gelombang 380 – 440 nm dengan menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis. Hasil absorbansi maksimum pada berbagai panjang gelombang yang digunakan, merupakan panjang gelombang maksimum akan yang digunakan dalam penelitian.

Data absorbansi dari masing-masing larutan standar yang diperoleh pada panjang gelombang maksimum kemudian diplotkan terhadap konsentrasi larutan standar (0, 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm) sehingga diperoleh kurva larutan standar *direct brown*. Analisa spektrofotometri UV-Vis.

2.3.4 Penentuan Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan dengan menimbang adsorben sebanyak 0,5 gram, kemudian dimasukkan kedalam *beaker glass* yang sudah diisi 500 ml larutan *direct brown* dengan konsentrasi 10 ppm pada suhu 30 °C. Selanjutnya, larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 250 rpm dengan waktu pengambilan sampel pada menit ke: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, hingga tercapai waktu kesetimbangan. Sampel larutan diambil sebanyak 5 ml untuk setiap pencapaian waktu kontak. Waktu kesetimbangan ditetapkan ketika konsentrasi *direct brown* setelah teradsorpsi terhadap waktu telah konstan.

2.3.5 Tahapan Adsorpsi

Larutan *direct brown* sebanyak 500 ml dengan konsentrasi 10 ppm dimasukkan ke dalam *beaker glass* yang telah dilengkapi dengan *bar magnetic* dan termometer. Kecepatan pengadukan diatur sebesar 250 rpm dan suhu adsorpsi $\pm 30^{\circ}\text{C}$. Setelah suhu adsorpsi tercapai, kemudian dimasukkan hidroksiapatit sebanyak 0,5 gr. Pengambilan sampel sebanyak 5 ml, dilakukan setiap 10 menit sampai dengan menit ke 60 untuk data kinetika adsorpsi. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk variasi suhu dan konsentrasi awal *direct brown* lainnya serta variasi waktu

kontak (dilakukan pengambilan pada 30, 60, 90, 120, 150, 180 menit).

2.3.6 Analisis Sampel Akhir

Sampel yang telah diambil saat proses adsorpsi diendapkan (sentrifugasi) menggunakan peralatan *centrifuge*. Larutan dan endapan hidroksiapatit dipisahkan. Uji larutan filtrate dengan alat spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang maksimum. Hasil analisis dicatat dan digunakan untuk analisis kinetika, termodinamika dan isoterm adsorpsi.

2.4 Metode Pengolahan Data

2.4.1 Perhitungan Efisiensi

Larutan sisa adsorpsi pada setiap pengambilan sampel dianalisis konsentrasi menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Perhitungan persentasi efisiensi atau persentasi penyisihan zat warna *direct brown* dengan hidroksiapatit sebagai adsorben dilakukan menggunakan persamaan 2.1:

$$\% \text{ Efisiensi Penyisihan} = \frac{\text{konsentrasi awal} - \text{konsentrasi Akhir}}{\text{Konsentrasi awal}} \times 100\% \dots 2.1$$

2.4.1 Analisis Isoterm Adsorpsi

Analisis isoterm adsorpsi pada penelitian ini menggunakan isoterm Langmuir persamaan 2.7, isoterm Freundlich, mengikuti persamaan persamaan 2.8, isoterm Harkins-Jura digambarkan pada persamaan 2.9, isoterm Temkin pada persamaan 2.10 dan untuk isoterm Dubinin-Radushkevich pada persamaan 2.11 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \dots\dots\dots(2.2)$$

Dimana q_e adalah konsentrasi adsorbat per gram adsorben pada saat kesetimbangan (mg/g), C_e adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan dalam fase cair, q_{max} adalah

kapasitas monolayer (mg/L), dan K adalah konstanta langmuir (L/mg).

Slope dan intersep dari grafik untuk model isoterm adsorpsi langmuir ini dengan plot $\frac{C_e}{q_e}$ dan C_e , akan memberikan nilai q_{max} dan K.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots\dots\dots(2.3)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model isoterm adsorpsi freundlich ini dengan plot $\ln q_e$ dan $\ln C_e$, akan memberikan nilai n dan K.

$$\frac{1}{Q_e^2} = \frac{H_B}{H_A} - \frac{1}{H_A} \log C_e \quad \dots\dots\dots(2.4)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model isoterm adsorpsi Harkins jura ini dengan plot $\ln 1/Q_e^2$ dan $\log C_e$, akan memberikan nilai H_A dan H_B .

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \dots\dots\dots(2.5)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model isoterm adsorpsi Temkin ini dengan plot Q_e dan $\ln C_e$, akan memberikan nilai konstanta Temkin (K_t).

$$\ln Q_e = \ln Q_D + B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad \dots\dots\dots(2.6)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model isoterm adsorpsi Dubinin- Radushkevich ini dengan plot $\ln Q_e$ dan $(RT \ln (1+1/C_e))$, akan memberikan nilai B_D dan Q_D .

2.4.2 Analisis Thermodinamika Adsorpsi

Analisis thermodinamika adsorpsi menggunakan persamaan 2.12 dan 2.13 berikut ini:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ (T) \quad \dots\dots\dots(2.8)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk thermodinamika adsorpsi dengan plot $\ln K_c$ dan $\frac{1}{T}$, akan memberikan nilai ΔH° dan ΔS° .

2.4.3 Analisis Kinetika Adsorpsi

Pada penelitian ini akan dianalisis persamaan laju adsorpsi atau kinetika adsorpsi untuk *pseudo first order* menggunakan persamaan 2.2, *pseudo second order* persamaan 2.3, *Elovich model* persamaan 2.4, dan *Intraparticle Diffusion* persamaan 2.5,

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(2.9)$$

Dimana :

Q_e = konsentrasi zat yang teradsorpsi pada waktu kesetimbangan, per berat adsorben (mg/g),

Q_t = konsentrasi zat yang teradsorpsi pada waktu t , per berat adsorben (mg/g)

k_1 = konstanta laju kinetika (min^{-1}).

dengan plot antara $\ln (Q_e - Q_t)$ vs. t akan memberikan persamaan garis lurus dengan slope berupa k_1 dan intersep berupa $\ln Q_e$.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \dots\dots\dots(2.10)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model kinetika ini dengan plot t/Q_t dan t , akan memberikan nilai Q_e dan k_2 , dengan k_2 adalah konstanta laju kinetika (g/mg.min).

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model kinetika ini dengan plote $\ln t$ terhadap Q_t , yaitu $(1/\beta)$ dan $(1/\beta) \ln (\alpha\beta)$.

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} + c \quad \dots\dots\dots(2.12)$$

plot dari Q_t dan $t^{1/2}$ akan menjadi garis lurus dengan slope berupa k_{dif} , ketika difusi intrapartikel menjadi tahapan pembatas.

Intersep dari plot grafik merefleksikan efek lapisan batas.

Setelah didapatkan nilai kinetika dari perhitungan menggunakan persamaan *pseudop first orden* dan *pseudo second order* maka dapat ditentukan energy aktivasi pada percobaan tersebut dengan menggunakan persamaan berikut ini:

$$k = Ae \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \dots\dots\dots (2.13)$$

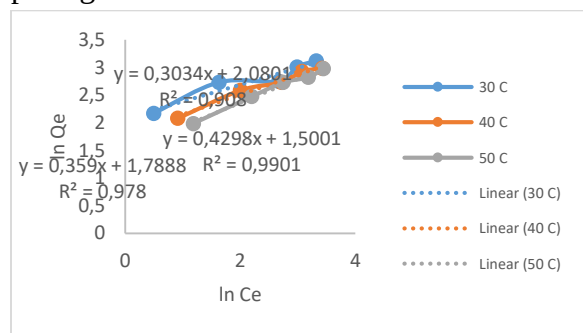
Dimana :

- k = konstanta kecepatan reaksi (menit⁻¹)
- A = frekuensi tumbukan
- Ea = energi aktivasi (kal/g.mol K)
- R = konstanta gas (kal/g.mol K)
- T = Temperatur (K)

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Isoterm Adsorpsi

Penentuan Isoterm adsorpsi menggunakan beberapa model antara lain: Langmuir, Freundlich, Harkins Jura, Temkin dan Dubinin Raduskevich. Hasil isoterm dari proses adsorpsi zat warna direct brown mengikuti model isoterm Freundlich dengan nilai R² tertinggi yaitu 0,9901 digambarkan pada gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3.1 Grafik Model Isoterm Freundlich pada Adsorpsi Direct Brown menggunakan Hidroksiapatit

Isoterm adsorpsi Freundlich merupakan sistem yang heterogen dengan tingkat-tingkat energi yang berbeda dan tidak ada peristiwa adsorpsi kimia (Kongsri *et al.*, 2012). Model ini didasarkan pada hipotesis fisika dimana tidak terjadi interaksi, selain itu molekul adsorben dan energi adsorpsi terdistribusi secara heterogen dengan membentuk lapisan monolayer di atas permukaan adsorben dan tidak terjadi lagi perpindahan zat dari adsorbat ke adsorben (Adnan, 2007).

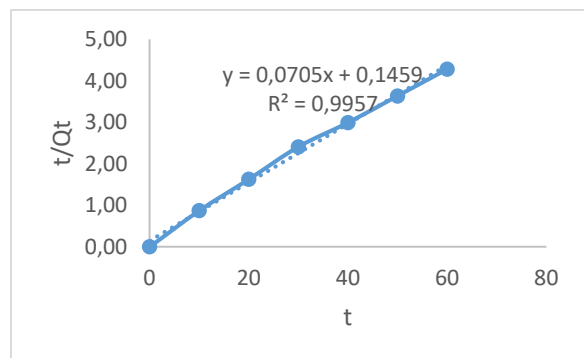
3.2 Kapasitas Panas Adsorpsi

Kapasitas panas adsorpsi (ΔH) adalah perubahan kandungan panas atau perubahan entalpi suatu sistem yakni jumlah panas yang dibebaskan oleh sejumlah adsorbat terhadap adsorben. Dari data isoterm yang didapatkan maka proses adsorpsi ini berlangsung secara fisika dan kimia. Sehingga untuk menghitung kapasitas panas ditentukan menggunakan konstanta Langmuir dan freundlic. Dari 46 persamaan 2.8, akan diplot dengan harga konstanta Langmuir (KL) pada variasi suhu sehingga diperoleh grafik hubungan suhu (1/T) terhadap Ln KL maupun plot antara Ln Kf dengan suhu (1/T). Berdasarkan data perhitungan maka di dapatkan nilai pkapasitas panas untuk Langmuir sebesar - 40,94 kJ/mol. Sedangkan untuk freundlich didapatkan kapasitas panasnya sebesar - 23,59 kJ/mol. Oleh karena itu, dapat diketahui bahwa adsorpsi yang terjadi secara adsorpsi fisika dan kimia.

3.3 Kinetika Adsorpsi

Kinetika Adsorpsi zat warna direct brown menggunakan hidroksiapatit mengikuti persamaan kinetika Pseudo Second Orde dengan nilai R² 0,9957. Dengan nilai

konstanta kinetika 0,018, ditunjukkan pada gambar berikut ini.



Gambar 3.3 Pseudo second orde pada konsentrasi 50 ppm suhu 50 C.

4. Kesimpulan

Hidroksiapatit bisa dimanfaatkan sebagai media penjerap zat warna dengan baik. Kinetika adsorpsi zat warna direct brown mengikuti persamaan pseudo second orde. Model isoterm yang digunakan pada penelitian ini mengikuti model Langmuir pada suhu rendah dan model freundlich pada suhu tinggi. Proses adsorpsi zat warna ini terjadi secara fisika dan kimia dengan nilai panas adsorpsi (ΔH) sebesar -40,94 kJ/mol untuk kimia dengan persamaan isoterm langmuir dan -23,59 kJ/mol untuk adsorpsi fisika pada persamaan isoterm freundlich.

Daftar Pustaka

Amin, T. M., Alazbi, A. A., & Shafiq, M. 2015. *Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics*. *Sustainability*, 7: 15302-15318.

Atkins, P. W. 1999. *Kimia Fisika* 2nd ed. Erlangga. Jakarta

Azis, A., Manaf, L, A., Man, H, C., & Kumar, N, S. 2014. Kinetic Modeling and Isotherm Studies for Copper(II) Adsorption onto Palm Boiler Mill Fly Ash (POFA) as A Natural Low-Cost Adsorbent. *Bioresources Journal*, 9(1): 336-356.

Hashani, E. A., Elsherif, M. K., Edbey, K., Alfaqih, F., & Alommany, M. 2018. *Biosorption of Eriochrome Black T (EBT) onto Waste Tea Powder: Equilibrium and Kinetic Studies*. *To Chemistry Journal*, 1(3): 263-275

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

Kassale, A., Barouni, K., & Albourine, A. 2015. *Kinetics and Modeling of the Adsorption of Methylene Blue by the Grafted Cotton*. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 5: 1205-1216

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.

Nurhasni, Reski Mar'af, & Hendrawati. 2018. Pemanfaatan Kulit Kacang Tanah (*Arachis hipogaea* L.) sebagai Adsorben Zat Warna Metilen Biru. *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia*, 4(2): 156-167.

- 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
- Sathya, M., Kumar, P.E., & Santhi, M. 2017. *Equilibrium Studies and Kinetics Mechanism for the Removal of Congo red by Passiflora Foetida Activated Carbon-Mno₂- Nano Composite. Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 10: 8-14
- Udeh, N. U., & Agunwamba, J. C. 2017. Equilibrium and Kinetics Adsorption of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution Using Bamboo Based Activated Carbon. *Journal Of Engineering And Science*, 6(2): 17-26
- Utami, Elystia, S., & Aziz, Y., 2017. Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B Menggunakan Karbon Aktif dari Tandan Kosong Kelapa Sawit (*Elaeis Guneensis* Jacq). *Jom FTEKNIK*, 4(1): 1-7
- 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