

Kinetic study of Cr(VI) Adsorption on Hydrotalcite Mg/Al with Molar Ratio 2:1

Puji Kurniawati^a, Bayu Wiyantoko^a, Angga Kurniawan^b, Tri Esti Purbaningties^a

^a DIII Analis Kimia UII, Jl. Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta 55584

^b Mahasiswa DIII Analis Kimia UII, Jl. Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta 55584

ABSTRACT

Chromium(VI) is one of the metals that is harmful to biota and humans if large amount present in environments. One method for reducing metal contamination of Cr(VI) in aqueous is by adsorption using Mg/Al hydrotalcite with molar ratio 2:1. This study is determined the effect of contact time and adsorption models of Cr(VI) adsorption on Mg/Al hydrotalcite with molar ratio 2:1. Capacity of Cr(VI) adsorption on Mg/Al hydrotalcite occurs at the optimum contact time of 180 minutes with 93.81% percent adsorption. Adsorption kinetics model equations are analyzed with first order, second order, pseudo first order, pseudo second order, Elovich equation, the equation Dumwald-Wagner and Weber-Morris equation. Analysis model of adsorption kinetics of Cr(VI) followed pseudo second order models are characterized by the highest coefficient of determination, which is 0.998.

Keywords: adsorption, Mg/Al hydrotalcite, Cr(VI), adsorption kinetic models

ABSTRAK

Logam Cr(VI) merupakan salah satu logam yang berbahaya bagi biota dan manusia jika paparannya besar di lingkungan. Salah satu metode untuk mengurangi cemaran logam Cr(VI) di perairan adalah dengan cara adsorpsi menggunakan hidrotalsit Mg/Al dengan ratio molar 2:1. Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh waktu kontak dan model adsorpsi terhadap daya adsorpsi hidrotalsit Mg/Al dengan ratio molar 2:1 terhadap Cr(VI). Daya adsorpsi hidrotalsit Mg/Al terhadap Cr(VI) terjadi optimum pada waktu kontak 180 menit dengan persen adsorpsi 93,81%. Model kinetika adsorpsi dianalisis dengan persamaan orde satu, orde dua, pseudo orde satu, pseudo orde dua, persamaan Elovich, persamaan Dumwald-Wagner dan persamaan Weber-Morris. Analisis model kinetika adsorpsi Cr(VI) mengikuti model pseudo orde dua yang ditandai dengan koefisien determinasi yang paling tinggi, yaitu 0,998.

Kata-kata Kunci : adsorpsi, hidrotalsit Mg/Al, Cr(VI), model kinetika adsorpsi

Pendahuluan

Logam krom memiliki dampak negatif pada manusia yang dapat dilihat melalui LD50. LD50 untuk CrO₃ (oral, tikus) adalah 80 mg/Kg, Na₂CrO₄ adalah 130 mg/Kg, Na₂Cr₂O₇ adalah 50 mg/Kg, CrCl₃ adalah 1800 mg/Kg dan Cr(NO₃)₃ adalah 3000 mg/Kg (ATSDR, 2008). Berdasarkan data tersebut, dapat dikatakan

bahwa logam Cr(VI) lebih toksik dibandingkan dengan logam Cr(III). Oleh karena itu, cemaran logam Cr(VI) di perairan harus dikurangi.

Berbagai macam metode telah dikembangkan untuk mengurangi dampak pencemaran ion logam Cr(VI) di lingkungan antara lain pertukaran ion, osmosis reversibel, ekstraksi pelarut, koagulasi, dan adsorpsi. Salah

satu metode yang paling efektif adalah adsorpsi karena metode ini mudah diaplikasikan, ramah lingkungan, murah, serta sesuai untuk konsentrasi polutan yang rendah (Manohar *et al.*, 2006).). Tingkat efisiensi dari suatu proses adsorpsi sangat bergantung pada beberapa faktor antara lain luas area, distribusi ukuran pori, polaritas, dan gugus fungsi dari adsorben yang digunakan (Ewecharoena *et al.*, 2009). Salah satu material yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam Cr(VI) adalah hidrotalsit.

Hidrotalsit merupakan jenis lempung anionik yang menarik banyak perhatian, prospektif, dan menjanjikan karena dapat disintesis dengan mudah, murah, dan dapat digunakan pada beragam aplikasi. Karakteristik yang dimiliki hidrotalsit salah satunya yaitu kapasitas pertukaran ion yang besar sehingga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben untuk menghilangkan anion-anion berbahaya baik organik maupun anorganik. Pemanfaatan material Mg/Al hidrotalsit sebagai adsorben logam berbahaya seperti Cu, Zn, dan Cd juga pernah dilakukan oleh Anirudhan *et al.* (2010) dengan memodifikasi menggunakan tannin. Setshedi *et al.* (2012) juga menggunakan material Mg/Al hidrotalsit sebagai adsorben untuk logam Pb(II) dalam sistem *batch*. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa material hidrotalsit sebagai adsorben yang potensial untuk logam-logam berat. Logam krom(VI) sendiri sering ditemukan dalam spesies ion

CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sehingga membutuhkan adsorben yang memiliki *binding site* bermuatan positif sehingga dapat mengikat spesies-spesies krom(VI) dengan metode *ion exchange*. Oleh karena itu, penggunaan hidrotalsit sebagai adsorben menjadi suatu solusi yang efektif.

Tujuan Penelitian/Tujuan Penulisan

Tujuan penelitian tentang adsorpsi logam Cr(VI) dengan hidrotalsit Mg/Al adalah:

1. Mengetahui pengaruh variasi waktu terhadap kapasitas adsorpsi logam Cr(VI) pada hidrotalsit Mg/Al
2. Mengetahui persamaan kinetika adsorpsi yang paling tepat untuk mengekspresikan adsorpsi logam Cr(VI) pada hidrotalsit Mg/Al

Metode Penelitian/Penulisan

Sintesis Hidrotalsit Mg/Al dengan rasio Molar 2 : 1

Sintesis material Mg/Al hidrotalsit pada penelitian ini menggunakan metode kopresipitasi mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Zhao *et al.* (2003) dengan rasio Mg/Al yaitu 2:1. Magnesium nitrat heksahidrat dan aluminium nitrat nonahidrat dilarutkan dalam akuabides dengan rasio Mg/Al sebesar 2:1, larutan ini disebut larutan A. Selanjutnya dibuat larutan B yang terdiri dari campuran antara NaOH dan Na_2CO_3 . Larutan A dan B dicampur tetes demi tetes hingga rasio $\text{Al}/\text{CO}_3^{2-}$

= 1,33 dan pH larutan $8,5 \pm 0,5$ dengan kecepatan penambahannya sebesar 4 mL/menit. Larutan induk yang sudah tercampur dimasukkan dalam wadah teflon tertutup dan diaging pada suhu 110°C selama 12 jam. Setelah itu endapan disaring dan dicuci dengan aquabides serta dikeringkan pada suhu 120°C selama 1 malam.

Pengaruh waktu kontak terhadap Adsorpsi Cr(VI)

Material adsorben sebanyak 50 mg dikontakkan dengan 20 mL larutan Cr(VI) 60 ppm pada pH optimum. Campuran di-shaker dengan variasi waktu 15, 30, 60, 90, 120, 180, 300 dan 360 menit. Campuran kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 42 dan corong *buchner* sehingga dapat dipisahkan antara filtrat dan residu. Konsentrasi Cr(VI) yang masih tertinggal dalam filtrat dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

Analisis data

Data yang diperoleh setelah melakukan kontak antara logam Cr(VI) dengan hidrotalcite Mg/Al dengan perbandingan molar 2:1 adalah waktu kontak, konsentrasi awal dan konsentrasi akhir. Kapasitas adsorben dan persen adsorpsi dapat dicari dengan rumus :

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\%$$

Dimana q adalah kapasitas adsorpsi (mg/g), C_0 adalah konsentrasi awal (mg/L), C_t adalah konsentrasi pada waktu t (mg/L), V adalah volume yang dikontakkan (mL) dan m adalah massa adsorben (mg).

Model Kinetika Adsorpsi

Model kinetika reaksi yang digunakan pada penelitian ini adalah order satu, order dua, pseudo order satu, pseudo order dua, Elovich, *film diffusion mass transfer*, model Weber-Morris, model Dumwald-Wagner dan *intraparticle diffusion*. Persamaan nonlinear dan linear model kinetika tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Pembahasan

Model kinetika reaksi dapat digunakan untuk mengolah data dalam penanganan limbah cair dengan adsorpsi untuk menentukan variabel yang terlibat dalam adsorpsi dan mekanisme adsorpsi yang terjadi. Model kinetika adsorpsi juga diperlukan untuk memprediksikan kecepatan perpindahan adsorbat dari larutan ke adsorben yang dirancang (Ho dan McKay, 1999).

Tabel 1. Persamaan Model Kinetika Reaksi Adsorpsi

Model	Persamaan	Persamaan linear	Plot Grafik
Orde 1	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]$	$\ln C_e = -K_1t + \ln C_o$	$\ln \frac{C_o}{C_e}$ vs t
Orde 2	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2$	$\frac{1}{C_e} = k_2t + \frac{1}{C_o}$	$\frac{1}{C_e}$ vs t
Pseudo orde 1 ^a	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_3}{2,303}t$	$\log(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo orde 2 ^b	$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_4 q_e^2}$	$\frac{t}{q_t}$ vs t
Elovich ^c	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	q_t vs t
Dumwald – Wagner ^c	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Kt)$	$\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = -\frac{K}{2,303}t$	$\log\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right)$ vs t
Weber – Morris ^c	$q_t = K_{int} (t)^{1/2}$	$\text{Log } q_t = \log K_{int} + 1/2 \log t$	$\text{Log } q_t$ vs $\log t$

^a:Ho (2004); ^b Ho dan McKay (1999); ^cHo (2006)

Reaksi yang hanya tergantung pada konsentrasi salah satu reaktannya saja akan mengikuti model kinetika orde satu sedangkan model kinetika orde dua tergantung pada kuadrat konsentrasi salah satu reaktannya atau konsentrasi dua reaktan yang terlibat. Dimana C_t adalah konsentrasi pada waktu t , C_o adalah konsentrasi awal, k_1 adalah tetapan laju reaksi order satu, k_2 adalah tetapan laju reaksi order dua dan t adalah waktu.

Model kinetika pseudo order satu diturunkan berdasarkan persamaan laju reaksi Lagergren. Pada 1898, Lagergren pertama kali memperkenalkan persamaan untuk adsorpsi cair-padat berdasarkan kapasitas padatan (Ho, 2004). Model kinetika pseudo order dua tergantung pada kemampuan mengadsorpsi masing-masing fase padat. Menurut Ho dan

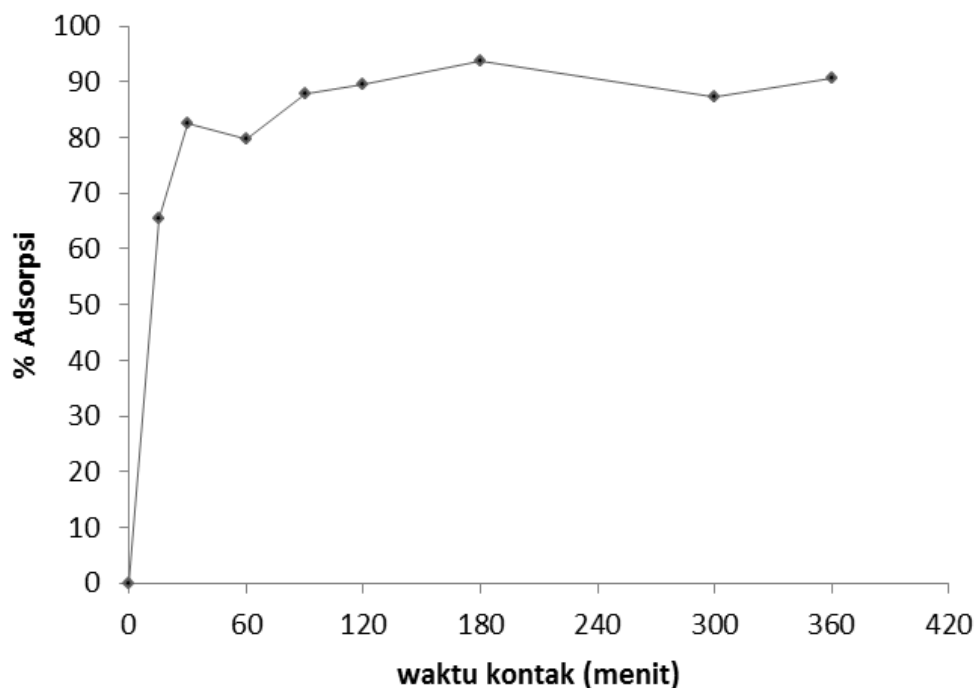
McKay (1999), jika diasumsikan bahwa kapasitas mengadsorpsi proporsional terhadap jumlah situs aktif (*active site*) pada adsorben. Dimana q_e adalah kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan, q_t adalah kapasitas adsorpsi pada saat waktu t , t adalah waktu, k_3 adalah konstanta laju reaksi pseudo order satu dan k_4 adalah konstanta laju reaksi pseudo order dua.

Persamaan Elovich adalah persamaan kemisorpsi yang diturunkan berdasarkan persamaan Zeldowitsch (1934) dan telah digunakan untuk menentukan laju adsorpsi karbon monoksida dalam mangan dioksida yang menurun secara eksponensial dengan meningkatnya jumlah gas yang ditambahkan (Ho, 2006). Berdasarkan Chien dan Clayton (1980), persamaan Elovich lebih umum

digunakan untuk menentukan adsorpsi gas dalam padatan, akan tetapi bisa juga digunakan untuk menentukan laju adsorpsi larutan dalam padatan. Dimana α adalah konstanta laju adsorpsi ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) dan β adalah konstanta desorpsi ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Model Weber-Morris, K_{int} adalah konstanta laju *intraparticle diffusion*, q_t adalah kapasitas pada waktu t , t adalah waktu dan $1/2$ adalah gradien plot linear. Model Dumwald-Wagner adalah model *intraparticle diffusion* yang lain, dimana K adalah konstanta laju adsorpsi (min^{-1}).

Hasil pengaruh variasi waktu kontak terhadap adsorpsi logam Cr(VI) dengan hidrotalsit Mg/Al dapat dilihat pada Gambar 1. Berdasarkan hasil analisis diketahui bahwa adsorpsi maksimum terjadi pada menit ke 180, yang ditandai dengan persen adsorpsi yang paling tinggi. Gambar 1 juga menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak menyebabkan peningkatan kemampuan adsorpsi Cr(VI) oleh hidrotalsit Mg/Al dengan ratio molar 2:1 serta mulai mencapai kesetimbangan pada waktu kontak 180 menit.



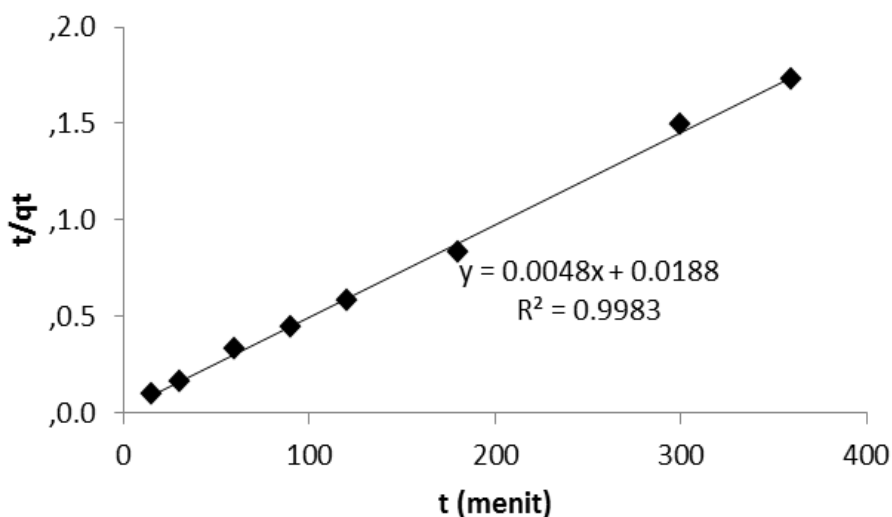
Gambar 1. Pengaruh Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Cr(VI) dengan Hidrotalsit Mg/Al

Tabel 2. Hasil Perhitungan Model Adsorpsi

No.	Model kinetika	Konstanta			R ²
		Lambang	Satuan	Nilai	
1	Orde 1	k	min ⁻¹	2,596·10 ⁻³	0,390
2	Orde 2	k	mM ⁻¹ ·min ⁻¹	1,545·10 ⁻²	0,304
3	Pseudo orde 1	k	min ⁻¹	1,382·10 ⁻²	0,846
4	Pseudo orde 2	k	mM ⁻¹ ·min ⁻¹	8,889·10 ⁻⁴	0,998
5	Elovich	α	mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹	7,260	0,711
		β	g·mg ⁻¹	1,566·10 ⁻¹	
6	Dumwald-Wagner	K	min ⁻¹	1,382·10 ⁻²	0,854
7	Weber – Morris	K _{id}	min ^{-1/2}	6,761	0,699

Hasil analisis model kinetika terhadap pengaruh waktu kontak adsorpsi logam Cr(VI) dengan hidrotalsit Mg/Al dengan ratio molar 2:1 dapat dilihat pada Tabel 2. Data pada Tabel 2 menunjukkan bahwa adsorpsi logam Cr(VI) paling cocok mengikuti model reaksi pseudo orde dua yang ditandai dengan nilai koefisien determinasi (R²) paling besar, yaitu 0,998. Hal tersebut menunjukkan bahwa 99,8 % data dapat

dijelaskan dengan persamaan model kinetika pseudo orde dua. Model kinetika reaksi menunjukkan bahwa laju adsorpsi setara dengan kuadrat konsentrasi ion logam yang diekspresikan dengan $(q_e - q_t)^2$ pada persamaan pseudo orde 2. Perbandingan model adsorpsi untuk logam Cr(VI) dengan menggunakan berbagai adsorben dapat dilihat pada Tabel 3.



Gambar 2. Hasil Analisis Model Kinetika Pseudo Orde Dua

Tabel 3. Model Adsorpsi Logam Cr(VI)

No.	Adsorben	Model Adsorpsi	Referensi
1	Granular activated carbon	Pseudo orde dua	Gholipour, <i>et al.</i> (2011)
2	Etilendiamin termodifikasi <i>cross linked</i> resin kitosan magnetik	Weber - Morris	Hu, <i>et al.</i> (2011)
3	<i>Jordanian Pottery</i>	Pseudo orde satu	Al-Sou'od(2012)
4	<i>Pterospermum acerifolium</i> fruit capsule activated carbon (FCAC)	Pseudo orde dua	Khotiyal dan Sharma (2012)
5	commercial activated charcoal (CAC)	Pseudo orde dua	Khotiyal dan Sharma(2012)
6	Resin Amberlit IRA 743	Pseudo orde dua	Gandhi, <i>et al.</i> (2010)
7	Dedak gandum	Pseudo orde dua	Nameni, <i>et al.</i> (2008)
8	kitosan	Weber - Morris	Nadeem(2013)
9	Karbon teraktivasi	Pseudo orde dua	Attia, <i>et al.</i> (2010)
10	Karbon teraktivasi asam	Pseudo orde satu	Attia, <i>et al.</i> (2010)
11	ZeolitNaX	Pseudo orde satu	Pandey, <i>et al.</i> (2010)
12	<i>Holly swadust</i> termodifikasi	Pseudo orde dua	Siboni, <i>et al.</i> (2012)
13	Bubuk biji pepaya	Pseudo orde satu	Hema dan Swamy(2012)
14	Kulit pohon apel	Weber - Morris	Sartape, <i>et al.</i> (2010)
15	Bubuk bata terkalsinasi	Pseudo orde satu	Khrishna dan Swamy(2012)

Kesimpulan

Analisis model kinetika adsorpsi logam

Cr(VI) pada hidrotalsit Mg/Al dengan ratio molar 2:1 mengikuti model pseudo orde dua yang ditandai dengan koefisien determinasi yang paling tinggi, yaitu 0,998.

Pustaka

Al-Sou'od, K., 2012, Kinetic of the Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions on Low Cost Material, *African J. Pure and Appli. Chem.*, **6(14)**, 190-197.

Anirudhan, T.S. dan Suchithra, P.S., 2010, Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modelling for The Adsorption of Heavy Metals Onto Chemically Modified Hydrotalcite,

Indian Journal of Chemical Technology, **17**, 247-259.

ATSDR, 2008, *Toxicological Profile for Chromium*. Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Environmental Toxicological Branch.

Attia, A. A., Khedr, S., dan Elkholy, S., 2010, Adsorption of Chromium(VI) Ion by Acid Activated Carbon. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **27(01)**, 183-193.

Ewecharoena, A., Thiravetyan, P., Wendel, E. dan Bertagnolli, H., 2009, Nickel Adsorption by Sodium Polyacrylate-grafted Activated Carbon. *J. of Hazard. Mater Chemosphere*, **171**, 335-339.

Ho, Y. S., 2004, Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions, *Scientometrics*, **59(1)**, 171-177.

- Ho, Y. S., 2006, Review of Second Order Models for Adsorption Systems, *J. Hazard. mater*, **B136**, 681-689.
- Ho, Y. S., dan McKay, G., 1999, Pseudo-second Order Model for Sorption Processes, *Pro. Biochem.*, **34**, 451-465.
- Gandhi, M. R., Viswanathan, N., dan Meenakshi, S., 2010, Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium Using Amberlite IRA 743 Resin . *Ion Exchange Letter*, **3**, 25-35.
- Gholipour, M., Hashemipour, H., dan Mollashasi, M., 2011, Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution Via Adsorption on Granular Activated Carbon : Adsorption, Desorption, Modelling and Simulation Studies. *ARNP J. Engg. and Apply. Sci.*, **6(9)** , 10-18.
- Hema, K. R., dan Swamy, A. V., 2012, Invertigation on the Adsorption of Hexavalent Chromium from the aqueous Solutions Using Powder of Papaya Seeds As A Adsorbent. *Int. J. Environ. Sci. Res.*, **2(1)** , 119-125.
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., dan Bao, Z., 2011, Adsorption of Chromium(VI) by Ethylenediamine-Modified Cross-Linked Magnetic Chitosan Resin. *J. Hazard. M.*, **185**, 306-314.
- Khotiyal, N. C., dan Sharma, S., 2012, Study of Chromium(VI) Adsorption Using Pterospermum acerifolium Fruit Capsule Activated Carbon (FCAC) and Commercial Activated Charcoal (CAC) As A Selective Adsorbents. *Original Sci. Paper* , 65-82.
- Khrishna, R. H., dan Swamy, A. V., 2012, Investigation on the Effect of Particle Size and Adsorption Kinetics for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Low Cost Sorbent . *Eur. Chem. Bull.*, **1(7)** , 258-262.
- Manohar, D.M., B.F. Noeline dan T.S. Anirudhan, 2006, Adsorption Performance of Al-pillared Bentonite Clay for the Removal of Cobalt(II) from Aqueous Phase, *Applied Clay Science*, **31**, 194-206.
- Nadeem, U., 2013, Chromium Adsorption Kinetic from Aqueous Metal Solutions Using Chitosan. *Eur. Chem. Bull.*, **2(10)**, 706-708.
- Nameni, M., Moghadam, M. R., dan Arami, M., 2008, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Wheat Bran . *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **5(2)** , 161-168.
- Pandey, P. K., Sharma, S. K., dan Sambhi, S. S., 2010, Kinetics and Equilibrium Study of Chromium Adsorption on ZeoliteNaX. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **7(2)** , 395-404.
- Sartape, A., raut, P. D., dan Kolekar, S., 2010, Efficient Adsorption of Chromium(VI) Ions from Aqueous Solutions onto A Low Cost Adsorbent Developed from *Limonia acidissima*(Wood Apple) Shell. *Ads. Sci. Tech.*, **28(6)** , 547-560.
- Setshedi, K., Ren, J., Aoyi, O. dan Onyango, M.S., 2012, Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Hydrotalcite-like Nanostructured Material, *International Journal of the Physical Sciences*, **7(1)**, 63 - 72.
- Siboni, M. S., Samarghandi, M., Azizian, S., Kim, W. G., dan Lee, S., 2012, The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Swadust : Equilibrium and Kinetic Study. *Environ. Eng. Res.*, **16(2)** , 55-60.

Zhao, R., Yin, C., Zhao, H. dan Liu, C., 2003, Synthesis, Characterization, and Application of Hydrotalcites in Hydrodesulfurization of FCC Gasoline, *Fuel Processing Technology*, **81**, 201-209.