

MODEL KESETIMBANGAN PADA ADSORPSI ION KADMIUM (Cd^{2+}) MENGGUNAKAN HIDROKSIAPATIT DENGAN VARIASI KONSENTRASI Cd^{2+} DAN DOSIS ADSORBEN

Rahma Fifiyana¹⁾, Ahmad Fadli²⁾, Drastinawati²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia Laboratorium Material dan Korosi, Fakultas Teknik, Universitas Riau Kampus Binawidya JL. HR. Subrantas Km. 12,5 Pekanbaru 28293
Email: rahmafifiyana@gmail.com

ABSTRACT

Release of ion Cadmium (Cd^{2+}) onto water as result of industrial activities and its waste stream causes a negative impact for environment and human health. One of method that used for heavy metal removal is adsorption process. The purpose of this research was to adsorb ion Cd^{2+} by Hydroxyapatite (HAp) with initial concentration and adsorbent dosage variations then determine the appropriate using Langmuir, Freundlich and DKR isotherm models. In this research, the adsorption behavior of hydroxyapatite with respect to Cd^{2+} has been studied in order consider its application to purity metal finishing wastewater. Surface area of HAp obtained from the BET method was $6,68\text{ m}^2/\text{g}$. The batch adsorption method has been employed, using metal concentration in solution ranging from 20 to 40 mg/L. And dosage adsorbent ranging from 1 to 2 g/L. Cd^{2+} concentration in the solution was analyzed using AAS. The Langmuir, Freundlich and Dubinin- Kaganer- Radushkevich (DKR) isotherms applied in this study. The adsorption data follow the adsorption equilibrium described well by the DKR isotherm model with adsorption energy value (E) ranging from 8,45-11,18 kJ/mol. It was explained that ion exchange described as mechanism for adsorption of Cd^{2+} onto HAp.

Keywords: adsorption, cadmium (Cd), equilibrium model, hydroxyapatite

1. Pendahuluan

Air merupakan aspek kehidupan yang sangat vital bagi kehidupan manusia. Namun dengan perkembangan industri yang semakin pesat, terjadi pencemaran air. Salah satu logam berbahaya adalah kadmium (Cd) yang tersebar luas di lingkungan dari berbagai sumber alam dan antropogenik. Perairan yang mengandung kadmium akan mengalami bioakumulasi pada organisme air yang akan berdampak pula pada manusia. Bagi tubuh manusia, kadmium menyerang bagian paru-paru, tulang, jantung dan terutama ginjal (Gad, 2014).

Kandungan logam berat dapat dihilangkan dengan berbagai macam

metode diantaranya presipitasi, filtrasi, ekstraksi pelarut, teknik elektrokimia, *ion exchange* dan adsorpsi (Mobasherpour dkk, 2012). Metode adsorpsi merupakan metode yang sering digunakan karena harganya relatif murah, ramah lingkungan, dan sederhana untuk dilakukan. (Mourabet dkk, 2012).

Adsorben yang telah mendapatkan perhatian besar dan telah diakui sebagai penjerap yang baik adalah Hidroksiapatit (HAp) karena mampu memenuhi syarat sebagai adsorben (Kongsri dkk, 2013). HAp dengan rumus kimia $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ merupakan bahan ideal untuk menjerap kontaminan dalam jangka panjang karena memiliki kapasitas

penjerapan yang tinggi untuk aktinida dan logam berat, kelarutan air yang rendah, stabilitas tinggi pada saat kondisi reduksi dan oksidasi, ketersediaan, dan biaya rendah (Ghahremani dkk, 2012).

Penelitian ini meninjau model isoterm kesetimbangan pada adsorpsi ion Cd^{2+} menggunakan HAp dari kulit kerang darah yang disintesis oleh Muhara (2014) mengikuti kesetimbangan Langmuir, Freundlich atau model DKR (Dubinin-Kaganer-Radushkevich).

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan penjerapan ion kadmium (Cd^{2+}) oleh HAp sebagai adsorben dengan memvariasikan konsentrasi Cd^{2+} mula-mula dan dosis adsorben dan menentukan model kesetimbangan isotherm adsorpsi yang sesuai pada penjerapan Cd^{2+} oleh HAp dengan pendekatan menggunakan persamaan Langmuir, Freundlich dan DKR.

2. Metode penelitian

Seluruh proses pada penelitian ini dilakukan secara *batch* dengan terlebih dahulu ditentukan waktu kesetimbangan pada suhu lingkungan ($\pm 30^\circ C$) dan volume 0,5 L. Pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 300 rpm. Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan pada 20 mg/L larutan Cd^{2+} dalam *beaker glass* 1000 mL dan 1 g/L dosis HAp sebagai adsorben. Proses adsorpsi dilakukan pada konsentrasi Cd^{2+} mula-mula 20-40 mg/L dan dosis adsorben 1-2 g/L. Sampel yang diambil disentrifugasi dan disaring menggunakan kertas saring Whatman. Konsentrasi mula-mula dan konsentrasi setelah proses adsorpsi dianalisa dengan menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*).

3. Hasil dan pembahasan

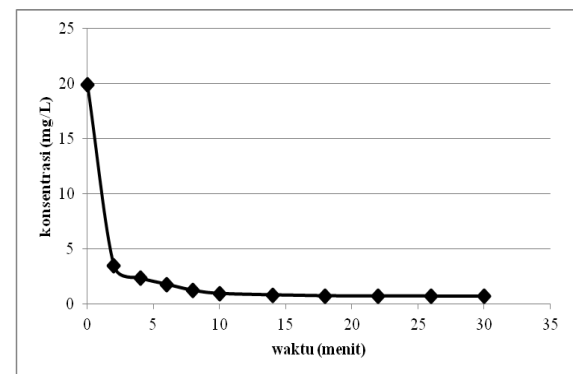
3.1 Karakteristik Hidroksiapatit (HAp yang digunakan)

Luas permukaan yang besar akan menjadi suatu hal yang menguntungkan suatu proses adsorpsi (Cui dkk, 2014).

Luas permukaan HAp yang digunakan sebagai adsorben diukur menggunakan BET (*Quantachrome Instruments version 11.0*) disajikan pada lampiran B. Luas permukaan adsorben untuk proses penjerapan ion Cd^{2+} dari analisa ini menunjukkan angka 6,68 m^2/g .

3.2 Pengujian Waktu Kesetimbangan

Selama proses adsorpsi, kecepatan transfer masa dari adsorbat menuju fasa solid adsorben dipengaruhi oleh waktu kontak (Ajifack dkk, 2014). Data hasil analisa di plot berdasarkan waktu adsorpsi pada gambar 1 menunjukkan bahwa proses adsorpsi memiliki dua tahap. Pada tahap awal waktu kontak memperlihatkan penurunan konsentrasi yang sangat cepat. Tahap selanjutnya memperlihatkan laju transfer masa yang lambat.



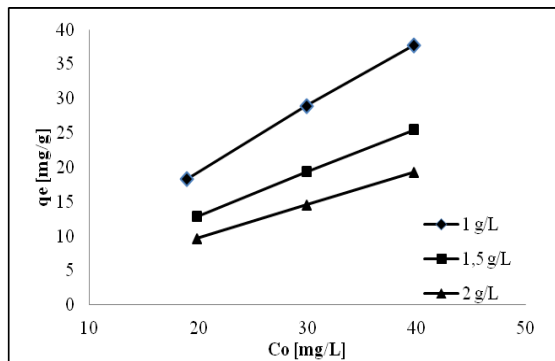
Gambar 1. Pengujian Waktu Kesetimbangan Adsorpsi Cd^{2+} oleh HAp

Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai konsentrasi dari menit ke-22 hingga menit ke-30 tidak berubah lagi. Maka ditetapkan bahwa waktu setimbang untuk adsorpsi Cd^{2+} oleh HAp untuk tinjauan model kesetimbangan isotherm yang sesuai adalah 30 menit.

3.3 Pengaruh Konsentrasi Cd^{2+} Mula-mula

Pengaruh konsentrasi mula-mula ion Cd^{2+} terhadap proses adsorpsi ditunjukkan pada gambar 2. Dalam studi pengaruh konsentrasi mula-mula ion Cd^{2+} (C_0) terhadap kapasitas penjerapan (q_e),

dilakukan tinjauan pada dosis adsorben 1 g/L, 1,5 g/L dan 2 g/L.



Gambar 2. Pengaruh Konsentrasi Cd^{2+} Mula-mula (C_o) Terhadap Kapasitas Penjerapan (q_e)

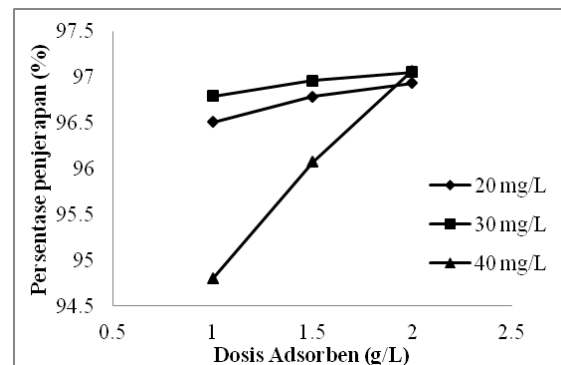
Sebagaimana yang ditunjukkan oleh Gambar 2, dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi mula-mula ion Cd^{2+} , semakin besar pula kapasitas penjerapan. Ketika terjadi peningkatan konsentrasi mula-mula ion Cd^{2+} ~20 sampai ~40 mg/L, kapasitas penjerapan turut meningkat dari 18,26 hingga 37,73 mg/g, 12,80 hingga 25,49 mg/g dan 9,62 hingga 19,31 mg/g pada dosis adsorben 1 g/L, 1,5 g/L dan 2 g/L.

3.4 Pengaruh Dosis HAP Sebagai Adsorben

Pengaruh dosis HAP untuk berbagai konsentrasi ion Cd^{2+} pada proses penjerapan penelitian ini ditunjukkan pada gambar 4.3. Persentase penjerapan (%) ion Cd^{2+} diplotkan sebagai fungsi dari dosis adsorben. Ion Cd^{2+} terjerap sebesar 96,51-96,93 % pada konsentrasi ~20 mg/L, 96,79-97,06% pada konsentrasi ~30 mg/L, dan 94,81 hingga 97,07% pada konsentrasi ~40 mg/L.

Sehingga dapat ditarik pernyataan bahwa seiring meningkatnya dosis adsorben persentase penjerapan(%) mengalami peningkatan yang cukup signifikan. Peningkatan persentase penjerapan oleh meningkatnya dosis adsorben pada proses adsorpsi dapat dikaitkan dengan ketersediaan luas

permukaan dan situs adsorpsi yang lebih baik (Srivastava, 2006).



Gambar 3. Pengaruh Dosis Adsorben (gr/L) Terhadap Persentase Penjerapan (%)

3.5 Pengujian Model Isoterm Adsorpsi Ion Cd^{2+} oleh HAP

Analisa data kesetimbangan merupakan hal yang penting untuk mengembangkan persamaan yang sesuai sehingga dapat merepresentasikan hasil proses adsorpsi yang terjadi (Aksu, 2002).

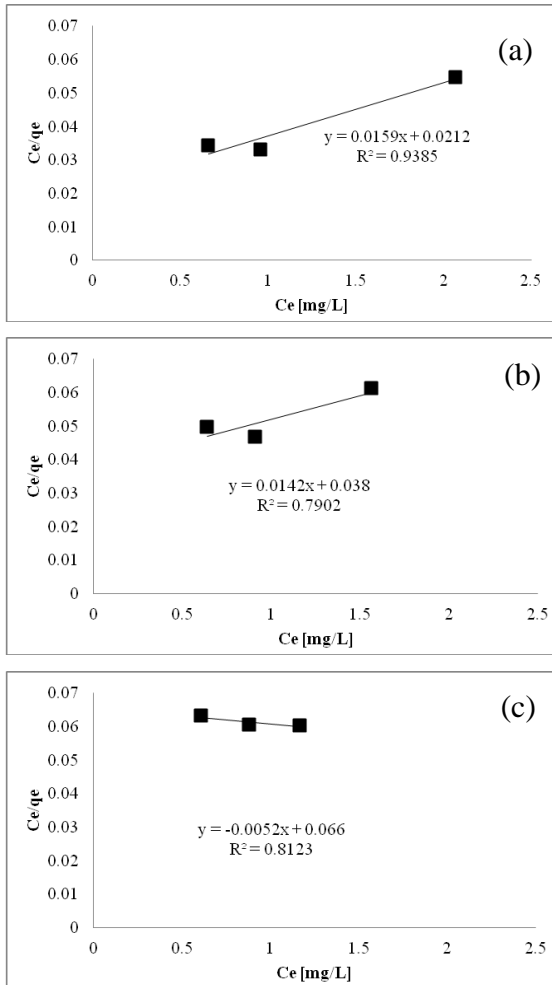
Model isoterm kesetimbangan Langmuir mengindikasikan bahwa ikatan kimia lebih mendominasi suatu proses adsorpsi. Persamaan Langmuir dinyatakan pada persamaan berikut:

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

Langmuir merepresentasikan adsorben HAP merupakan adsorben yang memiliki energi penyerapan yang homogen, sehingga besar afinitas molekul terjerap bernilai sama untuk setiap lokasi. Selain itu tidak terjadi *multilayer* pada adsorpsi yang sesuai dengan model kesetimbangan Langmuir.

Gambar 4 menunjukkan linearisasi data penelitian terhadap model kestimbangan isoterm adsorpsi Langmuir. Nilai k_L akan diperoleh dari nilai *slope* dan nilai q_m akan diperoleh dari nilai *intercept*.

Model Freundlich menjelaskan heterogenitas permukaan dan distribusi eksponensial dari sisi aktif dan energinya (Ghahremani dkk, 2012).



Gambar 4. Linierisasi Data Adsorpsi pada Model Kesetimbangan Langmuir (a) Dosis Adsorben 1 g/L (b) Dosis Adsorben 1,5 g/L (c) Dosis Adsorben 2 g/L

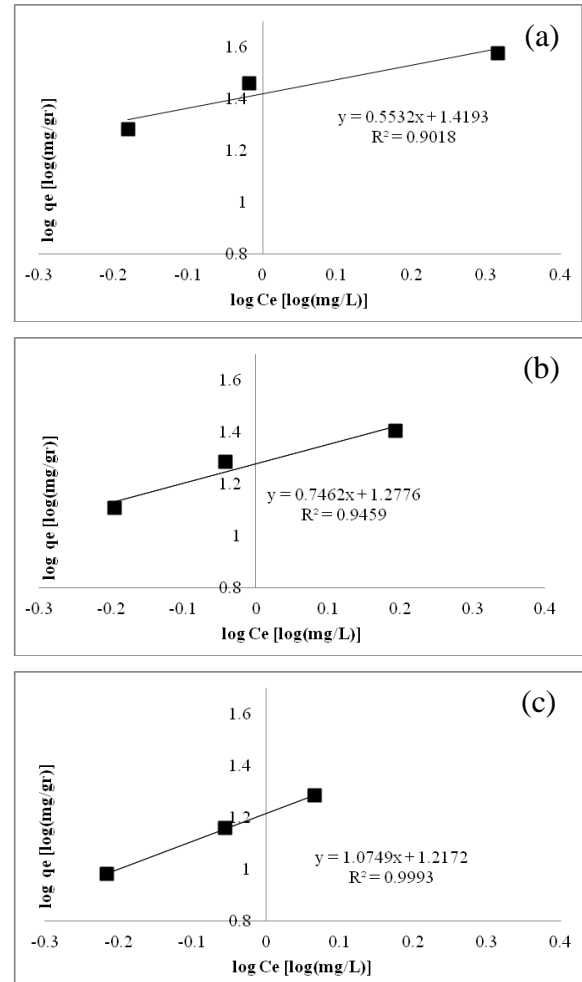
Gambar 5 menunjukkan linearisasi data penelitian terhadap model Freundlich berdasarkan persamaan berikut;

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

Plot $\log q_e$ dengan $\log C_e$, menghasilkan nilai K_F dan $1/n$. K_F menunjukkan kapasitas maksimum adsorpsi. Persamaan DKR telah digunakan untuk menjelaskan penjerapan ion logam oleh lempung (*clays*). Linierisasi data eksperimen dengan persamaan DKR yaitu;

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

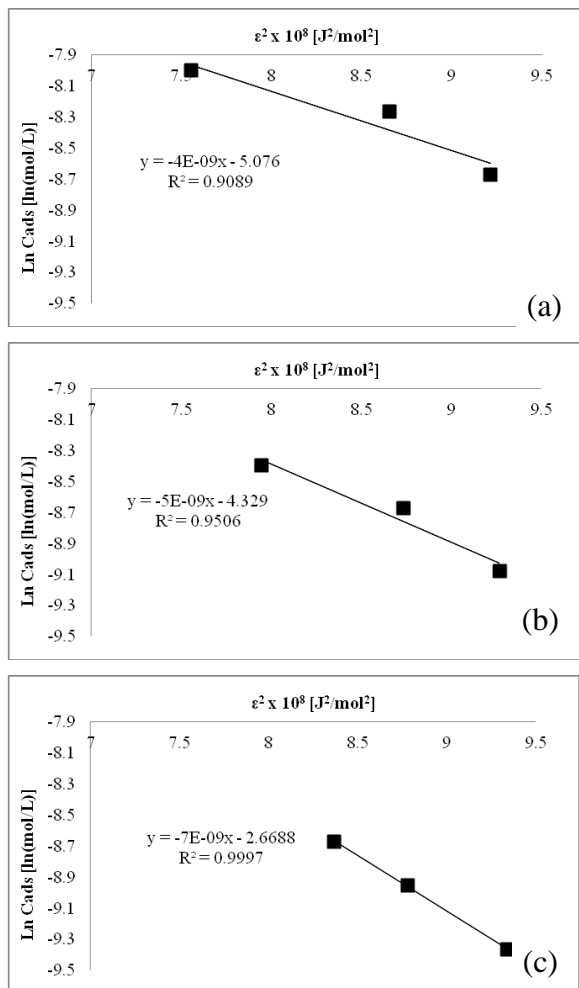
Grafik hasil plot $\ln C_{ads}$ dengan ε^2 disajikan pada Gambar 6. Tabel 2 merupakan data hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan DKR.



Gambar 5. Linierisasi Data Adsorpsi pada Model Kesetimbangan Freundlich (a) Dosis Adsorben 1 g/L (b) Dosis Adsorben 1,5 g/L (c) Dosis Adsorben 2 g/L

Nilai *correlation factor* (R^2) menunjukkan kesesuaian data eksperimen dengan persamaan. R^2 yang paling mendekati nilai 1 merupakan persamaan model kesetimbangan yang sesuai dengan proses adsorpsi yang diteliti.

Pada penelitian ini, persamaan model kesetimbangan yang paling sesuai adalah model DKR. Parameter pada persamaan DKR menunjukkan terjadi mekanisme *ion-exchange*.



Gambar 6. Linierisasi Data Adsorpsi pada Model Kesetimbangan DKR (a) Dosis Adsorben 1 g/L (b) Dosis Adsorben 1,5 g/L (c) Dosis Adsorben 2 g/L

Tabel 2. Parameter Karakteristik dan Data Koefisien Eksperimen Berdasarkan Persamaan DKR

Dosis Adsorben (g/L)	DKR		
	X _m (mg/g)	R ²	E (kJ/mol)
1,0	702	0,9089	11,18
1,5	1.482	0,9506	10,00
2,0	7.794	0,9997	8,45

Energi adsorpsi (E) yang diperoleh masuk kedalam klasifikasi *ion exchange* karena masuk kedalam rentang nilai E 8-16 kJ/mol.

Kapasitas penjerapan maksimum dengan menggunakan model kesetimbangan isotherm adsorpsi DKR (X_m)

pada penjerapan ion Cd²⁺ oleh HAp adalah sebesar 702-7.794 mg/g.

4. Kesimpulan

Pada penelitian adsorpsi ion Cd²⁺ dengan HAp dari kulit kerang darah sebagai adsorben, maka dapat diambil kesimpulan bahwa semakin tinggi konsentrasi ion Cd²⁺ mula-mula (C_o) sebagai adsorbat, maka semakin tinggi pula kapasitas penjerapan (q_e). Semakin tinggi dosis adsorben, maka semakin tinggi pula persentase penjerapan (%).

Model isotherm DKR memiliki kesesuaian yang terbaik dibandingkan dengan model isotherm Freundlich dan Langmuir. Persamaan model isotherm DKR menghasilkan nilai energi adsorpsi (E) sebesar 8,45-11,18 kJ/mol yang merepresentasikan bahwa mekanisme yang mendominasi pada penjerapan Cd²⁺ oleh HAp adalah *ion exchange*.

Daftar pustaka

- Ajifack, D. L., Ghogomu, J.N., Noufame, T. D., Ndi, J.N, & Ketcha, J.M., 2014, Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma Cacao, *British Journal of Applied Science and Technology*, 4 (36), pp. 5021-5044.
- Aksu, Z., 2002, Determination of the Equilibrium Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochem*, 38, pp. 89-99.
- 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 Pb²⁺ Adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, 197, pp. 40-47.
- El-Sherif, I. Y., & Fathy, N. A., 2013, *Modification of Adsorptive Properties of Bagasse Fly Ash for*

- Uptaking Cadmium from Aqueous Solution*, Environmental Research, Engineering and Management, 2 (64), pp. 19-28.
- Gad, S.C., 2014, Cadmium, di dalam Wexler, P., *Encyclopedia of Toxicology*, Edisi ke 3, Elsevier, New Jersey, pp. 613-616.
- Ghahremani, D., Mobasherpour I., Salahi, E., Ebrahimi M., Manafi S., & Keramatpour L., 2012, Potential of Nano Crystalline Calcium Hydroxyapatite for Tin (II) Removal from Aqueous Solutions: Equilibria and Kinetic Processes. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Kongsri, S., Janpradit K., Buapa., Techawongstien S., & Chanthai S., 2013, Nanocrystalline Hydroxyapatite from Fish Scale Waste: Preparation Characterization and Application for Selenium Adsorption In Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 215-216, pp. 522-532.
- Mourabet, M., El-Rhilassi, A., El-Boujaady, H., Ziatni, M. B., El-Hamri, R., & Taitai, A., 2012, Removal of Fluoride from Aqueous Solution By Adsorption On Apatite Tricalcium Phosphate Using Box – Behnken Design And Desirability Function, *Applied Surface Science*, 258, pp. 4402-4410.
- Muhara, I., 2014, Sintesis Hidroksiapatit dari Kulit Kerang Darah dengan Metode Hidrotermal Suhu Rendah, *Skripsi*, Universitas Riau.
- Srivastava, V. C., Mall, I.D., & Mishra, I.M., 2006, Characterization of Mesoporous Rice Husk Ash (RHA) and Adsorption Kinetics of Metal Ions From Aqueous Aolution Onto RHA, *Journal of Hazardous Materials*, B314, pp. 257-267.