

Kajian Model Interaksi pada Adsorpsi Logam Berat Kadmium (Cd^{2+}) dengan Menggunakan Adsorben dari Pasir Hitam

Study of Heavy Metals Cadmium Adsorption Capacity (Cd^{2+}) by Using Adsorbents of Black Sand

Bode Haryanto, Warren K Sinaga, Febri T Saragih

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara,

Jalan Almamater, Medan, 20155, Indonesia

*Email: warrenkristoper10@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis kemampuan adsorpsi pasir hitam dalam menyerap ion logam kadmium (Cd^{2+}) dengan konsentrasi 70 ppm pada larutan dengan pH 4,5. Pasir hitam yang digunakan berukuran 40 mesh. Penelitian ini dilakukan dengan *system batch adsorption* secara alami/natural dan pemodelan kinetika adsorpsi. Kinetika adsorpsi mencapai kesetimbangan pada waktu $t = 120$ menit dengan persentase konsentrasi Cd^{2+} yang teradsorpsi sebesar 18,5%. Pada pemodelan kinetika adsorpsi diperoleh koefisien korelasi yang hampir sama antara persamaan orde satu dan orde dua yaitu sebesar 0,98 dan 0,99. Hasilnya, diindikasikan bahwa tipe interaksi ion Cd^{2+} pada permukaan pasir hitam terjadi secara kimia dan fisika. Pemodelan kinetika adsorpsi secara difusi internal dan difusi eksternal diperoleh koefisien korelasi sebesar 0,85 dan 0,71. Dari data ini dapat diketahui bahwa pada penelitian ini pemodelan kinetiknya adalah trend difusi internal yang menunjukkan pada adsorben terdapat inter partikel area permukaan pasir yang mengalami difusi internal antar partikel pori.

Kata kunci: adsorpsi, pasir hitam, ion kadmium Cd^{2+} , kapasitas adsorpsi

Abstract

This study aimed to analyze the adsorption ability of black sand in the metal ions adsorb cadmium (Cd^{2+}) with a concentration of 70 ppm to a solution with a pH of 4,5. The black sand is used is 40 mesh. This research was conducted by batch adsorption system naturally and adsorption kinetics modeling. Kinetics of adsorption reached equilibrium at time $t = 120$ minutes with the percentage concentration of adsorbed Cd^{2+} 18,5%. In the adsorption kinetics modeling correlation coefficient is almost the same between the equations of first order and second order in the amount of 0.98 and 0.99. The result indicated that the type of interaction Cd^{2+} ions on the surface of black sands occur in chemistry and physics. The adsorption kinetics of diffusion modeling of internal and external diffusion of the correlation coefficient of 0,85 and 0,71. From this data it can be seen that in this study is modeling kinetic internal diffusion trend that shows adsorbent particles are inter sand surface area that experienced internal inter-particle pore diffusion.

Keywords: adsorption, black sand, cadmium ions Cd^{2+} , adsorption capacity

Pendahuluan

Kegiatan manusia dalam produksi dari berbagai industri, pertambangan, pertanian, transportasi dan lain-lain, dapat melepaskan logam berat dalam jumlah besar ke biosfer. Sumber utama polusi logam adalah pembakaran bahan bakar minyak, peleburan bijih logam, penggunaan pupuk dan pestisida, dan lain-lain [12]. Logam berat merupakan konstituen alami dari kerak bumi dan kontaminan lingkungan yang berkelanjutan karena tidak dapat rusak atau

dihancurkan. Sebagian kecil dapat memasuki sistem tubuh melalui makanan, udara dan air dan menumpuk dalam tubuh makhluk hidup selama hidupnya [11]. Logam berat juga mengkontaminasi tanah yang menjadi perhatian utama karena pada konsentrasi yang tinggi logam berat dapat membahayakan kehidupan manusia dan lingkungan [19]. Pencemaran akibat kandungan logam berat dalam air limbah industri menimbulkan masalah lingkungan yang serius karena bersifat beracun dan tidak dapat terurai

[15].

Pencemaran logam berat tersebut terjadi pada sistem perairan dan tanah. Salah satu cara terbaik untuk membantu mengatasi pencemaran ini adalah dengan pemurnian air [17]. Dibandingkan dengan beberapa proses pemurnian air dari logam berat, proses adsorpsi lebih efisien dan lebih murah dibandingkan teknologi penjerapan logam berat lainnya [9] seperti: koagulasi dan presipitasi kimia, elektroflotasi [7, 9], pertukaran ion, dan pemisahan membran [16].

Teori

Berbagai peneliti telah melakukan studi terhadap logam berat untuk mengurangi dampak negatif pencemaran logam berat terhadap kehidupan [7,11]. Survei literatur mengungkapkan bahwa beberapa jenis bahan alam telah digunakan sebagai bahan adsorpsi dalam beberapa tahun terakhir yang memiliki banyak aplikasi industri dan lingkungan [8]. Sejumlah teknik yang tersedia untuk memurnikan air menggunakan bahan alam telah menarik perhatian karena efektivitas dan sifat ramah lingkungan. Karena mempunyai kemampuan yang berbeda-beda dalam mengadsorpsi logam berat serta memiliki keuntungan ditinjau dari kelimpahannya di alam, pasir hitam memiliki potensi yang baik untuk digunakan sebagai adsorben [6].

Untuk mengukur kapasitas adsorpsi, dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan berikut ini:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots\dots\dots(2)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

[2-4]

keterangan:

- q_e = massa logam teradsorpsi pada kesetimbangan (mg/g)
- q_t = massa logam teradsorpsi pada waktu t (mg/g)
- R% = Persentasi logam teradsorpsi (%)
- C₀ = konsentrasi logam awal (mg/L)
- C_t = konsentrasi pada waktu t (mg/L)
- C_e = konsentrasi kesetimbangan (mg/L)
- V = volume larutan (L)
- m_{ads} = massa adsorben (g)

Kinetika adsorpsi digunakan untuk mengetahui laju adsorpsi yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat dan dipengaruhi oleh waktu. Waktu kontak yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi dijadikan sebagai ukutan laju adsorpsi [13]. Untuk menyelidiki proses adsorpsi logam berat, model

kinetik yang berbeda digunakan untuk menggambarkan tingkat penyerapan adsorbat pada adsorben [18]. Pada berbagai penelitian, data kinetika adsorpsi diperoleh secara empiris dengan menggunakan model persamaan orde satu dan persamaan orde [9, 18, 20].

Persamaan pseudo orde satu (pers. 4) dan pseudo orde dua (pers. 5) masing-masing dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{(q_e)t} + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2q_e^2} \dots\dots\dots(5)$$

[8]

Pemodelan difusi internal dan difusi eksternal dapat digunakan untuk mengevaluasi kemampuan adsorpsi logam berat cadmium (Cd²⁺) pada jenis adsorben pasir hitam. Persamaan 6 adalah model kinetika difusi internal dan persamaan 7 adalah model kinetika difusi eksternal [3, 4, 20].

$$q_t = k_d t^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

$$\ln C_t / C_0 = -k_f (A/V)t \dots\dots\dots(7)$$

Penggunaan persamaan ini bertujuan untuk mempelajari kinetika adsorpsi/laju rata-rata dan menentukan pemodelan yang sesuai untuk data eksperimen berdasarkan koefisien korelasi (R²) yang diperoleh dengan cara memplot data eksperimen dengan persamaan orde satu dan persamaan orde dua. Selain itu, pemodelan ini dapat juga digunakan untuk mengidentifikasi apakah selama proses adsorpsi terjadi reaksi kimia atau tidak pada adsorben [11, 14, 18].

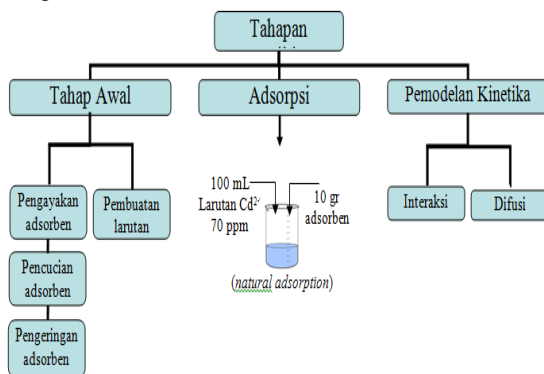
Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi pasir hitam pada larutan Cd²⁺. Kapasitas adsorpsi terhadap waktu kontak digunakan untuk menentukan model kinetika adsorpsi oleh pasir hitam untuk menentukan apakah adsorpsi terjadi secara kimia atau fisika dan menentukan model difusi yang terjadi pada adsorben. Penelitian ini akan berguna dalam mengurangi dampak pencemaran logam berat pada badan air dan menambah nilai ekonomis pasir hitam.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah pasir hitam sebagai adsorben, diperoleh dari Kecamatan Namorambe, Kabupaten Deli Serdang, Provinsi Sumatera Utara, Indonesia, Kadmium dari Merck KgaA, Darmstadt, Germany sebagai sumber kadmium (Cd²⁺), asam klorida (HCl) dari Mallinckrodt Baker, Inc, Paris dan natrium hidroksida (NaOH) dari Merck KgaA, Darmstadt, Germany sebagai pengatur pH, air (H₂O) sebagai pelarut dari alat aquadestilator (W41 Water Still Favorit), Indonesia. Sedangkan

peralatan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) (AA-7000 Series, Shimadzu Corporation, Japan) yang berfungsi untuk mengukur konsentrasi ion logam (Cd^{2+}).

Larutan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M disediakan untuk mengontrol larutan pelarut logam logam Cd^{2+} dengan konsentrasi 70 ppm pada kondisi keasaman (pH) 4,5. Pelarut Pasir hitam diayak dengan ayakan berukuran 40 mesh. Kemudian pasir hitam dicuci dengan air deionisasi sampai pH air pencuci konstan. Kemudian pasir hitam dikeringkan dalam oven (Memmert UN 55, Indonesia) pada $60^{\circ}C$ sampai berat konstan.

Pada penelitian ini, gambar 1 menunjukkan proses adsorpsi logam berat dengan proses *batch* tanpa pengadukan (*natural adsorption*). Larutan logam Cd^{2+} dengan konsentrasi 70 ppm sebanyak 100 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian, sebanyak 10 g pasir hitam ditambahkan ke dalam beakerglass. Untuk mengamati kapasitas adsorpsi terhadap pertambahan waktu, dilakukan pengambilan sampel setiap 10 menit sebanyak 2 mL untuk keperluan analisis. Konsentrasi sampel diukur dengan alat analisis AAS.

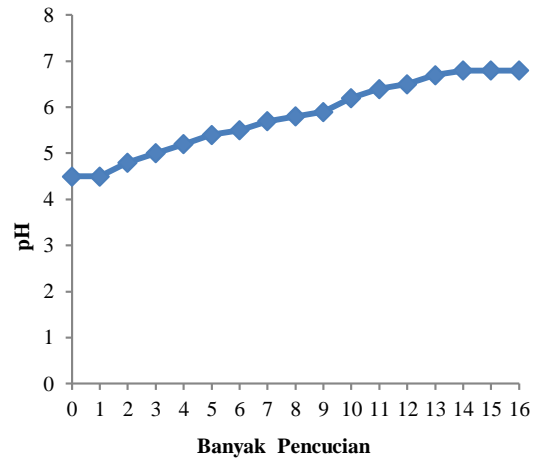


Gambar 1. Tahapan Penelitian

Hasil dan Pembahasan

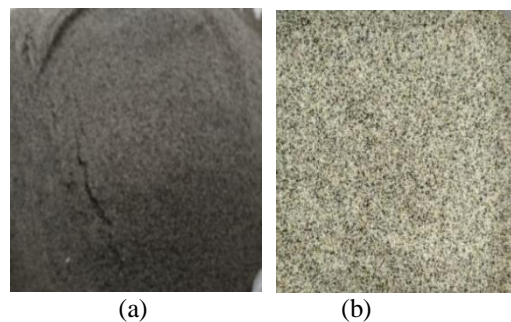
Perlakuan Awal pada Adsorben Pasir Hitam

Perlakuan awal yang dilakukan pada Adsorben yaitu proses pencucian dan pengeringan. Proses pencucian ditunjukkan pada gambar 2. Proses ini dilakukan dengan cara mencuci bahan adsorben dengan *aquadest* berulang kali sampai pH *aquadest* setelah pencucian konstan.



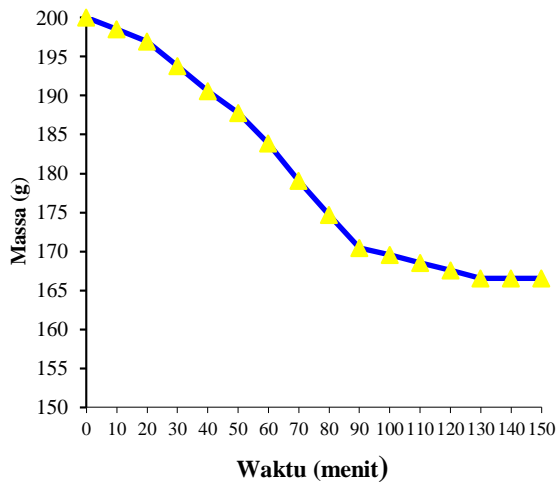
Gambar 2. Proses Pencucian Adsorben Pasir Hitam

Dari proses pencucian diperoleh bahwa untuk dapat menghilangkan kandungan zat-zat pengotor yang ada pada pasir hitam dibutuhkan 16 kali pencucian. pH pencucian konstan pada pencucian ke-14, 15 dan 16 yaitu pada pH 6,8. Menurut Aji dan Kurniawan (2012), proses pencucian yang dilakukan pada pasir hitam bertujuan untuk untuk mendapatkan kondisi pH konstan yang sama pada tiap ukuran pasir hitam dan juga untuk menghilangkan zat-zat pengotor yang masih melekat pada pasir seperti debu, tanah, dan zat-zat organik maupun anorganik lainnya [5]. Gambar 3 menunjukkan pasir hitam pada kondisi sebelum dan sesudah pencucian. Kondisi pasir hitam setelah pencucian terlihat lebih bersih tanpa adanya zat-zat pengotor.



Gambar 3. (a) sebelum pencucian dan (b) sesudah pencucian

Setelah dilakukan pencucian, kemudian dilakukan proses pengeringan di oven pada suhu $60^{\circ}C$. Pengeringan dilakukan hingga diperoleh berat pasir hitam konstan sehingga diperoleh keseragaman massa adsorben.

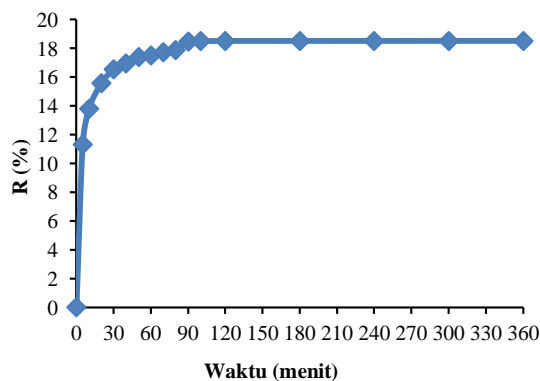


Gambar 4. Grafik Pengeringan Adsorben Pasir Hitam

Data hasil pengeringan dapat dilihat pada Gambar 4. Adsorben pasir hitam membutuhkan waktu pengeringan selama 150 menit. Massa adsorben konstan pada saat waktu pengeringan 130, 140 dan 150 menit. Menurut Maulina., Rosarrah., Djaeni (2013) proses pengeringan merupakan proses penurunan kadar air dalam bahan sampai pada tingkat kadar air tertentu [1].

Pengaruh Waktu Kontak dan Kinetika Adsorpsi

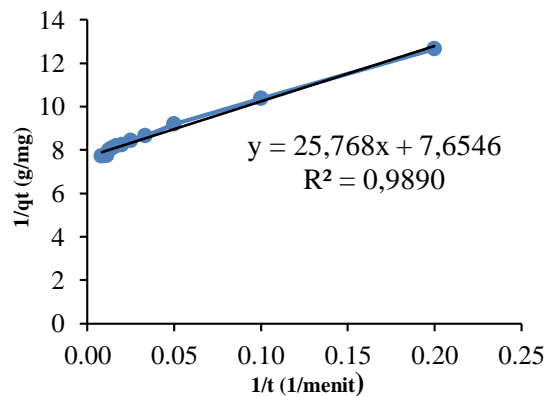
Waktu adsorpsi adalah salah satu parameter proses terjadinya adsorpsi karena waktu merupakan faktor yang dapat merefleksikan kinetika suatu adsorben dalam berinteraksi dengan adsorbat. Waktu juga dapat dijadikan sebagai indikator untuk menentukan tingkat keefisienan penggunaan adsorben. Proses adsorpsi ini telah dihitung dengan persamaan (2) dan (3). Hasil dari pengukuran waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi diberikan pada gambar 5.



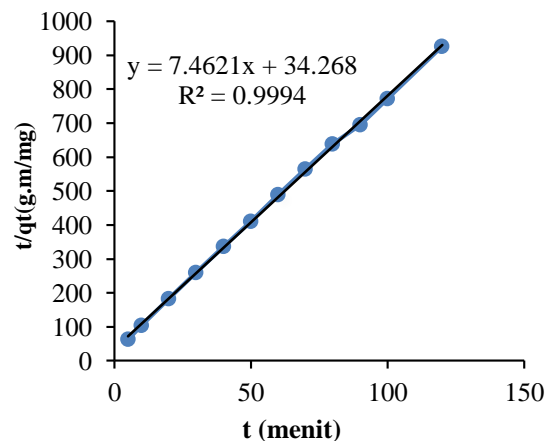
Gambar 5. Pengaruh Waktu Kontak pada Penyerapan Ion Logam Cd²⁺ dalam Larutan oleh Adsorben Pasir Hitam

Gambar 5 menunjukkan bahwa Cd²⁺ yang teradsorpsi semakin besar dengan bertambahnya waktu kontak. Hal ini disebabkan semakin lama waktu interaksi adsorben dengan adsorbat menyebabkan peningkatan kemampuan adsorpsi Cd²⁺. Menurut teori Arshadi., Amiri., Mousavi (2014) [14], bahwa untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi maka diperlukan waktu kontak yang cukup antara adsorbat dengan adsorben. Dapat dilihat konsentrasi Cd²⁺ yang teradsorpsi terus meningkat dan mencapai titik optimum pada menit ke-120 dengan konsentrasi Cd²⁺ yang teradsorpsi sebesar 18,5%.

Kinetika adsorpsi digunakan untuk mengetahui laju adsorpsi yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat dan dipengaruhi oleh waktu. Waktu kontak yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi dijadikan sebagai ukuran laju adsorpsi. Pada penelitian ini pengujian laju adsorpsi dilakukan dengan menduga orde reaksinya. Data kinetika adsorpsi diperoleh secara empiris dengan menggunakan model pseudo orde satu dan pseudo orde dua. Persamaan pseudo orde satu menggunakan persamaan (4) dan orde dua dari dari persamaan (5).



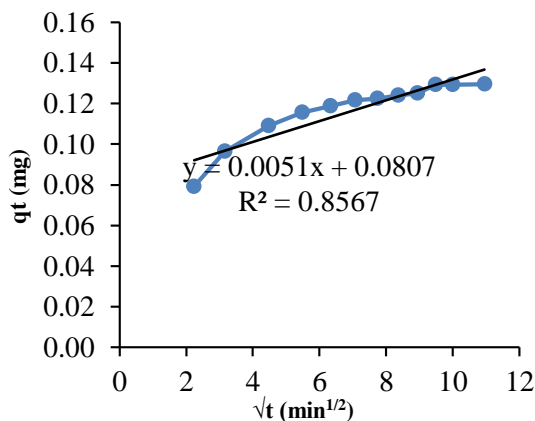
Gambar 6. Grafik Kinetika Adsorpsi Pseudo Orde 1



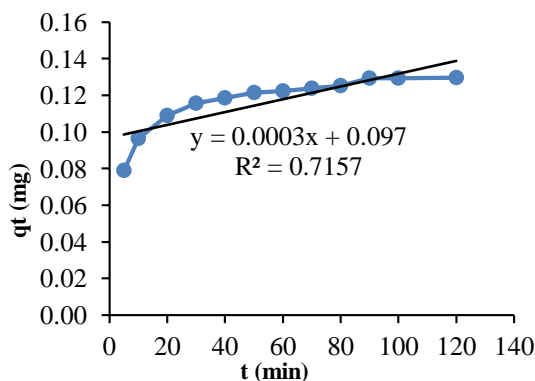
Gambar 7. Grafik Kinetika Adsorpsi Orde 2

Dari hasil perhitungan teoritis, persamaan orde satu dan orde dua memiliki nilai koefisien korelasi (R^2) yang hampir sama. Perbandingan nilai koefisien korelasi (R^2) dapat digunakan untuk menentukan pemodelan yang sesuai dengan proses adsorpsi. Persamaan orde satu memiliki nilai R^2 sebesar 0,98 dan persamaan orde dua memiliki nilai R^2 sebesar 0,99. Dari data yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa proses adsorpsi yang berlangsung pada penelitian ini melibatkan interaksi secara kimia (*chemisorption*) dan interaksi secara fisika (penyerapan fisika) antara adsorben dan adsorbat pada permukaan terjadi bersamaan [2].

Pemodelan difusi internal dan difusi eksternal dapat digunakan untuk mengevaluasi kemampuan adsorpsi logam berat kadmium (Cd^{2+}) pada jenis adsorben pasir hitam. Dalam penelitian ini, pemodelan difusi diperoleh secara empiris dengan menggunakan model kinetika difusi internal dan model kinetika difusi eksternal. Model kinetika difusi internal



Gambar 8. Pemodelan Kinetika Difusi Internal



Gambar 9. Pemodelan Kinetika Difusi Eksternal

Dari gambar 8 dan 9 menunjukkan pemodelan kinetika difusi internal memiliki nilai $R^2 = 0,85$ dan difusi eksternal memiliki nilai R^2

= 0,71. Nilai koefisien korelasi (R^2) difusi internal lebih tinggi dibandingkan dengan nilai koefisien korelasi (R^2) difusi eksternal. Dari data ini dapat diketahui bahwa pada penelitian ini pemodelan kinetiknya adalah trend difusi internal. Hal ini menunjukkan bahwa pada adsorben terdapat inter partikel area permukaan pasir yang mengalami difusi internal antar partikel pori.

Kesimpulan

Kinetika adsorpsi mencapai kesetimbangan pada waktu $t = 120$ menit dengan persentase konsentrasi Cd^{2+} yang teradsorpsi sebesar 18,5%. Pada pemodelan kinetika adsorpsi diperoleh koefisien korelasi yang hampir sama antara persamaan orde satu dan orde dua yaitu sebesar 0,98 dan 0,99. Hasilnya, diindikasikan bahwa tipe interaksi ion Cd^{2+} pada permukaan pasir hitam terjadi secara kimia dan fisika. Pemodelan kinetika adsorpsi juga menunjukkan trend difusi internal yang menunjukkan pada adsorben terdapat inter partikel area permukaan pasir yang mengalami difusi internal antar partikel pori.

Daftar pustaka

- [1] A.C Maulina, A. Rosarrah dan M. Djaeni. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, 2(4), (2012) 84-92.
- [2] B. Haryanto, S.M. Z, C.H. Chang, A.T. Kuo dan W.B. Singh. Interaction models on sand surface of natural adsorbent with adsorbate Cd^{+2} metal ions in solution with batch operation. *10th International Conference Numerical Analysis in Engineering* 308, (2018) 1-10.
- [3] B. Haryanto, R. Tambun, H. Haloho, F. Panjaitan dan S. Sitorus. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12, (2017) 5263-5270.
- [4] B. Haryanto, W.B. Singh, E.S. Barus, A. Ridho and M.R. Rawa. *Journal of Physics: Conference Series* 801, (2016) 1-7.
- [5] B.K. Aji, F. Kurniawan. *Jurnal Sains POMITS* 1 (2012) 1-6.
- [6] D.S. Pambudi, A.T. Prasetya dan W. Sumarni. Adsorpsi Ion Cu (II) Menggunakan Pasir Laut Teraktivasi H_2SO_4 Dan Tersalut Fe_2O_3 . *Jurnal MIPA Unnes* 37(1), (2014).
- [7] D. Mota, D. Oliveira, Izabel., D. Castro, J. Adilson, R.D.G. Casqueira, D.O. Junior, A. Gomes. Study of electroflotation method for threatment of wastewater. *Journal of Materials Research and Technologi* 4, (2014) 109-113.
- [8] D.S. Thambavani dan B. Kavitha. Removal of Chromium (VI) Ions by Adsorption

- Using Riverbed Sand from Tamilnadu- A Kinetic Study. *International Journal of Research*, 1(4), (2014) 718-742.
- [9] H. Liu, C. Wang, J. Liu, W. Baolin dan H. Sun. Competitive adsorption of Cd(II), Zn(II), and Ni(II) from their binari and ternary acidic systems using tourmaline. *Journal of Environmental Management*, 128, (2013) 727-734.
- [10] I.G. Abid, M.T. Ayadi. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemical* 8, (2011) 25-31.
- [11] J.O. Duruibe, M.O.C. Ogwuegbu dan J.N. Ekwurugwu. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects. *International Journal of Physical Sciences* 2(5), (2007) 112-118.
- [12] K. Sardar, S. Ali, S. Hameed, S. Afzal, S. Fatima, M.B. Shakoor, A.S. Bharwana, M.H. Tauqeer. Heavy Metals Contamination and what are the Impacts on Living Organisms. *Greener Journal of Environmental Management and Public Safety* 2(4), (2013) 172-179.
- [13] M.A. Awan, I.A. Qazi, dan I.Khalid. Removal of Heavy Metals Through Adsorption Using Sand. *Journal Of Environmental Sciences*, 15(3), (2003) 413-416.
- [14] M. 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.
- [15] P. Kampalanonwat, P. Supaphol. The Study of Competitive Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Aminated Polyacrylonitrile Nanofiber Mats. *11th EMSES. Energy Procedia*, 56, (2014) 142-151.
- [16] R. Mahmoudkhani, A.Torabian, A.H. Hessam dan M. Copper. Cadmium and Ferrous removal by Membrane Bioreactor. *Journal Procedia APCBEE*, 10, (2014) 79-83.
- [17] S. Singhal, H. Agarwal, K. Bahukhandi, R.Sharma, N. Singhal. Bio- adsorbent: A cost-effective method for effluent treatment. *International Journal of Environmental Sciences and Research*, 3(1), (2014) 151-156.
- [18] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q.Li, X. Xu. Removal of Cr(VI) using modified corn stalks. *Journal Chemical Engineering*, 168, (2011) 909-917.
- [19] T.R. Rajeswari dan S. Namburu. Impact Of Heavy Metals On Environmental Pollution. *National Seminar on Impact of Toxic Metals, Minerals and Solvents leading to Environmental Pollution-2014 Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 3, (2014) 175-181.
- [20] Y.S. Al-Degs, M. I. El- Barghouthi, A.A. Issa, M.A. Khraisheh, G.M. Walker. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies. *Water Research*, 40, (2006) 2645-2658.