

ISOTHERM DAN KINETIKA ADSORPSI LOGAM CU MENGGUNAKAN ADSORBEN SERBUK KULIT UDANG DENGAN VARIASI KONSENTRASI ADSORBAT DAN pH LARUTAN

M. Rafi Yunanda¹⁾, Yelmida A²⁾, Sri Rezeki Muria²⁾,

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 : mrafiyunanda@ymail.com

ABSTRACT

Adsorption is a process in which solute liquids accumulate on the adsorbent surface and form a thin layer of atoms or molecules. The adsorbent used was shrimp shell powder. Utilization of the adsorption process in the absorption of Cu metal is useful for determining the isotherm model and adsorption kinetics. In this study the adsorption process was carried out by varying the concentration of adsorbate (10, 20 and 30 ppm) and the pH of the Cu metal solution (5, 7 and 9) at room temperature. The largest adsorption capacity occurred at the adsorption pH of 5 and the initial solution concentration of 10 ppm with an adsorption capacity value of 88.28%. The isotherm model of the Cu metal adsorption process follows the Harkins Jura isotherm equation with R² value of 0.9990. The kinetics of the Cu adsorption process followed the Elovich kinetics model with a value of R² 0.9914 and a constant adsorption rate of 0.631 at an adsorbate concentration of 10 ppm and a pH of 7 Cu metal solution.

Keywords : *Adsorbent, Adsorption, Isotherm, Kinetics, pH*

1. Pendahuluan

Limbah zat warna buangan industry Pertumbuhan penduduk dunia yang sangat cepat dan perkembangan industri yang makin pesat menyebabkan makin banyak limbah atau bahan buangan yang bersifat racun yang di buang ke lingkungan. Limbah ini yang nantinya mencemari lingkungan dalam jumlah yang sulit di kontrol secara tepat. Di Indonesia, sumber pencemar dapat berasal dari limbah rumah tangga, perusahaan, pertambangan, industri dan lain-lain. Zat-zat pencemar lebih didominasi oleh bahan buangan logam berat salah satunya adalah tembaga (Cu). Keberadaan logam-logam berat di lingkungan merupakan masalah lingkungan yang perlu mendapat perhatian

serius. Logam berat merupakan zat yang berbahaya karena dapat mengganggu kesehatan manusia, walaupun dalam jangka waktu yang cukup lama (Robert, 1992).

Ada banyak teknologi yang telah dikembangkan untuk penyerapan logam berat dari air limbah. Pengolahan limbah logam berat dapat dilakukan dengan berbagai metode yaitu filtrasi, presipitasi kimia, *ion exchange*, adsorpsi dan sistem membran. Adsorpsi adalah proses dimana molekul cairan menyentuh dan menempel ke permukaan padatan. Berbagai zat dapat digunakan sebagai adsorben untuk proses adsorpsi. Metode adsorpsi merupakan metode penyerapan suatu zat yang dapat digunakan untuk memurnikan udara (gas), memurnikan pelarut, menghilangkan bau dalam pemurnian minyak nabati dan gula, menghilangkan warna

produk-produk alam dan larutan, serta sebagai penyerap zat warna dan logam dalam pengolahan limbah. Ada banyak adsorben yang telah digunakan untuk mengadsorpsi logam berat seperti limbah kulit pisang (Hossain dkk, 2012), serbuk jerami (Arshadi dkk, 2014), serta pemanfaatan kitosan dalam mengadsorpsi logam Cd dan Pb (Unagolla & Adikari, 2015).

Pemanfaatan serbuk kulit udang secara langsung sebagai adsorben logam berat, telah dilakukan Ikrima dan Al-Fitra (2017). Serbuk kulit udang yang diaktivasi dengan asam encer (HCl 0,5 M) ternyata dapat menyerap logam berat. Hal ini sangat menguntungkan, karena ketika kulit udang dikonversi menjadi kitin dan kitosan membutuhkan bahan kimia yang cukup banyak dan waktu yang panjang.

Pada penelitian ini, proses adsorpsi akan dilakukan terhadap ion Cu^{+2} secara batch menggunakan serbuk kulit udang yang diaktivasi dengan asam encer, kitin yang terdapat dalam kulit udang stabil secara kimia, tidak larut dalam air, asam atau alkali encer (No dkk, 2003). Diharapkan, kulit udang yang diaktivasi secara kimia mampu menyerap logam berat tanpa harus merubah limbah kulit udang menjadi kitin atau kitosan, sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomis limbah kulit udang sekaligus sebagai alternatif paling murah untuk mengatasi limbah padat industri udang.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan – Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah kulit udang, yang diperoleh dari hasil pengolahan industri udang ebi yang berasal dari desa Kuala Enok Kecamatan

Indragiri Hilir-Riau, padatan $\text{Cu.SO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, aquadest, larutan HCl 0,5 M untuk aktivasi, larutan NaOH 0,1 N dan HCl 0,1 N untuk pengatur pH.

2.2 Alat – Alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah, *magnetic stirrer*, pH digital, ayakan *octagon*, neraca analitik, blender elektrik, *oven*, gelas kimia, erlenmeyer, corong, gelas ukur, labu takar dan seperangkat alat AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometry*).

2.3 Prosedur Penelitian

2.3.1 Persiapan Bahan Baku

Limbah kulit udang yang diperoleh dari limbah industri udang ebi tidak langsung diaktivasi, tetapi harus melalui beberapa tahap persiapan sebagai berikut: Limbah kulit udang dicuci sampai bersih dari lendir dan kotoran yang menempel kemudian dikeringkan dalam *oven*. Kulit udang yang telah kering, dihaluskan kemudian diayak dengan menggunakan ayakan *octagon* ukuran 100 *mesh* dan tertahan pada ayakan 200 *mesh* untuk menghasilkan ukuran partikel yang diinginkan. Serbuk kulit udang siap untuk diaktivasi.

2.3.2 Pelaksanaan Aktivasi Serbuk Kulit Udang

Serbuk kulit udang yang kering ditimbang sekitar 100 gram kemudian dimasukkan ke dalam reaktor yang berisi 500 ml larutan HCl dengan konsentrasi 0,5 M, kemudian diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 90 menit pada suhu kamar

(Azmi, 2009). Serbuk kulit udang yang telah diaktivasi, dicuci dengan aquadest sampai pH air pencuci menjadi netral. Adsorben kulit udang yang telah diaktivasi, selanjutnya dikeringkan dalam *oven* selama 24 jam.

2.3.3 Proses Adsorpsi Logam menggunakan Adsorben Limbah Kulit Udang Teraktivasi

proses adsorpsi dengan menggunakan adsorben serbuk kulit udang teraktivasi, dengan memvariasikan pH larutan (5, 7 dan 9) dan konsentrasi logam Cu (10, 20 dan 30 ppm). Proses adsorpsi dilakukan secara *batch* menggunakan peralatan *hot plate* dan *magnetic stirrer*, yaitu dengan mencampurkan adsorben serbuk kulit udang teraktivasi ke dalam reaktor yang berisi 500 ml larutan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi logam bervariasi (10, 20 dan 30 ppm). Larutan tersebut diaduk dengan kecepatan 150 rpm pada suhu ruangan dengan variasi yang telah ditentukan selama 1 jam. Dan dilakukan pengambilan sampel sebanyak 5 ml, dilakukan setiap 10 menit sampai dengan menit ke 60 untuk menentukan kinetika adsorpsi. Pengambilan sampel hasil adsorpsi untuk analisis dengan *Atomic Absorption Spectrophotometry*.

2.4 Metode Pengolahan Data

2.4.1 Analisis Kinetika Adsorpsi

Pada penelitian ini akan dianalisis persamaan laju adsorpsi atau kinetika adsorpsi untuk *pseudo first order* menggunakan persamaan 2.1, *pseudo second order* persamaan 2.2, *Elovich model* persamaan 2.3, dan *Intraparticle Diffusion*

persamaan 2.4

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots\dots\dots (2.1)$$

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 $\ln Q_e$.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots\dots\dots (2.2)$$

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).

$$Q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots (2.3)$$

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

$$Q_t = k_{dif} t^{1/2} + c \dots\dots\dots (2.4)$$

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 order* dan *pseudo second order* maka dapat ditentukan energi aktivasi pada percobaan tersebut dengan menggunakan persamaan berikut ini:

$$k = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \dots\dots\dots (2.5)$$

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)

2.4.3 Analisis Isotherm Adsorpsi

Analisis isotherm adsorpsi pada penelitian ini menggunakan isotherm Langmuir persamaan 3.6, isotherm Freundlich, mengikuti persamaan 3.7, isotherm Harkins-Jura digambarkan pada persamaan 3.8, isotherm Temkin pada persamaan 3.9 dan untuk isotherm Dubinin-Radushkevich pada persamaan 3.10 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

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 isotherm adsorpsi langmuir ini dengan plot $\frac{C_e}{q_e}$ dan C_e , akan memberikan nilai q_{max} dan K.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

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

$$\frac{1}{Q_e^2} = \frac{H_B}{H_A} - \frac{1}{H_A} \log C_e \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

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

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

Slope dan intersep dari grafik untuk model isotherm adsorpsi Temkin ini dengan plot Q_e dan

$\ln C_e$, akan memberikan nilai konstanta Temkin (K_t).

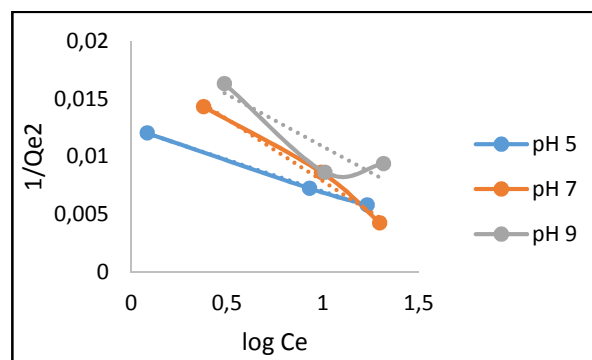
$$\ln Q_e = \ln Q_D + B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

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

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Isotherm Adsorpsi

Penentuan Isotherm adsorpsi menggunakan beberapa model antara lain: Langmuir, Freundlich, Harkins Jura, Temkin dan Dubinin Raduskevich. Hasil isotherm dari proses adsorpsi zat warna direct brown mengikuti model isotherm Harkins Jura dengan nilai R^2 tertinggi yaitu 0,999 digambarkan pada gambar 3.1 berikut ini.



Gambar 3.1 Hubungan $\ln 1/Q_e^2$ dengan $\ln C_e$ pada persamaan harkins jura

Pada model Harkins Jura sehingga menghasilkan persamaan dan *Correlation Factor* (R^2). Persamaan-persamaan yang dihasilkan pada model ini yaitu $y = -0,0055x + 0,0125$ untuk pH 5, $y = -0,0107x + 0,0186$ untuk pH 7 dan $y = -0,009x + 0,0199$ untuk pH

9. Nilai R^2 yang dihasilkan pada pH 5,7 dan 9 masing-masing adalah sebesar 0,999; 0,9868 dan 0,8025, dimana nilai R^2 yang mendekati angka 1 adalah penyerapan logam Cu terjadi pada pH 5. Persamaan pada plot antara log C_e dan $1/Qe^2$ pada masing-masing variasi suhu menghasilkan nilai H_A dan H_B . Nilai konstanta Harkins jura (H_A) akan menunjukkan kapasitas adsorpsi secara kualitatif, dimana semakin kecil nilai konstanta isoterm maka semakin kecil kapasitas adsorpsi. Nilai H_A pada pH 5, 7 dan 9 masing-masing yaitu sebesar 181,82; 93,46 dan 111,11. Kapasitas adsorpsi paling besar terjadi pada pH 5.

3.2 Kapasitas Jerap Serbuk Kulit Udang Terhadap Logam Cu dan Pengaruh Variabel Proses

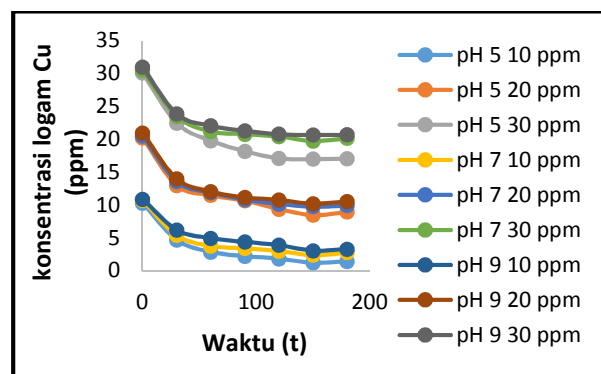
Adsorben yang telah dihasilkan dari limbah kulit udang diaktivasi menggunakan larutan HCl. Proses adsorpsi dengan memvariasikan pH dan konsentrasi logam Cu, hasil dari proses adsorpsi tersebut dapat dilihat pada Tabel 3.1 berikut ini.

pH	C_0 (ppm)	C_e (ppm)	%RE (%)
5	10	1,21	91,1
	20	8,50	58,7
	30	17,00	43,7
7	10	2,38	83,5
	20	9,79	53,8
	30	19,76	35,9
9	10	3,06	78,3
	20	10,22	53,7
	30	20,68	34,3

Dapat dilihat pada Tabel 3.1 bahwa adsorpsi optimum terjadi pada saat pH 5 atau bersifat asam dengan konsentrasi larutan Cu awal 10 ppm, hal tersebut disebabkan pada saat kondisi

asam, jumlah ion H^+ dalam larutan menjadi lebih banyak sehingga dapat memprotonasi ion OH^- yang berasal dari gugus aktif adsorben berupa gugus karboksil ($COOH$) menjadi H_2O . Pada kondisi basa proses adsorpsi masih dapat terjadi karena logam masih bisa terikat pada adsorben dengan ikatan lemah. Pada pH 9 terjadi penurunan kapasitas adsorpsi.

Pengaruh waktu kontak terhadap proses adsorpsi logam Cu menggunakan adsorben limbah kulit udang dapat dilihat dari Gambar 3.2 berikut ini:



Gambar 3.2 Pengaruh waktu kontak pada proses adsorpsi

3.3 Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi dengan menggunakan 4 model untuk menentukan model kinetika mana yang paling cocok dengan eror yang paling kecil (R^2 mendekati 1), yang paling baik untuk menjelaskan peristiwa adsorpsi yang terjadi. 4 model kinetika yang dipakai adalah model kinetika *pseudo first order*, *pseudo second order*, Elovich model, dan *intraparticle diffusion*. Mengikuti persamaan kinetika Elovich dengan nilai konstanta laju reaksi 0,631. Dengan nilai ini R^2 nya adalah 0,9914.

Difusi intrapartikel merupakan satu-satunya langkah penentu laju adsorpsi,

kemudia regresi dari Q_t terhadap $t^{1/2}$ harus linier dan melewati titik-titik aslinya. Bila tidak, maka hal ini menandakan bahwa difusi intrapartikel bukanlah satu-satunya penentu laju adsorpsi (Qiu dkk., 2005). Hasil Dari

Kinetika ditampilkan pada tabel 3.2 berikut ini:

Konsentrasi Logam Cu	pH	Pseudo First Orde		Pseudo Second Orde		Kinetika Elovich		Intraparticle Diffusion	
		R ²	K	R ²	K	R ²	β	R ²	K
10	5	0,9761	0,0264	0,9511	0,01	0,9889	0,562	0,9889	0,95
	7	0,9571	0,0265	0,9623	0,015	0,9914	0,631	0,969	0,86
	9	0,8847	0,0198	0,9743	0,019	0,9803	0,726	0,927	0,72
20	5	0,9295	0,2223	0,9592	0,008	0,9874	0,452	0,973	1,17
	7	0,9611	0,0275	0,9486	0,009	0,9802	0,457	0,985	1,16
	9	0,9633	0,0299	0,9437	0,009	0,9771	0,447	0,9867	1,20
30	5	0,9464	0,0222	0,9458	0,008	0,9777	0,424	0,9702	1,25
	7	0,9498	0,0297	0,9651	0,014	0,9836	0,458	0,9493	1,14
	9	0,9218	0,0294	0,9803	0,019	0,9818	0,471	0,9726	2,84

Dari Tabel 3.2 dapat diketahui nilai R² yang paling mendekati 1 adalah persamaan kinetika *elovich* pada konsentrasi logam Cu 10 ppm pH 7.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut : Pembuatan adsorben dari kulit udang dengan cara melakukan aktivasi menggunakan larutan HCl 0,5 M. Kapasitas adsorpsi terbesar terjadi pada pH adsorpsi 5 dan konsentrasi larutan awal 10 ppm dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 88,28%. Isoterm adsorpsi mengikuti persamaan isoterm *Harkins Jura* dengan nilai R² 0,999 dan kinetika proses adsorpsi mengikuti kinetika *Elovich* dengan konstanta laju adsorpsi 0,631.

Daftar Pustaka

Arshadi, M.J. Amiri, M. Sajjad. *Kinetic, equilibrium and thermodynamic*

investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. Water Resources and Industry, 6, (2014) 1- 17.

Hossain S, Urbi Z, Sule A, dkk. *Andrographis paniculata* (Burn.f.) wall ex nees: a review of ethnobotany, phytochemistry, and pharmacology. Hindawi Publishing Corporation. 2014. doi: 10.1155/2014/274905.

Ikrima, H., dan Al-Fitra, M. A., 2017, *Pemanfaatan Limbah Kulit Udang sebagai Adsorben pada Logam dengan Aktivator Asam*, Tugas Akhir, Program Studi Diploma III Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru.

No, H. K., Lee, S. H., Park, N. Y., dan Mayers, S. P., 2003, *Comparison of physicochemical binding, and antibacterial properties of chitosans prepared without and with deproteinization process*, *J. Agric. Food Chem.*, 51(26): 7659-7663.

Robert, G. A. F., 1992, *Chitin Chemistry*, The Mac Milan Press LTD, London.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B.C., Zhang, Q.J., Zhang, W.M. dan Zhang, Q.X., 2009. *Critical review in adsorption kinetic models*. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5): 716-724.