

KINETIKA DAN THERMODINAMIKA ADSORBSI ORANGE DNA 13 DENGAN ADSORBEN KARBON AKTIF ARANG BATU BARA

Kusmiyati¹, Virgita Dwi Rachmatika², Denny Vitasari³, Ahmad M Fuadi⁴

^{1,2,3,4} Jurusan Teknik Kimia Universitas Muhammadiyah Surakarta

Jl A Yani Tromol Pos 1 Pabelan Surakarta 57102

E-mail: denny.vitasari@gmail.com

Abstrak

Percobaan adsorpsi ini memanfaatkan karbon aktif arang batubara (KAAB) sebagai adsorbennya, yang mana KAAB telah diaktivasi dengan H₂O₂ selama kurang lebih satu jam. Dengan tujuan untuk mempelajari pengaruh dari parameter proses seperti konsentrasi zat warna yang digunakan yaitu Orange DNA 13 yang mana mempunyai berat molekul 696,1 g/mol dan rumus molekul C₂₄H₁₈ClN₇O₁₀S₃ pada konsentrasi 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L dan 100 mg/L, juga pengaruh pH awal cairan limbah Orange DNA 13 pada pH 4, 7 dan 9. Percobaan ini dilakukan secara Batch dengan lama waktu proses adsorpsi yaitu 5 Menit, 15 Menit, 30 Menit, 45 Menit, 60 Menit dan 90 Menit dalam serangkaian alat hot plate stirrer dengan pengadukan 500-700 rpm. Setelah diadsorpsi dan dipisahkan dari padatan adsorbennya dengan centrifuge, hasil percobaan ini dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis untuk mendapatkan nilai absorbansi, konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (Ce) dan konsentrasi solut yang teradsorpsi (Qe). Sedangkan persamaan yang digunakan dalam percobaan ini adalah persamaan Isoterm Langmuir dan Freundlich beserta parameter kinetika model pseudo-second-order rate dan pseudo-first-order rate, yang mana setelah dicapai kesetimbangan pada menit ke-45 baik pada pH 4, 7 atau 9 dapat dilihat bahwa rata-rata persen dye adsorbed 13,42 % - 20,59 %. Dan semakin tinggi konsentrasi zat warna maka harga konstanta adsorpsi k semakin kecil yaitu dari 0,2418 sampai 0,0875.

Kata kunci: adsorpsi ; KAAB; Orange DNA 13; spectrophotometer UV/VIS

Pendahuluan

Limbah cair industri tekstil adalah semua buangan cair yang berasal dari hasil kegiatan proses produksi tekstil yang mengandung zat kimia, zat pewarna, zat-zat pembantu yang tidak digunakan lagi. Limbah cair pada industri tekstil ini pada umumnya bersifat basa, dengan kandungan zat organik tinggi, berbau dan berwarna (Sulistyoweni, 1994).

Limbah cair tekstil mempunyai karakteristik sebagai berikut: Mempunyai warna yang pekat, Bersifat sangat basa, Padatan tersuspensi tinggi, Mempunyai pH tinggi, BOD tinggi (kandungan BOD bervariasi antara 50-10.000 mg/L, tergantung pada macam jenis tekstil yang dihasilkan). Proses pewarnaan menjadi sumber utama limbah tekstil yang berupa zat anorganik nitrogen dan urea, zat pengental yang mempunyai COD tinggi, zat warna, dan kadang-kadang kandungan logam krom (Cr) dan tembaga (Cu).

Tujuan utama pengolahan limbah cair adalah untuk mengurangi kandungan zat pencemar hingga memenuhi syarat yang diijinkan untuk bahan buangan. Secara umum terdapat 3 metode pengolahan limbah cair, yaitu (Tchobanoglous and Burton, 1991): Pengolahan secara fisika, Pengolahan secara Kimia, dan pengolahan secara biologi. Sebagian besar limbah cair yang berasal dari proses pewarnaan dan pencelupan tidak bisa terdegradasi secara biologi. Sementara, sebagian besar pengolahan limbah cair konvensional menggunakan proses biologi. Cara ini hanya bisa mengurangi kadar *Biological Oxygen Demand* (BOD) dalam air limbah, namun tidak bisa mengatasi limbah yang berasal dari pencelupan warna secara optimal. Untuk mengatasi limbah cair yang berasal dari proses pewarnaan dan pencelupan diperlukan lebih dari satu proses pengolahan limbah atau dengan kombinasi dari beberapa proses pengolahan limbah (Chatterjee et al, 2001).

Metode adsorpsi ini digunakan sebagai langkah yang efektif untuk mengatasi pencemaran limbah tekstil karena penggunaan adsorben yang murah dan ramah lingkungan juga dilakukan agar biaya proses adsorpsi dapat ditekan. Adsorben dari bahan alam yang ramah lingkungan atau material hasil limbah industri merupakan bahan yang potensial untuk digunakan. Adapun syarat sebagai adsorben memiliki luas permukaan (*surface area*), volume internal yang besar, yang ditunjukkan dengan porositas. Kekuatan mekanis yang baik serta ketahanan terhadap abrasi sangat penting, mengingat adsorben akan mengalami proses regenerasi berulang-ulang pada saat digunakan. Agar dapat memisahkan bahan dengan baik, maka adsorben harus memiliki kemampuan transfer massa yang baik (Yang, 2003).

Arang batubara (*bottom ash*) mempunyai syarat tersebut dan memiliki gugus karbon sehingga dapat dijadikan karbon aktif. Arang batubara tidak memiliki nilai ekonomis, dengan pemanfaatan sebagai adsorben akan mempunyai keuntungan ekonomi. Studi tentang kesetimbangan dan kinetika adsorpsi pada penggunaan karbon aktif sebagai adsorben menurunkan kadar zat warna dari limbah tekstil sangat terbatas. Padahal pengetahuan ini sangat penting untuk merancang suatu proses yang optimum. Dalam hal ini akan dipelajari pengaruh pH dan konsentrasi zat warna mula-mula terhadap kesetimbangan dan kinetika adsorpsi pada penggunaan KAAB sebagai adsorben sehingga diketahui waktu optimum adsorpsi dan efisiensi adsorben dengan banyaknya konsentrasi solut yang teradsorpsi (Q).

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari Mempelajari pengaruh dari parameter proses seperti konsentrasi zat warna, pH awal cairan limbah serta lama waktu proses adsorpsi terhadap proses adsorpsi zat warna. Dan menentukan persamaan kinetika dan kesetimbangan adsorpsi zat warna dari limbah cair industri tekstil dengan menggunakan adsorben berupa karbon aktif arang batubara (KAAB).

Adsorpsi

Konsep dasar pengolahan limbah cair dengan menggunakan *adsorpsi* ini adalah proses yang terjadi dimana adanya pemisahan suatu komponen tertentu dari suatu fluida (cairan atau gas) berpindah ke permukaan zat padat yang menyerap (adsorben). Adsorpsi sudah sejak dulu sering digunakan dalam penghilangan zat warna. Adsorpsi merupakan salah satu proses yang digunakan dalam pengolahan limbah cair, limbah perusahaan tersebut berasal dari bekas pencelupan dan pencucian (Gupta et al.,2008).

Kecepatan adsorpsi tergantung pada perubahan konsentrasi, luas permukaan adsorben, suhu, tekanan (untuk gas), ukuran partikel, dan porositas adsorben. Selain itu juga tergantung pada ukuran molekul bahan yang akan diadsorpsi, dan viscositas campuran yang akan dipisahkan (cairan, gas).

Isoterm adsorpsi adalah hubungan kesetimbangan antara konsentrasi dalam fase fluida dan konsentrasi di dalam partikel adsorben pada suhu tertentu. Untuk gas, konsentrasi itu biasanya dinyatakan dalam persen mol atau tekanan parsial. Untuk zat cair, konsentrasi itu dinyatakan dalam satuan massa, seperti bagian per sejuta (parts per million, ppm). Konsentrasi adsorben pada zat padat dinyatakan sebagai massa yang teradsorpsi per satuan massa adsorben awal (Mc. Cabe, dkk, 1987).

Model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freudlich umum digunakan pada adsorpsi cairan dengan konsentrasi rendah.

1. Isoterm Langmuir

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{bQ_o C_e} \tag{1}$$

2. Isotherm Freundlich

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K + (1/n) \cdot \text{Log } C_e \tag{2}$$

Kesetimbangan atau termodinamika hanya memberikan data mengenai keadaan akhir suatu proses. Untuk mengetahui perubahan adsorpsi terhadap waktu maka perlu dipelajari kinetika adsorpsi. Model yang cukup sederhana untuk menggambarkan kinetika adsorpsi adalah model *pseudo-first-order rate* dan model *pseudo-second-order rate* (Azizian, 2004).

1. Model *pseudo-first-order rate*

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \tag{3}$$

$$\text{Log}(Q_e - Q) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \tag{4}$$

Di mana Q dan Qe adalah adalah jumlah zat teradsorpsi tiap unit massa adsorben (mmol/kg) pada saat t dan pada kesetimbangan, k_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1.

2. Model *pseudo-second-order rate*

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \tag{5}$$

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \tag{6}$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \tag{7}$$

Di mana k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 2.

Metode Penelitian

Pengolahan limbah cair industri tekstil ini dilakukan dengan menggunakan limbah sintesis dengan zat warna *Orange DNA 13* yang dilakukan di laboratorium Teknik Kimia FT UMS. Eksperimen ini dijalankan dengan memanfaatkan karbon aktif arang batubara (KAAB) yang telah diaktivasi dengan H₂O₂ selama kurang lebih satu jam ini sebagai adsorben bertujuan untuk mempelajari pengaruh dari parameter proses seperti konsentrasi zat warna yang digunakan yaitu *Orange DNA 13* yang mana mempunyai berat molekul 696,1 g/mol dan rumus molekul C₂₄H₁₈CIN₇O₁₀S₃ pada konsentrasi 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L dan 100 mg/L, juga pengaruh pH awal cairan limbah Orange DNA 13 pada pH 4, 7 dan 9. Percobaan ini dilakukan secara *Batch* dengan lama waktu proses adsorpsi yaitu 5 Menit, 15 Menit, 30 Menit, 45 Menit, 60 Menit dan 90 Menit dalam serangkaian alat hot plate stirrer dengan pengadukan 500-700 rpm. Setelah diadsorpsi dan dipisahkan dari padatan adsorbennya dengan centrifuge, hasil percobaan ini dianalisis dengan menggunakan *spektrofotometer UV/Vis* untuk mendapatkan nilai absorbansi, konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (C_e) dan konsentrasi solut yang teradsorpsi (Q_e).

Peralatan Utama

Spektrofotometer UV/VIS adsorpsi adalah sebuah instrumen untuk mengukur absorbansi/penyerapan cahaya dengan energi (panjang gelombang) tertentu oleh suatu atom/molekul.

Bahan

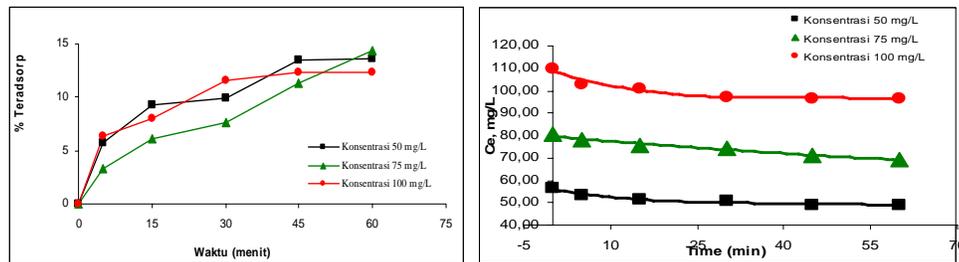
- **Limbah Cair Industri Tekstil Sintesis**

Limbah cair industri tekstil sintesis ini dibuat dengan menggunakan zat warnha *Orange DNA 13*

- **Adsorben**

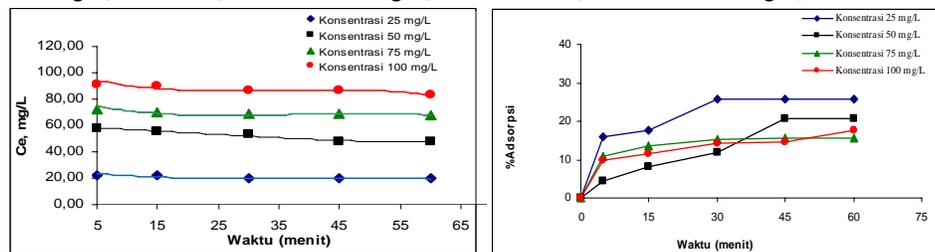
Adsorben yang digunakan dalam eksperimen ini adalah Karbon Aktif Arang Batubara (KAAB) yang telah diaktivasi dengan H₂O₂ selama kurang lebih satu jam.

Hasil dan Pembahasan



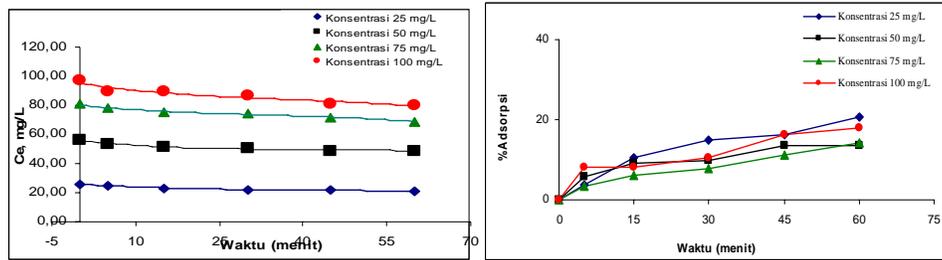
Gambar 1. Grafik Hubungan Waktu Adsorpsi dengan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C) pada pH 4 dan % Adsorpsi dalam adsorben.

Gambar 1 menunjukkan bahwa terjadi penurunan konsentrasi yang cukup besar sampai menit ke-15. Adanya penurunan konsentrasi zat warna pada proses adsorpsi membuktikan bahwa KAAB dapat digunakan untuk menyerap zat warna *Orange DNA 13*. Kesetimbangan juga dapat diketahui yaitu pada waktu menit ke-45 dimana tidak ada lagi perubahan konsentrasi dengan grafik yang telah stabil. Jumlah konsentarsi zat warna yang terjerap yaitu 13,42% (konsentrasi 50 mg/L); 11,35% (konsentrasi 75 mg/L); dan 12,29% (konsentrasi 100 mg/L).



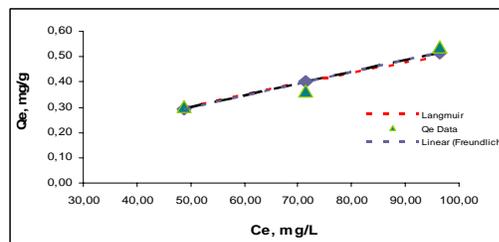
Gambar 2. Grafik Hubungan Waktu Adsorpsi dengan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C) pada pH 7 dan %_Adsorpsi dalam adsorben.

Gambar 2 menunjukkan bahwa terjadi penurunan konsentrasi yang cukup besar sampai menit ke-30. Kesetimbangan juga dapat diketahui yaitu pada waktu menit ke-45 dimana tidak ada lagi perubahan konsentrasi dengan grafik yang telah stabil. Jumlah konsentarsi zat warna yang terjerap yaitu 25,87% (konsentrasi 25 mg/L); 20,62% (konsentrasi 50 mg/L); 15,47% (konsentrasi 75 mg/L); dan 14,43% (konsentrasi 100 mg/L).



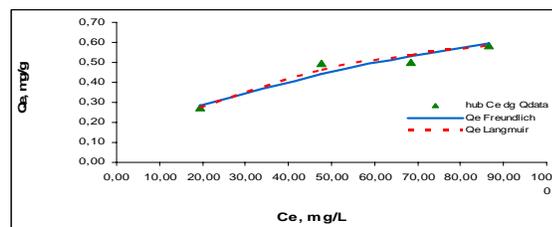
Gambar 3. Grafik Hubungan Waktu Adsorpsi dengan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C_e) pada pH 9 dan % Adsorpsi dalam adsorben.

Gambar 3 menunjukkan bahwa terjadi penurunan konsentrasi yang cukup besar sampai menit ke-15. Kesetimbangan juga dapat diketahui yaitu pada waktu menit ke-45 dimana tidak ada lagi perubahan konsentrasi dengan grafik yang telah stabil. Jumlah konsentrasi zat warna yang terjerap yaitu 29,21% (konsentrasi 25 mg/L); 39,77% (konsentrasi 50 mg/L); 43,97% (konsentrasi 75 mg/L); dan 48,34% (konsentrasi 100 mg/L).



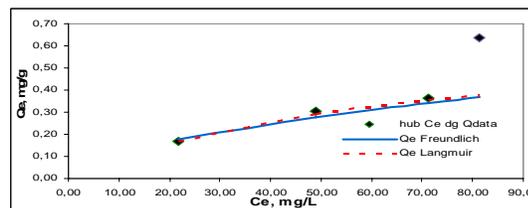
Gambar 4. Grafik Hubungan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C_e) pada pH 4 dengan Konsentrasi Solut yang Teradsorpsi (Q_e data dan Q_e hitung (Langmuir dan Freundlich)).

Gambar 4 menunjukkan bahwa Q_e Freundlich lebih mendekati Q_e data dari pada Q_e Langmuir ini menunjukkan bahwa isoterm adsorpsi Freundlich yang sesuai untuk penelitian ini. Adsorpsi Langmuir akan lebih cepat jenuh karena penyerapan hanya bersifat monomolekuler/monolayer sehingga daerah aktif pada adsorben tidak dapat mengikat zat warna lebih banyak (lebih dari satu molekul/lapis).



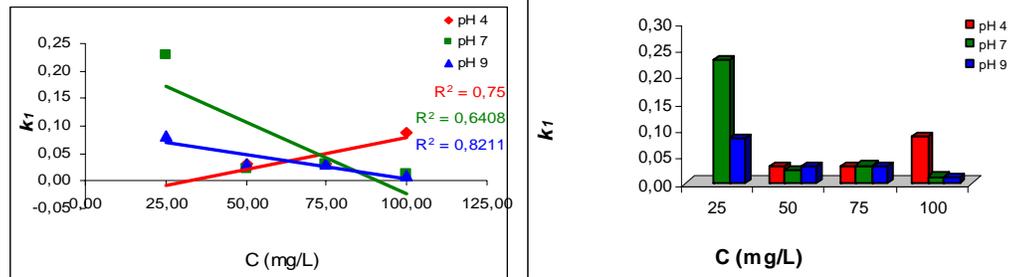
Gambar 5. Grafik Hubungan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C_e) pada pH 7 dengan Konsentrasi Solut yang Teradsorpsi (Q_e data dan Q_e hitung (Langmuir dan Freundlich)).

Gambar 5 menunjukkan bahwa Q_e Langmuir lebih mendekati Q_e data dari pada Q_e Freundlich ini menunjukkan bahwa isoterm adsorpsi Langmuir yang sesuai untuk penelitian ini. Hubungan antara konsentrasi zat warna dengan konsentrasi solut yang teradsorpsi dapat terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi zat warna maka akan semakin tinggi juga konsentrasi solut pada adsorben.



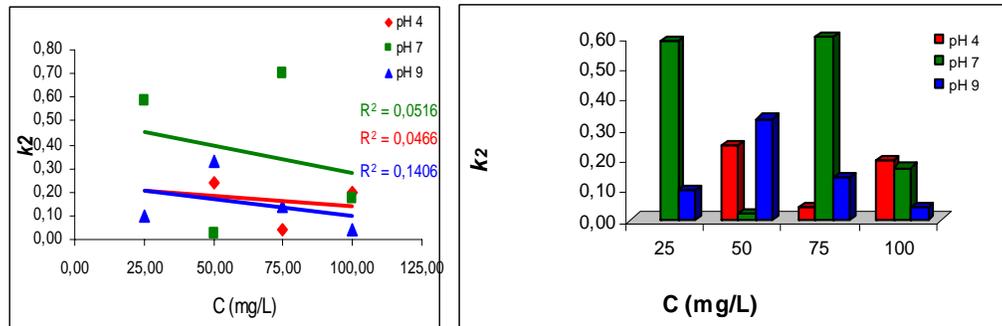
Gambar 6. Grafik Hubungan Konsentrasi Zat Warna Setelah Adsorpsi (C_e) pada pH 9 dengan Konsentrasi Solut yang Teradsorpsi (Q_e data dan Q_e hitung (Langmuir dan Freundlich)).

Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi zat warna maka akan semakin tinggi juga konsentrasi solut pada adsorben. Hal ini menunjukkan bahwa penjerapan zat warna oleh KAAB (Karbon Aktif Arang Batubara) dapat lebih optimal pada konsentrasi tinggi. Nilai Q_e Freundlich lebih mendekati Q_e data dari pada Q_e Langmuir ini menunjukkan bahwa isoterm adsorpsi Freundlich yang sesuai untuk penelitian ini, mengingat bahwa isoterm ini digunakan untuk adsorpsi zat cair dan berasumsi bahwa luas permukaan daerah aktif pada adsorben berbeda-beda. Adapun terjadinya error tersebut karena proses adsorpsi kurang berjalan maksimal, seperti pengaruh waktu proses adsorpsi maupun dalam analisis dengan Spektrofotometer UV-VIS.



Gambar 7. Hubungan Konsentrasi Zat Warna (C_0) dengan Konstanta Kecepatan Adsorpsi (k_1) pada pH 4, pH 7, dan pH 9.

grafik diatas ditunjukkan bahwa hubungan konsentrasi zat warna (C_0) dengan konstanta kecepatan adsorpsi (k_1) pada model *pseudo-first-order rate* (orde 1) didapatkan harga kesalahan relatif (R^2) sebesar 0,75 (pada pH 4); 0,6408 (pada pH 7); dan 0,8211 (pada pH 9).



Gambar 8. Hubungan Konsentrasi Zat Warna (C_0) dengan Konstanta Kecepatan Adsorpsi (k_2).

Pada model *pseudo-second-order rate* (orde 2) harga konstanta kecepatan adsorpsi (k_2) yang tidak menentu dipengaruhi oleh konsentrasi zat warna (C_0). Yang mana semakin tinggi konsentrasi zat warna (C_0) maka harga konstanta adsorpsi (k_2) akan semakin kecil. Dan didapatkan harga kesalahan relatif (R^2) sebesar 0,0466 (pada pH 4); 0,0516 (pada pH 7); dan 0,1406 (pada pH 9).

Kesimpulan

- Semakin tinggi konsentrasi zat warna (C) maka akan semakin tinggi juga konsentrasi solut pada adsorben (Q) dan pada penelitian ini kesetimbangan terjadi pada menit ke-45.
- Isoterm Adsorpsi Freundlich merupakan model isoterm adsorpsi yang sesuai untuk percobaan Adsorpsi zat warna *Orange DNA 13* dengan KAAB pada pH4 dan pH 9 sedangkan isoterm adsorpsi Langmuir lebih sesuai untuk percobaan tersebut pada pH 7.
- Kinetika model *pseudo-first-order rate* (orde 1) lebih sesuai untuk proses adsorpsi pada ini.
- Karbon Aktif Arang Batubara (KAAB) dapat digunakan sebagai adsorben pengolahan limbah cair.

Daftar Pustaka

Azizian, S. (2004), *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*, Journal of Colloid and Interface Science, 276(1): 47-52.

Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Roberts, R.A.,1991. Physical Adsorption of Gases by Microporous Carbons. Colloids Surf. 58,385-400.

- Chatterjee, D., B. Ruj, A. Mahata, 2001, " *Adsorption and Photochemicals of Colour Removal From Wastewater Using Flyash and Sunlight*", Catalysis Communication, 2, 113-117.
- Cimino, G., Passerini, A., and Toscano, T., 2000, " *Removal of Toxic Cations and Cr (VI) From Aqueous Solution by Hazelnut Shell*", Wat. Res., 34, 2955-2962.
- Do, D.D., 1998, " *Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics*", Imperial College Press, Queensland.
- Gupta V.K., D. Mohan, S. Sharma, M. Sharma, 2000, " *Removal of Basic Dyes (Rhodamine B and Methylene Blue) from Aqueous Solutions Using Bagasse Fly Ash*", Sep. Science Technology, 35, 2097-2113.
- Ismiingsih, dkk, 1982, " *Pengantar Kimia Zat Warna*", ITB, Bandung.
- Malik, P. K. (2003), *Use of Activated Carbons Prepared From Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36, Dye Pigments*, 56: 239-249.
- McCabe, W. Smith, J., Harriott, P. 1993. " *Unit Operation of Chemical Engineering*", 5th ed, Mc Graw-Hill, inc. New York.
- Sulistiyoweni, 1994, " *Penanganan Limbah Industri Tekstil Di DKI Jakarta*", Pusat Penelitian Sumber Daya manusia dan Lingkungan, Lembaga Penelitian UI, Jakarta.
- Tchobanoglous, G. and F. L. Burton (1991), *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, Mc Graw-Hill Book Co, Singapore.
- Yang, R. T. 2003, " *Adsorbents: fundamentals and Applications*", John Wiley & S