

Adsorption Kinetics Study of Cu(II) and Pb(II) Using Biosorbent from Nephelium Fruit Peel Extract Polymers

Studi Kinetika Adsorpsi Cu(II) Dan Pb(II) dengan Menggunakan Biosorben dari Polimer Ekstrak Kulit Buah Rambutan

Wahyu Fajar Winata^{a,*} and Ika Yanti^b

^aProgram Studi Teknologi Pengolahan Kulit, Politeknik ATK Yogyakarta

^bProgram Studi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Islam Indonesia

*Corresponding author: wahyufajarwinata88@gmail.com

Diterima: 2 Mei 2020, Direvisi: 30 Mei 2020, Diterbitkan: 4 Juni 2020

Abstract

Recovery of Cu(II) and Pb(II) which are mostly contained in industrial liquid waste, both large and home industries, have been carried out, one of them is by the adsorption process. This research was carried out kinetics study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) in liquid waste to determine the effectiveness of biosorbents from Nephelium fruit peel extracts against liquid wastes containing Cu(II) and Pb(II). Determination of Cu(II) and Pb(II) adsorption kinetics by using biosorbent from rambutan fruit peel extract was done through several kinetic models namely the Langmuir-Hinshelwood, Santosa, Lagergreen and Ho kinetics models. The Cu(II) and Pb(II) adsorption kinetics all follow the Ho kinetics model, which is the kinetics mechanism of pseudo-second order.

Keywords: kinetic, adsorption, biosorbent, polymer

Abstrak

Recovery Cu(II) dan Pb(II) yang sebagian besar terkandung dalam limbah cair industri, baik industri besar maupun rumah tangga telah dilakukan, salah satunya adalah dengan proses adsorpsi. Penelitian ini dilakukan studi kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) dalam limbah cair untuk mengetahui efektivitas biosorben dari ekstrak kulit buah rambutan terhadap limbah cair yang mengandung Cu(II) dan Pb(II). Penentuan kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) dengan menggunakan biosorben dari ekstrak kulit buah rambutan dilakukan melalui beberapa model kinetika yaitu model kinetika Langmuir-Hinshelwood, Santosa, Lagergreen dan Ho. Kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) semuanya mengikuti model kinetika Ho, yang merupakan mekanisme kinetika orde dua semu.

Kata kunci: kinetika, adsorpsi, biosorben, polimer

PENDAHULUAN

Proses adsorpsi merupakan metode yang sudah lama diketahui dan menjadi salah satu metode *recovery* limbah khususnya limbah logam dalam perairan. Metode ini terkenal dengan prosesnya yang mudah murah serta sederhana. Metode lainnya yang sudah pernah dilakukan sebagai cara untuk mengambil limbah ion logam dalam perairan adalah reduksi (Li dkk., 2017), ekstraksi (Tawinteung dkk., 2005), *ion exchange* (Jr dkk., 2013), precipitasi (Kavak, 2012), dan pemisahan dengan membran (Melita dan Popescu, 2008; Limousin dkk., 2007; Hayati dkk., 2017; Höhener dan Yu, 2012; Hayati dkk., 2012). Dari berbagai metode tersebut, metode adsorpsi lebih disukai karena proses yang cukup mudah dan dapat menggunakan material lain sebagai adsorbennya. Proses adsorpsi melibatkan interaksi adsorbat dengan permukaan adsorben baik interaksi secara fisika maupun kimia. Adsorben merupakan material yang mampu mengadsorpsi suatu senyawa atau molekul pada permukaan adsorbent maupun masuk ke dalam pori adsorben jika adsorben tersebut merupakan material berpori. Adsorbat adalah senyawa atau molekul yang akan diadsorpsi oleh adsorben baik dipermukaan maupun yang masuk ke dalam pori adsorben.

Penelitian mengenai pemanfaatan adsorben dalam menangani suatu limbah

baik organik maupun anorganik telah banyak dilakukan. Adsorben dalam proses *recovery* ion logam dalam perairan (larutan) seperti zeolit, *clay*, carbon (Gupta dan Suhas, 2009), *biochar*, biomassa (Asuquo dkk., 2017) dan kitosan (He dkk., 2019).

Penelitian mengenai pemanfaatan adsorben dari biomassa banyak digunakan karena bahan dasarnya yang cukup melimpah mengingat Indonesia merupakan negara yang kaya akan Sumber Daya Alam (SDA). Biomassa adalah material yang biasanya berasal dari kulit, kayu, serabut, biji sampai limbah yang atau sisa hasil proses maupun produksi seperti ampas sehingga lebih ramah lingkungan dan mengurangi limbah dengan memanfaatkan limbah atau sisa produksi menjadi material yang berguna (Perea-Moreno dkk., 2019). Tak sedikit pula penelitian pemanfaatan biomassa dalam *recovery* ion logam dalam larutan dilakukan proses studi kinetika adsorpsi untuk mengetahui kemampuan optimum dari adsorben yang dihasilkan dalam proses *recovery* ion logam tersebut. Oleh sebab itu pentingnya studi kinetika adsorpsi dalam *recovery* ion logam dalam larutan. Pada penelitian ini material yang dijadikan adsorben adalah biomassa dari ekstrak kulit buah rambutan yang dilakukan proses polimerisasi untuk dijadikan sebagai biosorben yang ramah lingkungan dan selektif terhadap ion logam Cu(II) dan

Pb(II) dalam larutan. Studi kinetika adsorpsi yang dilakukan dengan menggunakan pendekatan beberapa orde kinetika adsorpsi.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit buah rambutan, NaOH, HCl, CH₂O, H₂O.

Alat yang digunakan adalah *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS).

Ekstraksi tanin dari kulit buah rambutan

Serbuk kulit rambutan dengan ukuran 240 mesh sebanyak 20 g ditambahkan 200 mL NaOH 0,2 M. Campuran kemudian distirer pada selama 2 jam pada temperatur 50 °C. Padatan dan larutan dipisahkan dengan cara filtrasi menggunakan kertas saring Whatman no.42. Fraksi larutan kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama semalaman sampai diperoleh padatan kristalin. Hasil padatan merupakan ekstrak tannin.

Polimerisasi tannin dari kulit buah rambutan

Proses polimerisasi tannin dilakukan dengan menggunakan reagen CH₂O (methanal/formaldehid). Ekstrak tannin sebanyak 3 g dilarutkan dalam 60 mL NaOH 0,2 M dan 40 mL H₂O pada temperatur 80 °C sampai diperoleh campuran yang homogen. Campuran yang

telah homogen kemudian ditambahkan sejumlah larutan formaldehid 35% sebanyak 11,44 mL. Campuran dijaga pada kondisi tersebut selama 8 jam sampai polimerisasi terbentuk. Gel yang telah terbentuk kemudian dikeringkan pada temperatur 65 °C selama semalaman untuk menghilangkan air dan membentuk gel agar lebih padat.

Adsorpsi Cu(II)

Uji adsorpsi Cu(II) oleh biosorben dari polimer ekstra kulit buah rambutan dilakukan dengan variasi waktu kontak. Penentuan pH optimum dilakukan dengan melakukan interaksi antara 50 mg biosorben dengan 50 mL larutan Cu(II) dengan konsentrasi 50 ppm pada variasi waktu kontak 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 dan 90 menit. Padatan dan larutan dipisahkan dengan filtrasi menggunakan kertas saring Whatman 42. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis dengan AAS untuk mengetahui sisa Cu(II) yang tidak teradsorpsi oleh biosorben.

Adsorpsi Pb(II)

Uji adsorpsi Pb(II) oleh biosorben dari polimer ekstra kulit buah rambutan dilakukan dengan variasi waktu kontak. Prosedurnya sama dengan dengan uji adsorpsi Cu(II).

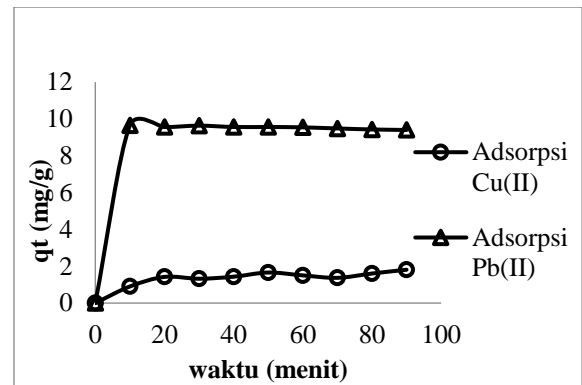
HASIL DAN PEMBAHASAN

Adsorpsi Cu dan Pb dengan menggunakan biosorben menghasilkan kapasitas adsorpsi yang berbeda satu sama

lain. Kapasitas adsorpsi biosorben terhadap Pb lebih tinggi dibandingkan dengan Cu. Kapasitas adsorpsi biosorben terhadap Pb dapat mencapai lebih dari 5 kalinya kapasitas adsorpsi biosorben terhadap Cu. Hal tersebut disebabkan karena sifat Pb(II) yang lebih elektronegatif dibandingkan dengan Cu(II) sehingga Pb(II) akan lebih mudah teradsorpsi pada permukaan biosorben (Tsai dkk., 2016). Di mana permukaan biosorben sebagian besar bermuatan positif yang disebabkan karena adanya gugus fungsional yang dimiliki biosorben seperti hidroksil, karboksilat, dsb. Oleh karena itu afinitas Pb(II) lebih besar teradsorpsi pada permukaan biosorben polimer ekstrak kulit buah rambutan.

Tabel 1. Kapasitas adsorpsi biosorben terhadap Cu(II) dan Pb(II)

No.	Waktu (menit)	qt (mg.g ⁻¹)	
		Cu	Pb
1	0	0,00	0,00
2	10	0,90	9,64
3	20	1,42	9,56
4	30	1,32	9,64
5	40	1,43	9,56
6	50	1,66	9,56
7	60	1,50	9,54
8	70	1,37	9,48
9	80	1,61	9,43
10	90	1,81	9,40



Gambar 1. Kesetimbangan adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) dengan Biosorben

Kesetimbangan adsorpsi Cu dan Pb dengan biosorben telah tercapai setelah 10 menit ke-10. Seiring bertambahnya waktu adsorpsi, maka proses adsorpsi setelah 10 menit ke-10 baik Cu(II) maupun Pb(II) tidak ada perubahan kapasitas adsorpsi.

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_0 - C_A} + K = \frac{k \cdot t}{C_0 - C_A} \quad (1)$$

Dimana C_0 adalah konsentrasi larutan mula-mula, C_A adalah konsentrasi larutan pada saat t , t adalah waktu adsorpsi, k adalah konstanta laju adsorpsi dan K adalah konstanta kesetimbangan. Kurva model kinetika Langmuir-Hinshelwood antara $\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_0 - C_A}$ vs $\frac{t}{C_0 - C_A}$, model kinetika Langmuir-Hinshelwood tersebut merupakan model kinetika dengan orde 1.

$$\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_A} = \frac{k \cdot t}{C_A} + K \quad (2)$$

Kurva model kinetika Santosa antara $\frac{\ln \frac{C_0}{C_A}}{C_A}$ vs t/C_A , merupakan model kinetika orde 1 sama seperti model kinetika Langmuir-Hinshelwood.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k}{2,303}\right) t \quad (3)$$

Kapasitas adsorpsi pada kondisi kesetimbangan dinyatakan dengan q_e dan q_t adalah kapasitas adsorpsi pada saat t tertentu. Kurva model kinetika Lagergreen antara $\log(q_e - q_t)$ vs t , model kinetika Lagergreen merupakan model kinetika untuk mekanisme adsorpsi dengan pseudo orde 1.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Laju adsorpsi awal dinyatakan dengan simbol h (menit⁻¹) dan k merupakan konstanta laju adsorpsi (g.mg⁻¹.menit⁻¹), di mana $h = kq_e^2$. Kurva model kinetika Ho antara t/q_t vs t , model kinetika Ho merupakan model kinetika untuk mekanisme adsorpsi dengan pseudo orde 2.

Tabel 2. Penentuan model kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II)

Model kinetika	Parameter	Adsorpsi	
		Cu	Pb
Langmuir-Hinshelwood (Pers.1)	R^2	0,3801	0,1579
	k (menit ⁻¹)	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-2}$
	K (L.mol ⁻¹)	$-1,23 \times 10^4$	$-9,55 \times 10^4$
Santosa (Pers.2)	R^2	0,664	0,020
	k (menit ⁻¹)	$2,40 \times 10^{-3}$	$7,30 \times 10^{-3}$
	K (L.mol ⁻¹)	$2,64 \times 10^2$	$2,30 \times 10^5$
Lagergreen (Pers.3)	R^2	0,1834	0,0462
	k (menit ⁻¹)	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-2}$
	q_e (mg.g ⁻¹)	1,33	$3,89 \times 10^{-1}$
Ho (Pers.4)	R^2	0,9608	0,9980
	k (g.mg ⁻¹ .menit ⁻¹)	$9,50 \times 10^{-2}$	3,28
	h (mg.g ⁻¹ .menit ⁻¹)	$2,83 \times 10^{-1}$	$3,03 \times 10^2$
	q_e (mg.g ⁻¹)	1,73	9,61

Berdasarkan model kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) menggunakan biosorben dari polimer ekstrak tanaman buah rambutan diketahui bahwa model kinetika Ho paling mendekati dengan model adsorpsi baik Cu(II) maupun Pb(II). Pada model kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) menggunakan model kinetika Langmuir-Hinshelwood kurang realistis karena nilai kesetimbangan adsorpsi

bernilai negatif (-), padahal untuk sebuah nilai kesetimbangan adsorpsi bernilai negatif (-) menunjukkan bahwa proses adsorpsi tidak beralan justru bergerak ke arah reaktan. Model kinetika Santosa dan Lagergreen juga tidak tetapt untuk menggambarkan model adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) karena nilai regresi linearnya sangat kecil. Kapasitas adsorpsi (q_e) dengan model kinetika Ho sebesar $1,73 \text{ mg.g}^{-1}$ untuk

Cu(II) dan $9,61 \text{ mg.g}^{-1}$ untuk Pb(II). Hal tersebut membuktikan bahwa model kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) mengikuti mekanisme kinetika pseudo orde 2.

KESIMPULAN

Keseimbangan adsorpsi ion Cu dan Pb terjadi pada menit yang sama yaitu pada menit ke-10 tetapi kapasitas adsorpsi pada menit tersebut berbeda. Adsorpsi ion Cu dan Pb pada menit ke-10 berturut-turut adalah $0,90$ dan $9,64 \text{ mg.g}^{-1}$. Kinetika adsorpsi Cu(II) dan Pb(II) semua mengikuti model kinetika Ho yaitu mekanisme kinetika pseudo orde 2 dengan nilai k masing-masing adalah $9,50 \times 10^{-2}$ dan $3,28 \text{ g.mg}^{-1}.\text{menit}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

Asuquo, E.; Martin, A.; Nzerem, P.; Siperstein, F.; Fan, X., 2017, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, pp.: 679–698.

Gupta, V. K.; Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review, *J. Environ. Manag.*, vol. 90, pp.: 2313–2342.

Hayati, B.; Maleki, A.; Najafi, F.; Daraei, H.; Gharibi, F.; McKay, G., 2017, Adsorption of Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ metal ions from aqueous solution by PPI/SiO₂ as new high performance adsorbent: Preparation, characterization,

isotherm, kinetic, thermodynamic studies, *J. Mol. Liq.*, vol. 237, pp.: 428–436.

Hayati, B.; Maleki, A.; Najafi, F.; Daraei, H.; Gharibi, F.; McKay, G., 2017, Super high removal capacities of heavy metals (Pb²⁺ and Cu²⁺) using CNT dendrimer, *J. Hazard. Mater.*, vol. 336, pp.: 146–157.

He, Y.; Wu, P.; Xiao, W.; Li, G.; Yi, J.; He, Y.; Chen, C.; Ding, P.; Duan, Y., 2019, Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by a novel ion imprinted magnetic biosorbent: Adsorption kinetics and mechanisms, *PLoS ONE*, vol. 14(3).

Höhener, P.; Yu, X., 2012, Stable carbon and hydrogen isotope fractionation of dissolved organic groundwater pollutants by equilibrium sorption, *J. Contam. Hydrol.*, vol. 129–130, pp.: 54–61.

Jr., D. L. S.; Daley, J. C.; Stephens, R. L., 2013, *Lead Removal by Ion Exchange*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

Kavak, D., 2012, Removal of lead from aqueous solutions by precipitation statistical analysis and modeling, *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, pp.:1720–1726.

Li, X.; Li, H.; Xu, X.; Guo, N.; Yuan, L.; Yu, H., 2017, Preparation of a Reduced Graphene Oxide @Stainless Steel Net Electrode and Its Application of Electrochemical Removal Pb(II), *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164(4), pp.: E71–E77.

Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: A review on physical

bases, modeling and measurement,
Appl. Geochem, vol. 22, pp.: 249–
275.

Melita, L.; Popescu, M., 2008, Removal of
Cr(VI) from industrial water
effluents and surface waters using
activated composite membranes,
Journal of Membrane Science, vol.
312(1-2), pp.: 157–162.

Perea-Moreno, M.-A.; Sameron-Manzano,
E.; Perea-Moreno, A.-J., 2019,
Biomass as Renewable Energy:
Worldwide Research Trends,
Sustainability, vol. 11(3), 863, pp.:
1-19.

Tawinteung, N.; Parkpian, P.; DeLaune, R.
D.; Jugsujinda, A., 2005,
Evaluation of extraction procedures
for removing lead from
contaminated soil, *J. Environ. Sci.*
Health A Tox. Hazard Subst.
Environ. Eng., vol. 40(2), pp.: 385–
407.

Tsai, W.-C.; de Luna, M. D. G.; Bermillo-
Arriesgado, H. L. P.; Futralan, C.
M.; Colades, J. I.; Wan, M.-W.,
2016, Competitive Fixed-Bed
Adsorption of Pb(II), Cu(II), and
Ni(II) from Aqueous Solution
Using Chitosan-Coated Bentonite,
International Journal of Polymer
Science, vol. 2016, pp.: 1-11.