

MODEL KESETIMBANGAN PADA ADSORPSI ION LOGAM TIMBAL (Pb^{2+}) MENGGUNAKAN HIDROKSIAPATIT

Dhamala Shobita Chandra¹⁾, Ahmad Fadli²⁾, Komalasari²⁾

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

Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 29293

dhamala.shobita6813@student.unri.ac.id

ABSTRACT

The needs for industrial wastewater treatment for heavy metal have been a concern. Adsorption using hydroxyapatite (HAp) as adsorbent is one of the choice to remove heavy metal content economically and efficiently. The objective of this research is to study the effect of temperature and weight of adsorbent in adsorption as well as determine adsorption equilibrium model in the lead ion adsorption using Langmuir, Freundlich, and Temkin model. Lead (Pb^{2+}) solution of 5 ppm was added with 0.9 gram, 1.0 gram, and 1.2 gram of HAp in a beaker glass and stirred with stirring rate of 300 rpm and temperature variation of 30°C, 40°C, dan 50°C. Solution samples was taken every 10 minutes until equilibrium and analyzed for the remaining Pb^{2+} using ICP-OES instrument. The results showed that the increase of temperature reduce the rate of Pb^{2+} adsorption and increased of the weight of adsorbent increase the percentage of adsorption. The equilibrium time of lead ion adsorption is 50 minutes, with optimum condition obtained on 30°C and hydroxyapatite adition 1.2 gram. Equilibrium model describes the heat of adsorption and thermodynamics parameter of adsorption process, $\Delta H = -0.53$ kJ/mole, $\Delta G < 0$, $\Delta S = -144.1406$ kJ/mole.

Keywords: hydroxyapatite, adsorption, adsorption equilibrium model, lead (Pb^{2+})

1. Pendahuluan

Pertumbuhan industri tercatat sebagai salah satu sektor yang menjadi sumber pertumbuhan ekonomi di Indonesia. Pertumbuhan tersebut berbanding lurus dengan kenaikan limbah cair akibat proses industri. Dampak negatif dari kenaikan air limbah salah satunya adalah masuknya logam berat dari limbah industri. Logam berat yang terkandung pada air limbah dengan kadar yang cukup tinggi dapat memberikan efek berbahaya karena sifat toksiknya yang dapat terakumulasi dalam tubuh, di mana dapat menyebabkan penyakit dan gangguan kesehatan, untuk itu diperlukan usaha pengurangan kadar logam berat pada perairan (Yantiana, 2018).

Salah satu logam berat dalam perairan adalah ion logam timbal (Pb^{2+}),

untuk mengurangi kadar ion logam timbal (Pb^{2+}) dapat dilakukan dengan beberapa metode, salah satunya adalah adsorpsi. Adsorpsi merupakan proses penyerapan suatu zat lain baik secara fisika maupun secara kimia dan hanya terjadi pada permukaan zat. Metode ini banyak digunakan karena penggunaannya lebih murah, prosesnya sederhana, mudah didapat, ramah lingkungan, dan adsorbennya dapat digunakan kembali (Erdem dkk, 2004).

Salah satu bagian yang penting dalam proses adsorpsi adalah jenis adsorben yang digunakan. Adsorben yang potensial dan tengah dikembangkan adalah hidroksiapatit (HAp) yang salah satunya bisa didapat dari limbah cangkang telur (Cahyaningrum, 2017). HAp dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ merupakan

bahan ideal untuk menyerap kontaminan dalam jangka panjang karena memiliki kapasitas penyerapan yang tinggi untuk aktinida dan logam berat, kelarutan air yang rendah, stabilitas tinggi pada saat kondisi reduksi dan oksidasi, dan biaya rendah (Ghahremani dkk, 2013).

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan penyerapan ion Pb^{2+} oleh HAp sebagai adsorben dengan variasi massa adsorben yang ditambahkan dan suhu adsorpsi kemudian menentukan model kesetimbangan isoterm adsorpsi yang sesuai untuk penyerapan ion Pb^{2+} oleh HAp dengan pendekatan menggunakan persamaan Langmuir, Freundlich, dan Temkin.

Penentuan model isoterm adsorpsi bertujuan untuk mengetahui mekanisme adsorpsi yang terjadi pada proses penyerapan ion Pb^{2+} menggunakan adsorben HAp. Model isoterm Langmuir mengasumsikan proses adsorpsi hanya terbentuk satu lapisan tunggal saat adsorpsi dan memiliki permukaan yang homogen dengan persamaan:

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

Model isoterm Freundlich mengasumsikan bahwa terbentuk lapisan tunggal dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben, akan tetapi situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan model isoterm Freundlich dapat ditulis sebagai berikut:

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

Isoterm Temkin mengasumsikan bahwa panas adsorpsi dari semua molekul dalam lapisan semakin berkurang bila permukaan adsorben semakin banyak yang tertutupi. Persamaan isoterm Temkin adalah:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (3)$$

(Dada, 2012)

Parameter termodinamika adsorpsi antara lain yaitu perubahan energi bebas (ΔG), perubahan entalpi (ΔH), dan perubahan entropi (ΔS). ΔH dan ΔS dapat

dihitung dengan persamaan Van't Hoff (Cui dkk, 2014):

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

Perubahan energi bebas Gibbs (ΔG) dihitung dengan menggunakan persamaan:

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

2. Metode Penelitian

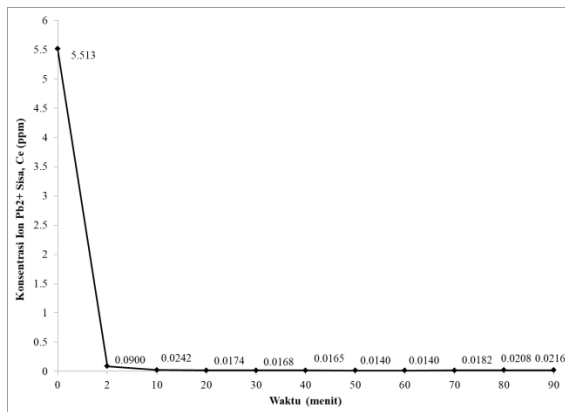
Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini antara lain HAp teknis (*Lian Yun Gang, Kede Chemicals, China*), Timbal Nitrat $Pb(NO_3)_2$ (*Pudak, Indonesia*), dan aquades. Alat yang digunakan cawan aluminium, spatula, neraca analitik, labu ukur, botol sampel, pipet volum, gelas piala, kertas saring Whatman 41, corong, thermometer, *magnetic stirrer*, *hotplate*, dan instrument ICP-OES.

Seluruh proses pada penelitian ini dilakukan secara *batch* dengan terlebih dahulu ditentukan waktu kesetimbangan pada suhu lingkungan $\pm 30^\circ C$ dan volume 250 mL. Pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 300 rpm. Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan pada 5 mg/L larutan Pb^{2+} dalam beaker glass 250 mL dan 0.9 gram massa HAp sebagai adsorben. Proses adsorpsi dilakukan pada konsentrasi suhu adsorpsi $30^\circ C$ - $50^\circ C$ dan massa adsorben yang ditambahkan 0.9 gram – 1.2 gram. Sampel yang diambil dibiarkan terlebih dulu kemudian disaring menggunakan kertas saring Whatman. Konsentrasi mula-mula dan konsentrasi setelah proses adsorpsi dianalisa dengan menggunakan ICP-OES (*Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengujian Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan guna mendapatkan konsentrasi yang setimbang antara konsentrasi ion Pb^{2+} pada larutan terhadap waktu selama proses penyerapan berlangsung.

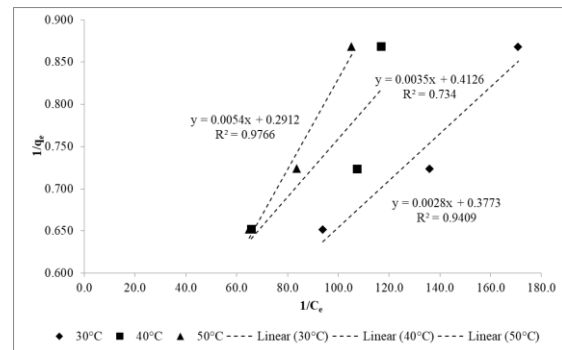


Gambar 1. Grafik Waktu Kesetimbangan pada Adsorpsi Ion Pb^{2+} Menggunakan Hidroksiapatit

Gambar 1 menunjukkan bahwa konsentrasi dari dari menit ke-50 sampai menit ke-60 tidak mengalami perubahan. Dalam hal ini, keadaan setimbang diasumsikan tercapai dalam waktu 50 menit. Oleh karena itu, pada penelitian ini semua data kesetimbangan diambil setelah penjerapan berlangsung 50 menit. terjadi penurunan konsentrasi atau telah mengalami kesetimbangan, di mana laju adsorpsi sebanding dengan laju desorpsi. Konsentrasi kembali meningkat pada menit ke-70 hingga menit ke-90, hal ini menunjukkan proses de-adsorpsi di mana partikel-partikel adsorbat yang terjerap terlepas kembali dari adsorbennya.

3.2 Pengujian Model Kesetimbangan Adsorpsi

Analisa data kesetimbangan merupakan hal yang penting untuk mengembangkan persamaan yang sesuai sehingga dapat merepresentasikan hasil proses adsorpsi yang terjadi (Fifiyana, 2016). Model isoterm yang diuji adalah model isoterm Langmuir, Freundlich, dan Temkin. Untuk menentukan kecocokan model isoterm dapat dilihat dari nilai *correlation factor* (R^2) yang diperoleh. Nilai R^2 yang mendekati 1 menunjukkan semakin cocoknya mode kesetimbangan yang didapatkan (Yenti dkk, 2018).



Gambar 2. Linearisasi Data Adsorpsi pada Model Kesetimbangan Langmuir

Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat bahwa nilai R^2 pada model kesetimbangan Langmuir, di mana pada model ini diperoleh nilai konstanta isoterm Langmuir pada suhu 30°C, 40°C, dan 50°C berturut-turut adalah 134.75 L/mg, 117.89 L/mg, dan 53.93 L/mg. Dari nilai konstanta isoterm Langmuir diplotkan dengan variasi suhu untuk menghitung kapasitas panas adsorpsi.

3.3 Parameter Termodinamika Adsorpsi

Kapasitas panas adsorpsi (ΔH) yang dihasilkan pada penelitian ini, yaitu -0.53 kJ/mol. Nilai entalpi pada proses adsorpsi dapat digunakan untuk membedakan proses adsorpsi antara adsorpsi fisika dan kimia. Pada adsorpsi fisika, panas yang dilepaskan relatif rendah, yaitu di bawah 10 kJ/mol, sedangkan panas yang dilepaskan pada saat adsorpsi kimia relatif lebih tinggi, yaitu di bawah 100 kJ/mol (Levenspiel, 1999). Peristiwa eksotermis terjadi pada saat molekul-molekul adsorbat melekat pada permukaan adsorben dan terjadi pembebasan sejumlah energi. Kapasitas panas adsorpsi yang dihasilkan bernilai negatif menandakan proses terjadi secara eksotermis (Cano dkk, 2012). Parameter termodinamika adsorpsi yaitu perubahan energi Gibbs (ΔG), perubahan entalpi (ΔH), dan perubahan entropi (ΔS) pada penelitian ini disajikan pada tabel berikut:

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
303	-12.5221		
313	-12.0075	-0.53	-24.1139
323	-12.3559		

Nilai negatif pada ΔG menunjukkan kelayakan dan sifat spontan adsorpsi ion Pb^{2+} dengan hidroksiapatit. Artinya, secara termodinamika, hidroksiapatit tidak membutuhkan energi luar untuk dapat menyerap ion Pb^{2+} dengan baik. 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. Perubahan energi bebas (ΔG) yang diperoleh pada suhu 30°C, 40°C, dan 50°C secara berurutan, yaitu -12.5221 kJ/mol, -12.0075 kJ/mol, -12.3559 kJ/mol, mengindikasikan bahwa proses adsorpsi ion Pb^{2+} dengan hidroksiapatit terjadi secara fisika.

4. Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini yaitu waktu kesetimbangan adsorpsi ion Pb^{2+} menggunakan hidroksiapatit dicapai selama 50 menit. Semakin besar massa adsorben yang ditambahkan, semakin tinggi pula efisiensi penjerapannya. Semakin besar suhu adsorpsi maka semakin kecil efisiensi penjerapan. Pengujian model adsorpsi digunakan untuk mengukur panas adsorpsi sehingga parameter termodinamika yang diperoleh ($\Delta H = -0.53$ kJ/mol, $\Delta G < 0$, $\Delta S = -144.1406$ kJ/mol)

5. Daftar Pustaka

Cahyaningrum, S. E., Herdyastuty, N., Supangat, D., & Devina, B. (2017). Sintesis Hidroksiapatit dari Cangkang Telur Menggunakan Metode Pengendapan Basah.

Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY, 367-370.

- Cano, C.F., Azhar, C.O., & Speisky, H. (2012). Structural and Thermodynamics Factors and The Adsorption Process of Phenolic Compounds onto Polyvinylpyrrolidone. *Colloids and Surfaces 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 Fe₃O₄ Nano-composite and Its Application in Pb^{2+} Adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 197, 40-47.
- Dada, O., Olalekan, P., & Olatunya, M. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isoterm Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{3+} onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The Removal Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science Department of Chemistry Engineering, Faculty of Engineering, Pamukkale University, Denizli, Turkey*.
- Fifiyana, R. (2016). Model Keseimbangan pada Adsorpsi Ion Kadmium Menggunakan Hidroksiapatit dengan Variasi Konsentrasi Cd^{2+} dan Dosis Adsorben. *JOM FTEKNIK UNRI*.
- 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.
- Yantyana, I., Amalia, V., Fitriyani, R. 2018. Adsorpsi Ion Logam Timbal(II) Menggunakan Mikrokapsul Ca-Alginat. *Al-Kimiya Vol. 5 No. 1 Juni 2018 p. 17-26*.
- Yenti, S., dkk. (2018). Model Kesetimbangan pada Adsorpsi Ion Kadmium Menggunakan Hidroksiapatit dari Kulit Kerang Darah. *Jurnal Sains dan Teknologi*, 9-15.