

KINERJA ADSORPSI LEMPUNG CENGAR TERAKTIVASI UNTUK MENGHILANGKAN KATION Co(II) DARI FASA BERAIR

Muhdarina^{1*} dan Syaiful Bahri²

¹*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam*

²*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik
Universitas Riau, Pekanbaru*

ABSTRAK

Muhdarina dan S. Bahri, 2012. Kinerja Adsorpsi Lempung Cengar Teraktivasi untuk Menghilangkan Kation Co(II) dari Fasa Berair

Mengaktifkan permukaan lempung bertujuan meningkatkan kemampuan permukaan dalam mengikat adsorbat. Lempung alam Cengar telah diaktifkan secara impregnasi di dalam larutan 1 molar garam amonium asetat dan amonium klorida, disentrifugasi dan dikeringkan. Serangkaian percobaan adsorpsi kation Co(II) oleh lempung aktif Cengar dipelajari melalui mekanisme, isoterm dan termodinamika adsorpsi. Adsorpsi kation Co(II) mengikuti mekanisme difusi film dan isoterm Langmuir. Proses adsorpsi kation Co(II) pada lempung aktif Cengar terjadi secara kemisorpsi dan tidak spontan. Kation Co(II) lebih banyak teradsorpsi pada lempung yang diaktifkan dengan amonium asetat..

Kata kunci : Lempung Cengar, Impregnasi, Adsorpsi, Difusi film, Isoterm

ABSTRACT

Muhdarina and S. Bahri, 2012. Adsorption activity of activated clays cengar to remove Co(II) ions from aqueous phase

Activation of the clay surface is aimed to improve the ability of the surface to bind the adsorbate. Cengar natural clay was activated by impregnation in a solution of 1 M ammonium acetate and ammonium chloride salt respectively, followed by centrifugation and drying. A series of adsorption experiments of cations Co(II) on activated Cengar clay was studied through mechanism, isotherm and thermodynamics of adsorption. Adsorption of cations Co(II) followed the film diffusion mechanism and Langmuir isotherm. The adsorption process of cations Co(II) on the Cengar clay is occurred under chemisorption and not spontaneous. The adsorption of cations Co(II) is higher in ammonium acetate-activated rather than ammonium chloride-activated clays.

Keywords : Lempung Cengar, Impregnasi, Adsorpsi, Difusi film, Isoterm

PENDAHULUAN

Lempung alam termasuk kategori adsorben berbiaya murah dibandingkan adsorben lain seperti karbon aktif, zeolit, atau resin organik. Hal ini disebabkan karena kelimpahannya di alam. Adsorben berbiaya rendah merupakan adsorben yang dapat diperoleh secara langsung di alam, atau hasil samping produk pertanian maupun industri. Berbeda dengan lempung yang dijumpai di alam, produk samping pertanian dan industri jika tidak dimanfaatkan akan menimbulkan bahaya terhadap lingkungan. Dengan demikian, lempung lebih unggul dalam kelompoknya karena bila tak digunakan, lempung tidak menimbulkan bahaya terhadap lingkungan. Namun sayangnya, di alam lempung ditemui tidak dalam keadaan murni, tetapi merupakan gabungan beberapa mineral dan bahkan juga mengandung material bukan lempung. Oleh karena itu langkah aktivasi perlu dipertimbangkan dalam aplikasinya.

Secara alami, lempung telah berperan dalam mengikat polutan-polutan yang dibawa oleh air di permukaan atau di dalam tanah. Peran tersebut terjadi melalui peristiwa adsorpsi dan/atau pertukaran ion (Bhattacharyya & Gupta, 2007). Ini ditunjang oleh struktur berlapis yang dapat bersifat netral atau bermuatan listrik, disamping adanya ruang-ruang di antara lapisan yang ditempati oleh molekul air dan ion di dalam lempung. Oleh karena itu pula lempung selalu digunakan untuk melepaskan ion-ion logam atau senyawa organik yang tidak berguna dari dalam air. Beberapa diantaranya adalah adsorpsi kation Pb(II), Cd(II) dan Ni(II) oleh lempung kaolinit dan montmorilonit (Gupta & Bhattacharyya, 2008), Cu(II) oleh bentonit alam dan aktif (Eren & Afsin, 2008), menghilangkan zat warna oleh lempung sepiolit (Eren & Afsin, 2007) dan nano-lempung (Liu & Zhang, 2007) serta menghilangkan kontaminan biologi,

organik dan anorganik dalam air minum oleh lempung alam dan komposisinya (Srinivasan, 2011). Lempung alam Cengar dijumpai di tepi anak sungai Kuantan di Desa Cengar Kuansing Propinsi Riau. Di anak sungai ini mengalir air yang jernih, tidak sebagaimana biasanya air di batang sungai Kuantan, sebagai sungai induk yang keruh. Penelitian ini mencoba mengamati kebolehan lempung alam Cengar sebagai adsorben logam berat (khususnya kation dari logam Co) dari dalam air dengan memfokuskan kajian pada aspek mekanisme, keseimbangan dan termodinamika proses adsorpsi.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan kimia seperti $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dan NH_4Cl , keduanya buatan Fisher Scientific digunakan sebagai aktivator, sedangkan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ buatan Merck sebagai adsorbat uji adsorpsi. Peralatan utama yang digunakan diantaranya adalah pengaduk magnet (RW 20n IKA LABOR TECHNIK), oven pengering (JEIOTECH TYPE 0F-02 230V AC 50 Hz), *shaking water bath* (WSB-18 WISEBATH) dan spektrometer serapan atom, SSA (SOLAAR32 AA Spectrometer)..

Metode

Lempung Cengar aktif dibuat dengan cara mengimpregnasikan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 M kepada 10 g serbuk lempung sambil diaduk selama 5 jam di atas pengaduk magnet, kemudian didiamkan satu malam. Bagian atas yang jernih dipisahkan dan bagian bawah dipindahkan ke atas kertas saring sambil dicuci secara perlahan dengan air bebas ion, kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 3 hari dan di dalam oven hingga berat tetap. Cara yang sama dilakukan pula untuk aktivator NH_4Cl 1 M. Sampel diberi simbol sesuai dengan aktivatornya, INC-AA ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), INC-AC (NH_4Cl) dan INC-O (kosong).

Uji adsorpsi dibuat secara berkelompok di dalam *shaking water bath* dengan pengadukan tetap 120 rpm. Sebanyak 10 ml adsorbat dan 0,1g adsorben dicampurkan di dalam sebuah erlenmeyer 50 ml, lalu erlenmeyer ditempatkan ke dalam *shaking water bath* sesuai dengan waktu yang ditentukan dan selanjutnya fasa padat dipisahkan dari larutan dengan sentrifugasi. Parameter yang diamati adalah waktu kontak (5-240 menit), konsentrasi awal adsorbat ($1-10 \text{ mgL}^{-1}$) dan suhu proses adsorpsi ($30-60^\circ\text{C}$). Konsentrasi adsorbat yang tertinggal di dalam filtrat diukur dengan alat SSA pada panjang gelombang 240,7 nm. Sebelum pengukuran, filtrat adsorbat diencerkan dari 1 ml menjadi 10 ml dengan air destilasi dan dibuat 3

replikat. Jumlah adsorbat pada kesetimbangan, q_e , dihitung menurut:

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

dengan C_0 dan C_e , masing-masing adalah konsentrasi awal dan pada keseimbangan (mgL^{-1}) dalam fasa cair, V , volume larutan (L), dan m , berat adsorben (g). Data yang didapat dievaluasi menurut model mekanisme, isoterm dan termodinamika yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mekanisme adsorpsi

Pengamatan terhadap variasi waktu adsorpsi yang diberikan mendapatkan bahwa adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar mencapai kesetimbangan setelah waktu 120 menit sesuai yang telah dilaporkan dalam Muhdarina dkk, (2010). Mekanisme adsorpsi kation pada lempung Cengar dikaji dengan menggunakan persamaan (2) di atas dan ternyata adsorpsi kation Co(II) pada INC-AA dan INC-AC memberikan nilai R^2 0.91 dan 0.93 dengan slop A sebesar - 0.57 dan - 0.80 (Tabel 1). Meskipun plot dari grafik dalam Gambar 1 tidak tepat pada titik nol, tetapi nilai slop yang sangat kecil dan negatif ini menyatakan bahwa persamaan tersebut hanya merupakan hubungan antara nilai F (rasio pencapaian keseimbangan) dengan k_f (laju difusi film). Dengan demikian mekanisme difusi film cairan berperan di dalam proses pemindahan kation Co(II) ke permukaan kedua lempung Cengar aktif tersebut. Bhattacharyya dan Gupta (2007) melaporkan hal yang sama untuk adsorpsi pada monmorilonit dan monmorilonit-asid, begitu juga Shahwan dkk (2006) pada bentonit alam. Sementara itu menurut Muhdarina dkk (2010), adsorpsi kation Co(II) pada permukaan lempung Cengar terjadi melalui difusi intra-partikel. Untuk menjawab perbedaan ini dilakukan kajian lebih lanjut sehingga ditemukan 3 fasa yang berbeda dalam proses adsorpsi, yaitu pada rentang waktu 5-30 menit disaat kation Co(II) pindah ke permukaan terluar dari lempung melalui difusi film yang berjalan sangat cepat. Fasa kedua pada 30-120 menit berupa difusi intra-partikel ke dalam rangka polimer lempung serta fasa terakhir adalah tahap keseimbangan dikala difusi intra-partikel mulai melambat (120-240 menit) karena penurunan jumlah kation di dalam larutan. Dengan memperhatikan setiap parameter dari persamaan (4), di dalam Tabel 1 nampak bahwa nilai $C_1 < C_2$ dan nilai C_1 lebih mendekati titik awal ($C_1 \approx 0$), maka proses penyerapan kation Co(II) pada ketiga-tiga lempung Cengar ini lebih ditentukan oleh nilai fasa pertama, mekanisme difusi film. Ini berarti bila intersep $C_1 \approx 0$, maka nilai q_t semata-mata sebagai fungsi $k_{i,1}$ saja. Dengan demikian, pemindahan larutan adsorbat ke

permukaan luar (difusi film) lempung lebih berperan sebagai penentu kadar adsorpsi. Hasil ini didukung oleh nilai $R^2_1 > R^2_2$. Ngah dan Fatinathan (2008) juga menemukan kecenderungan yang sama untuk proses adsorpsi Cu(II) pada kitosan, begitu pula Ramadan dkk. (2010) untuk adsorpsi Hg(II) pada aerogel silika dan aerogel poliakrilamida.

Isoterm adsorpsi

Menurut plot dari persamaan Langmuir (5) seperti ditunjukkan di dalam Gambar 2 didapatkan nilai R^2 : 0,95-0,97. Nilai ini menyatakan bahwa proses adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar sesuai dengan model Langmuir. Dengan demikian interaksi antara kation adsorbat dengan lempung berlangsung secara kimia. Kapasitas ekalapisan Langmuir q_m atau jumlah kation yang menutupi situs aktif per unit berat lempung Cengar ditunjukkan sebagai berikut:

M^{n+} (fasa cair) + lempung (fasa padat) $\leftrightarrow M^{n+}$ -lempung Cengar dengan M^{n+} adalah kation logam dan parameter b menyatakan keseimbangan ke arah pembentukan kompleks kation-lempung Cengar. Makin kuat interaksi keduanya maka b makin besar. Dengan menghitung nilai R_L ($0 < R_L < 1$) juga menguatkan bahwa proses adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar berjalan secara signifikan. Al-Degs dkk (2006) ternyata telah mendapatkan hal yang sama untuk adsorpsi kation Co(II) pada lempung Yordania. Menurut data di dalam Tabel 2, lempung INC-AA memberikan nilai q_m dan b yang paling besar dalam kelompoknya. Fakta ini dapat diterjemahkan sebagai peningkatan jumlah situs adsorpsi (dalam hal ini sekitar 77,4%) dibandingkan keadaan awal di dalam lempung alam (INC-O), sekaligus juga menyebabkan pembentukan kompleks Co(II)-lempung yang sangat tinggi sehingga kapasitas adsorpsinya lebih besar. Sementara itu penambahan jumlah situs adsorpsi pada INC-AC hanya sekitar 33%, sehingga nampak bahwa impregnasi dengan amonium asetat memberi kesan yang lebih positif dari pada menggunakan amonium klorida.

Termodinamika adsorpsi

Sesuai plot antara $\ln K_d$ lawan $\frac{1}{T}$ (Gambar 3) diperoleh nilai entalpi negatif ($-\Delta H$) yang menandakan proses adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar bersifat eksotermis. Hasil ini membuktikan bahwa pengikatan logam pada situs adsorpsi permukaan membebaskan sejumlah energi. Hal yang sama juga dilaporkan oleh Shahwan dkk (2006). Nilai entalpi sistem adsorpsi kation ini adalah 50-70 kJ mol⁻¹ (Tabel 2). Nilai sebesar ini setara dengan energi untuk proses adsorpsi kimia yang melibatkan pertukaran ion dan/atau pengomplekan (Ngah & Hanafiah, 2008).

Hasil ini mendukung penjelasan pada isoterm Langmuir di atas. Muhdarina dkk (2010) juga menyimpulkan bahwa peristiwa adsorpsi kation Co(II) pada lempung terjadi secara kimia sesuai dengan rentang energi aktivasi, E_a (55 – 86 kJmol⁻¹) yang diberikan. Plot Gambar 3 juga memberikan nilai entropi negatif ($-\Delta S$) yang menyatakan pergerakan kation-kation yang teradsorpsi pada antara muka padat/cair lebih terbatas dibandingkan dengan kation di dalam fasa larutan. Keterbatasan pergerakan kation disebabkan karena interaksi situs adsorpsi lempung dengan kation Co(II) menghasilkan kompleks kation-lempung yang lebih stabil, sedangkan kation yang tersisa menyebar secara acak di dalam larutan (Gupta & Bhattacharyya, 2008). Keterbatasan pergerakan kation pada antara muka menghasilkan adsorpsi yang tidak spontan dengan energi bebas Gibbs positif (ΔG). Kenaikan ΔG adsorpsi kation yang mengikuti peningkatan suhu mengindikasikan proses adsorpsi lebih efektif berlangsung pada suhu yang lebih rendah.

KESIMPULAN

Peristiwa adsorpsi kation Co(II) oleh lempung Cengar aktif terjadi menurut mekanisme difusi film cairan, selanjutnya terjadi interaksi kimia yang kuat diantara kation dengan adsorben yang sesuai dengan isoterm Langmuir. Walau demikian, peristiwa adsorpsi kation Co(II) pada lempung Cengar terjadi secara tidak spontan yang ditandai dengan nilai energi bebas Gibbs (ΔG) negatif, entropi (ΔS) positif, meskipun entalpinya (ΔH) negatif. Amonium asetat merupakan pengimpregnasi yang lebih efektif untuk mengaktifkan lempung alam Cengar dengan menunjukkan kapasitas adsorpsi yang lebih besar dari dua lempung Cengar lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., Issa, A.A., Khraisheh, M.A., & Walker, G.M. 2006. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) Using Natural Sorbents: Equilibrium and Kinetic Studies. *Water Research*. 40: 2645 – 2658.
- Bhattacharyya, K.G., & Gupta, S.S. 2007. Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 310: 411–424.
- Eren, E., & Afsin, B. 2007. Investigation of a Basic Dye Adsorption from Aqueous Solution onto Raw and Pre-Treated Sepiolite Surfaces. *Dyes and Pigments*. 73: 162-167.
- Eren, E., & Afsin, B. 2008. An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid-Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD,

- IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*. 151: 682–691.
- Gupta, S.S., & Bhattacharyya, K.G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) Ions on Kaolinite and Montmorillonite Surfaces from Aqueous Medium. *Journal of Environmental Management*. 87: 46–58.
- Liu, P., & Zhang, L. 2007. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions or Suspensions with Clay Nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 58: 32-39.
- Muhdarina., Mohammad, A.W., & Muchtar, A. 2010. Prospektif Lempung Alam Cengar Sebagai Adsorben Polutan Anorganik Di Dalam Air: Kajian Kinetika Adsorpsi Kation Co(II). *Reaktor*, 13(2), 81-88.
- Naiya, T.K., Chowdhury, P., Bhattacharya, A.K., & Das, S.K. 2009. Sawdust and Neem Bark as Low-cost Natural Biosorbent for Adsorptive Removal of Zn(II) and Cd(II) Ions from Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Journal*. 148: 68–79.
- Ngah, W.S.W., & Fatinathan, S. 2008. Adsorption of Cu(II) Ions in Aqueous Solution Using Chitosan Beads, Chitosan–GLA Beads and Chitosan–Alginate Beads. *Chemical Engineering Journal*. 143: 62–72.
- Ngah, W.S.W., & Hanafiah, M.A.K.M. 2008. Adsorption of Copper on Rubber (*Hevea brasiliensis*) Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. *Biochemical Engineering Journal*. 39: 521–530.
- Ramadan, H., Ghanem, A., & El-Rassy, H. 2010. Mercury Removal from Aqueous Solutions Using Silica, Polyacrylamide and Hybrid Silica-Polyacrylamide Aerogels. *Chemical Engineering Journal*. 159: 107–115.
- Shahwan, T., Erten, H.N. & Unugur, S. 2006. Priority communication: A Characterization Study of Some Aspect of The Adsorption of Aqueous Co^{2+} Ions on Natural Bentonite Clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 300: 447-452.
- Srinivasan, R. 2011. Review Article: Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011: 1- 17.