

## KINETIC STUDY ON ADSORPTION OF CHROMIUM(III) TO DIATOMACEOUS EARTH PRE-TREATED WITH SULFURIC AND HYDROCHLORIC ACIDS

### *Kajian Kinetika Adsorpsi Krom(III) Pada Tanah Diatomit Setelah Perlakuan dengan Asam Sulfat dan Asam Klorida*

Nuryono, V.V.H. Susanti, Narsito

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Yogyakarta

#### ABSTRACT

*In this research, the effect of Sangiran diatomaceous earth pre-treatment with sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) and hydrochloric acid (HCl) on the kinetics of adsorption for Cr(III) in aqueous solution has been studied. The research has been carried out by mixing an amount of diatomaceous earth with HCl or  $H_2SO_4$  in various concentrations for two hours at temperature of 150 -200°C. The mixture was washed with water until neutral, and the residue was dried at 70°C for four hours. The result then was used as adsorbent. Adsorption was carried out by mixing an amount of adsorbent with Cr(III) solution in various contact times. Ion adsorbed was determined by analyzing filtrate using atomic absorption spectrophotometry. The effect of pre-treatment on adsorption kinetics was evaluated based on kinetic parameters, i.e. constant of adsorption rate by using Langmuir-Hinshelwood kinetics and using two-process kinetics (fast and slow processes). Adsorption kinetics calculated using LH equation gave negative value for adsorption rate constant of zero order ( $k_0$ ). On the other words, the LH kinetics might not be applied for adsorption of Cr(III) to diatomaceous earth adsorbent. Results of kinetics study approached using two processes (fast and slow) showed that adsorption of Cr(III) occurred in two processes with rate constant of fast adsorption,  $k_c$ , 0.041/menit, rate constant of slow adsorption,  $k_1$ , 0.0089/menit, and of slow desorption,  $k_2$ , 0.089/menit. Pre-treatment with HCl up to 10 M decreased either  $k_c$ ,  $k_1$  or  $k_2$ , while pre-treatment with  $H_2SO_4$  1M increased  $k_c$  to 0.061/menit, decreased  $k_1$  to 0.00424 and  $k_2$  to 0.0139/menit. On pre-treatment with  $H_2SO_4$  higher than 6 M significantly decreased three constants above. Based on the Gibbs energy change (4.31 – 6.79 kJ/mole) showed that adsorption involved physical interaction.*

**Keywords:** adsorption, chromium, diatomaceous earth, kinetics, Langmuir-Hinshelwood

#### PENDAHULUAN

Komponen utama tanah diatomit adalah silika amorf yang mencapai berkisar 55 – 70 % dan alumina yang bergantung lingkungan setempat [1]. Tanah diatomit dikenal sebagai bahan alam yang memiliki sifat khusus seperti berpori kecil, massa jenis rendah, mempunyai daya serap air tinggi dan tidak mudah larut dalam asam [2]. Oleh karena itu, tanah diatomit sering dimanfaatkan untuk berbagai keperluan antara lain sebagai bahan penyaring (*filter*), pengisi (*filler*), isolasi, pendukung, katalis, dan adsorben [3]. Kajian pemanfaatan tanah diatomit sebagai adsorben untuk berbagai senyawa telah banyak dilakukan. Priatna dkk [4], misalnya, secara khusus telah mengkaji penggunaan tanah sebagai bahan adsorpsi zat warna *malachite green* dan untuk pemurnian air nira tebu.

Beberapa peneliti telah mengkaji berbagai perlakuan sebelum digunakan sebagai adsorben (*pre-treatment*) untuk meningkatkan efektivitas dan selektivitas. Mahdian [2] memodifikasi tanah diatomit yang telah diaktifkan dengan senyawa 2-merkaptobenzotiasol (MBT) untuk adsorpsi logam transisi Zn(II), Co(II), dan Ni(II), sedangkan Purwanto [5] untuk adsorpsi Hg(II). Selain dengan menambahkan situs aktif, perlakuan juga dilakukan dengan mengefektifkan gugus yang telah ada. Nuryono dkk mengkaji pengaruh pemanasan [6] dan asam (HCl dan  $H_2SO_4$ ) [7] terhadap kemampuan tanah dalam mengadsorpsi ion logam Cr(III) dan Cd(II). Hasil menunjukkan bahwa pemanasan sampai 500°C tidak mempengaruhi kemampuan tanah dalam mengadsorpsi logam yang dikaji, sedangkan pemanasan di atas 500°C menurunkan kemampuan karena diduga adanya

pengurangan gugus silanol yang sangat berperan sebagai situs aktif.

Pengaruh perlakuan asam sangat bervariasi bergantung pada jenis asam dan ion logam yang diteliti. Terhadap adsorpsi Cd(II), perlakuan dengan HCl (8 M) dapat meningkatkan kapasitas dari 23,0 mg/g menjadi 38,5 mg/g, sedangkan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12 M) menurunkan kapasitas sampai 10,1 mg/g. Terhadap adsorpsi Cr(III), perlakuan dengan HCl (8 M) menurunkan kapasitas dari 30,6 mg/g menjadi 6,1 mg/g, sedangkan perlakuan dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M) kapasitas menurun menjadi 5,6 mg/g. Pengaruh perlakuan asam baik dengan HCl maupun dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tidak secara signifikan mempengaruhi energi adsorpsi. Energi adsorpsi untuk Cd(II) berkisar antara 21,6 – 26,9 kJ/mol, sedangkan untuk adsorpsi Cr(III) berkisar antara 15,9 – 22,1 kJ/mol.

Di samping pemanasan dan dengan asam, pengaruh perlakuan dengan natrium etilendiamintetraasetat (Na<sub>2</sub>EDTA) terhadap Cr(III) [8] dan Cd(II) [9] juga telah dilaporkan. Hasil menunjukkan bahwa perlakuan dengan Na<sub>2</sub>EDTA 0,01 M dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi Cr(III) dari 64,47 mg/g menjadi 94,10 mg/g dan meningkatkan adsorpsi Cd(II) dari 17,45 mg/g menjadi 21,79 mg/g. Kajian kinetika menunjukkan bahwa adsorpsi Cd(II) pada tanah diatomit setelah diperlakukan dengan Na<sub>2</sub>EDTA berlangsung melalui satu tahap, sedangkan adsorpsi Cr(III) dapat didekati dengan dua proses.

Dalam paper ini dilaporkan kajian kinetika adsorpsi Cr(III) dalam larutan pada tanah diatomit yang telah diperlakukan dengan asam klorida dan asam sulfat. Model kinetika menurut Langmuir-Hinshelwood yang dihasilkan oleh Jin dkk [10] dievaluasi. Di samping itu, pendekatan dengan model proses dua tahap seperti yang diusulkan oleh Nuryono [8] juga dilaporkan.

## METODE PENELITIAN

### Bahan Kimia

Bahan berupa larutan standar Cr(III) diperoleh dari melarutkan garam masing-masing CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merck, Jerman). Larutan asam klorida dan sulfat dibuat dengan mengencerkan larutan asam pekat masing-masing HCl 37% massa dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% massa (Merck, Jerman). Tanah diatomit dari daerah Sangiran, Sragen, Jawa Tengah dipersiapkan dengan menggiling dan mengayaknya

sehingga butiran yang dihasilkan lolos pada ukuran ayakan 250 mesh.

### Peralatan

Peralatan yang digunakan antara lain alat pembuat adsorben, yaitu pemanas yang dilengkapi dengan pengaduk (*stirring hotplate*), lumpang agat, dan ayakan ukuran 250 mesh. Peralatan untuk adsorpsi berupa alat sentrifius (Model 228 maks 3400 rpm, Fischer Scientific, USA), Untuk analisis digunakan peralatan berupa spektrofotometer serapan atom (SSA), Perkin Elmer 3110, USA.

### Prosedur Penelitian

#### *Perlakuan Tanah Diatomit dengan Asam*

Perlakuan tanah dikerjakan dengan menggunakan prosedur seperti yang dilakukan oleh Nuryono dkk [7]. Tanah yang lolos pada ayakan ukuran 250 mesh seberat 2 g dicampur dengan larutan asam volume 50 mL. Campuran di panaskan sambil diaduk selama 1 jam (dihitung mulai waktu mendidih) dengan temperatur berkisar 150 – 250°C bergantung pada konsentrasi asam. Setelah itu campuran didinginkan, disaring dengan kertas saring Whatman 42 dan dicuci dengan akuades sampai pH filtrat 6-7. Residu dikeringkan pada temperatur 70°C selama 5 jam dan kemudian digunakan sebagai adsorben. Perlakuan di atas diulangi untuk jenis dan konsentrasi asam yang berbeda.

#### *Adsorpsi Cr(III)*

Seberat 0,025 g adsorben (tanah yang telah diperlakukan dengan asam) ditambah 50 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi tertentu. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam dan setelah itu disentrifius. Ion Cr(III) yang tidak teradsorpsi ditentukan dengan menganalisis supernatan menggunakan SSA. Jumlah logam teradsorpsi dihitung selisih jumlah logam mula-mula dengan logam yang tidak teradsorpsi. Pekerjaan ini diulangi untuk berbagai jenis perlakuan dengan berbagai asam, variasi waktu kontak dan konsentrasi awal ion logam. Dengan menggunakan persamaan Langmuir-Hinshelwood tetapan laju adsorpsi dapat ditentukan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

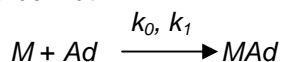
Hasil pengamatan terhadap jumlah Cr(III) yang teradsorpsi pada berbagai waktu kontak dapat dilihat pada Gambar I.

**Gambar 1** Kurva hubungan antara Cr(III) teradsorpsi dengan waktu kontak pada adsorben tanah yang telah diperlakukan dengan berbagai konsentrasi asam: (a) asam klorida, (b) asam sulfat.

**Tabel 1** Nilai tetapan laju adsorpsi adsorpsi Cr(III) pada tanah diatomit setelah berbagai perlakuan

| Perlakuan                      | Konsentrasi, (M) | $k_1$ ( $10^{-4}$ menit $^{-1}$ ) | $-k_0$ ( $10^3$ L/mol) |
|--------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|
| HCl                            | 0                | 1,05                              | 1,93                   |
|                                | 3                | 3,35                              | 1,82                   |
|                                | 6                | 0,46                              | 1,94                   |
|                                | 8                | 0,69                              | 1,90                   |
|                                | 10               | 1,65                              | 1,89                   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0                | 1,05                              | 1,93                   |
|                                | 0,5              | 0,98                              | 2,76                   |
|                                | 1,0              | 6,55                              | 1,73                   |
|                                | 6,0              | 0,44                              | 1,98                   |
|                                | 10,0             | 1,44                              | 1,85                   |
|                                | 15               | 0,18                              | 1,83                   |

Didasarkan pada model kinetika adsorpsi dalam larutan yang dikemukakan oleh Langmuir-Hinshelwood, Jin dkk. [10] melaporkan penjabaran sebagai berikut:



dan laju adsorpsi dinyatakan dengan persamaan:

$$-r_M = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_1[M]}{(1+k_0[M])}$$

Penyelesaian persamaan tersebut menghasilkan

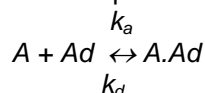
$$\ln \frac{[M]_0/[M]}{[M]_0 - [M]} + k_0 = \frac{k_1 t}{([M]_0 - [M])}$$

di mana  $[M]_0$  dan  $[M]$  masing-masing konsentrasi awal dan konsentrasi setelah proses adsorpsi,  $k_0$  dan  $k_1$  masing-masing tetapan laju reaksi order nol dan satu, dan  $t$  waktu adsorpsi. Dengan membuat kurva hubungan antara  $\ln([M]_0/[M])/([M]_0 - [M])$  lawan  $k_1 t / ([M]_0 - [M])$  maka diperoleh intersep yang merupakan nilai negatif dari  $k_0$  dan kemiringan (*slope*) merupakan nilai  $k_1$ . Dari kurva diperoleh hasil sebagaimana disajikan dalam Tabel 1.

#### Koreksi Kinetika Model Jin dkk. [10]

Beberapa kelemahan dapat dikemukakan dari hasil perhitungan dengan menggunakan model Jin, Persamaan (3) di atas. Pertama, Jin dkk tidak menjelaskan dari mana  $k_0$  dan  $k_1$  diperoleh dan pengertian istilah "reaksi" untuk kedua tetapan itu jika dikaitkan dengan proses adsorpsi ion logam. Apakah reaksi itu merupakan proses adsorpsi yang berlangsung melalui dua proses bersama-sama yang masing-masing mempunyai order 1 dan 0 atau secara berurutan dari order 1 kemudian order 0. Kedua,  $k_0$  yang merupakan tetapan laju suatu proses seharusnya bernilai positif dan tidak pernah negatif. Jika  $k_0$  dibuat nilai mutlak, Jin juga tidak memberikan alasan yang pendasari perubahan itu. Oleh karena itu, Persamaan (2) yang dilaporkan oleh Jin dkk nampaknya perlu dikoreksi. Nampaknya, persamaan itu diperoleh dari penjabaran seperti yang dituliskan oleh Laider dan Meiser [11] sebagai berikut:

Adsorpsi adsorbat A dalam adsorben Ad dapat digambarkan oleh persamaan



dengan  $k_a$  dan  $k_d$  masing-masing merupakan tetapan laju adsorpsi dan desorpsi.

Laju adsorpsi  $v_a$  dapat dituliskan

$$v_a = k_a [A](1-\theta)$$

dengan  $\theta$  fraksi permukaan adsorben yang telah tertutup adsorbat. Laju desorpsi  $v_d$  sebanding hanya dengan konsentrasi adsorbat yang

teradsorpsi pada permukaan, atau dengan  $\theta$  sehingga dapat dituliskan

$$v_d = k_d \theta$$

Pada keadaan setimbang, laju adsorpsi dan desorpsi sama, jadi

$$k_a [A](1-\theta) = k_d \theta \quad (1)$$

atau

$$\theta(1-\theta) = \frac{k_a [A]}{k_d} \quad (2)$$

Perbandingan  $k_a / k_d$  adalah tetapan kesetimbangan dan dapat ditulis sebagai  $K$ , sehingga

$$\theta(1-\theta) = K[A] \quad (3)$$

atau

$$\theta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

Apabila adsorbat yang telah terikat pada permukaan mengalami perubahan (reaksi tunggal) maka laju reaksi sebanding dengan fraksi  $\theta$  dan menjadi

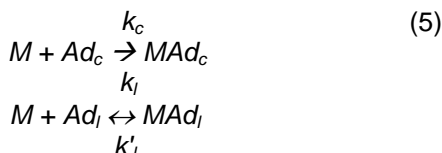
$$v = k\theta = \frac{kK[A]}{1 + K[A]}$$

Persamaan ini diturunkan dengan asumsi bahwa adsorpsi berlangsung cepat dan diikuti dengan reaksi adsorbat yang lambat. Pada konsentrasi rendah,  $K[A] \ll 1$  sehingga kinetika mengikuti order 1,  $v = kK[A] = k_1[A]$ . Pada konsentrasi tinggi,  $K[A] \gg 1$  sehingga kinetika mengikuti order 0,  $v = k_0$ .

Dari uraian di atas jelas bahwa persamaan laju adsorpsi yang diusulkan oleh Jin dkk tidak dapat diterapkan pada adsorpsi ion logam karena ion logam yang telah teradsorpsi tidak mengalami reaksi lanjut sehingga tidak ada tetapan laju reaksi, baik  $k_1$  dan  $k_0$ . Andaikan terjadi reaksi, nilai  $k_1$  dan  $k_0$  tentu tidak dapat diperoleh secara bersama-sama dengan satu persamaan karena kedua nilai itu didasarkan pada kondisi (konsentrasi ion logam) yang berbeda.

Dalam paper ini diusulkan suatu model yang menggambarkan kinetika proses adsorpsi ion logam dalam larutan pada adsorben tanah diatomit sebagaimana telah dilaporkan oleh Nuryono [8]. Karena tanah merupakan bahan alam yang homogenitas situs aktif sangat rendah maka proses adsorpsi dapat berlangsung melalui dua proses, yaitu cepat dan lambat, dan kedua proses itu dapat bersama-sama. Proses cepat berlangsung dalam waktu yang pendek dan proses lambat berlangsung lama.

Dengan asumsi bahwa proses mengikuti order 1 maka adsorpsi dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi



dengan  $M$  merupakan ion logam (adsorbat),  $Ad_c$  dan  $Ad_l$  masing-masing merupakan situs adsorben untuk adsorpsi cepat dan lambat, dan  $MAd_c$  dan  $MAd_l$  adalah adsorben yang telah mengadsorpsi logam  $M$ ,  $k_c$  dan  $k_l$  masing-masing merupakan tetapan laju adsorpsi cepat dan lambat,  $k'_l$  merupakan tetapan laju adsorpsi pada proses lambat. Nilai  $k'_c$  diabaikan karena jauh lebih kecil daripada  $k_c$ . Pada  $t$  mendekati nol, laju adsorpsi atau laju pengurangan konsentrasi logam hanya ditentukan oleh adsorpsi cepat sehingga diperoleh

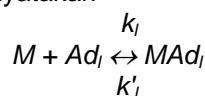
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_l [M]$$

Integrasi mulai dari  $[M]_0$  pada  $t_0$  sampai  $[M]$  pada waktu  $t$  diperoleh

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_l t$$

Dengan menggambarkan kurva hubungan antara  $\ln[M]_0/[M]$  versus  $t$  maka akan diperoleh slop yang merupakan nilai tetapan laju adsorpsi tahap cepat,  $k_c$ .

Setelah proses cepat berakhir, adsorpsi ditentukan oleh proses lambat yang diasumsikan berlangsung secara reversibel sehingga adsorpsi dapat dinyatakan



Laju pengurangan logam  $M$  dinyatakan oleh

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_l [M] - k'_l [MAd_l]$$

Jika  $[M]$  hanya berasal dari larutan awal maka  $[M]_0 - [M] = [MAd_l]$  dan dihasilkan

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_l + k'_l)[M] - k'_l [M]_0$$

Integrasi menghasilkan

$$\ln \frac{k_l [M]_0}{(k_l + k'_l)[M] - k'_l [M]_0} = (k_l + k'_l)t$$

Setelah proses mencapai kesetimbangan maka berlaku  $-d[M]/dt = 0$  dan diperoleh

$$k_l [M]_e = k'_l ([M]_0 - [M]_e)$$

dengan supskrip  $e$  menunjukkan konsentrasi pada keadaan setimbang, dan kemudian

$$[M]_e = \frac{k'_l}{(k_l + k'_l)} [M]_0$$

Persamaan (7) dapat dituliskan kembali menjadi

$$\ln \left( \frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right) = (k_l + k'_l)t$$

Dengan menggambarkan kurva hubungan  $\ln([M]_0 - [M]_e)/[M] - [M]_e$  versus  $t$  akan diperoleh slop ( $s$ ) yang merupakan nilai  $k_l + k'_l$ . Jika digabung dengan Persamaan (12) maka nilai  $k_l$  dan  $k'_l$  dapat dihitung dengan menggunakan persamaan

$$k_l = \left( 1 - \frac{[M]_e}{[M]_0} \right) \times s$$

$$k'_l = \frac{[M]_e}{[M]_0} \times s$$

Tetapan kesetimbangan adsorpsi-desorpsi tahap lambat,  $K_l$  diperoleh dari nilai  $k_l/k'_l$  dan energi bebas Gibbs pada keadaan standar adsorpsi-desorpsi tahap lambat dapat dihitung dari

$$\Delta G^{\circ}_{a-d} = -RT \ln K_l$$

Gambar 1 menunjukkan bahwa adsorpsi cepat Cr(III) pada adsorben berakhir setelah 5 menit, selanjutnya diikuti oleh proses lambat sampai menit ke-60 dan mencapai kesetimbangan di atas menit ke-60. Pengolahan data untuk proses adsorpsi sampai menit ke-5 dari Gambar 1 mendapatkan nilai  $k_c$  dan pada proses adsorpsi lambat dengan menggunakan Persamaan (20), (21), dan (23) diperoleh hasil  $k_l$  dan  $k'_l$  yang disajikan dalam Tabel 2.

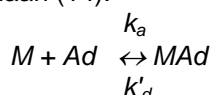
**Tabel 2** Nilai beberapa tetapan laju adsorpsi Cr(III) pada adsorben tanah diatomit

| Jenis Asam                     | Konsentrasi | $k_c$<br>( $10^{-2}$ /menit) | $k_l$<br>( $10^{-2}$ /menit) | $k'_l$<br>( $10^{-2}$ /menit) | K<br>( $k_l/k'_l$ ) | $\Delta G^{\circ}_{a-d}$<br>(kJ/mol) |
|--------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| HCl                            | 0           | 4,06                         | 0,870                        | 8,94                          | 0,10                | 5,81                                 |
|                                | 3           | 4,32                         | 0,812                        | 7,27                          | 0,11                | 5,46                                 |
|                                | 6           | 3,62                         | 0,324                        | 3,89                          | 0,08                | 6,19                                 |
|                                | 8           | 3,31                         | 0,248                        | 2,70                          | 0,09                | 5,96                                 |
|                                | 10          | 3,41                         | 0,279                        | 2,21                          | 0,13                | 5,17                                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0           | 4,06                         | 0,870                        | 8,94                          | 0,10                | 5,81                                 |
|                                | 0,5         | 5,86                         | 0,090                        | 1,37                          | 0,07                | 6,79                                 |
|                                | 1,0         | 6,10                         | 0,424                        | 1,39                          | 0,31                | 2,96                                 |
|                                | 6,0         | 5,40                         | -                            | -                             | -                   | -                                    |
|                                | 10          | 1,85                         | 0,202                        | 1,12                          | 0,18                | 4,30                                 |
|                                | 15          | 1,38                         | 0,089                        | 1,14                          | 0,08                | 6,35                                 |

**Tabel 3** Nilai tetapan laju adsorpsi dan desorpsi Cr(III) pada adsorben tanah diatomit

| Jenis Asam | Konsentrasi | $k_a$<br>( $10^{-2}$ /menit) | $k_d$<br>( $10^{-2}$ /menit) | $(k_a/k_d)$ | $\Delta G_{a-d}^{\circ}$<br>(kJ/mol) |
|------------|-------------|------------------------------|------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| HCl        | 0           | 2,58                         | 7,20                         | 0,357       | 2,57                                 |
|            | 3           | 2,07                         | 5,50                         | 0,380       | 2,41                                 |
|            | 6           | 2,84                         | 9,50                         | 0,299       | 3,01                                 |
|            | 8           | 1,60                         | 5,70                         | 0,288       | 3,10                                 |
|            | 10          | 2,00                         | 8,00                         | 0,251       | 3,45                                 |

Dari Tabel 2 di atas nampak bahwa untuk adsorben tanah yang diperlakukan dengan air nilai  $k_c$  berada pada order yang sama dengan  $k_l$  dan dua kali lebih kecil daripada  $k'_l$ . Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi Cr(III) pada tanah diatomit yang telah mengalami perlakuan dengan akuades hanya melalui satu proses (lambat) dan tidak dapat dipisahkan menjadi dua proses (cepat dan lambat). Dengan demikian, adsorpsi yang terjadi dapat didekati dengan persamaan (14):



Hal ini berbeda dengan kelakuan tanah yang diperlakukan dengan  $H_2SO_4$  6 M di mana tidak diperoleh nilai  $k_l$  dan  $k'_l$ . Adsorpsi semacam ini berlangsung hanya melalui satu proses, yaitu proses cepat dan berakhir mencapai kesetimbangan.

Adsorpsi itu diduga diperankan oleh keberadaan gugus silanol (Al-OH dan Si-OH) yang mampu menukar atau membentuk ikatan hidrogen kuat dengan molekul air hidrat pada ion logam. Adanya ion logam pengotor pada tanah diatomit yang diduga berikatan relatif kuat, sedangkan ion Cr(III) membentuk hidrat kuat sehingga lebih menyukai berada dalam larutan. Hal ini berakibat proses adsorpsi berlangsung lambat.

### Pengaruh Perlakuan dengan HCl

Tabel 2 menunjukkan bahwa perlakuan dengan HCl mengakibatkan sedikit penurunan baik nilai  $k_c$ ,  $k_l$  dan  $k'_l$ . Hal ini cukup beralasan karena HCl mengakibatkan terjadinya dealuminasi yang dapat mengurangi gugus Al-OH dan menurunkan kemampuan adsorpsi. Karena adsorpsi Cr(III) pada tanah diatomit, baik tanpa perlakuan dengan asam maupun yang diperlakukan dengan HCl, dapat didekati dengan satu proses, persamaan (24), maka nilai  $k_a$  dan  $k_d$  dapat dihitung dan disajikan dalam Tabel 3.

### Pengaruh Perlakuan dengan $H_2SO_4$

Berbeda dengan HCl, perlakuan dengan  $H_2SO_4$  sampai konsentrasi 6 M mengakibatkan

terjadinya peningkatan nilai  $k_c$ . Hal ini diduga bahwa perlakuan dengan asam sulfat dapat mengakibatkan terjadinya pemutusan gugus -O-Si-O- dan O-Al-O- berubah menjadi Si-OH dan Al-OH yang bertanggungjawab terhadap kinetika adsorpsi. Pada perlakuan dengan konsentrasi di atas 6 M,  $k_c$  menurun drastic. Konsentrasi asam yang cukup tinggi berakibat pada perubahan struktur tanah dan perubahan porositas tanah. Walaupun jumlah situs -OH meningkat tetapi kurang efektif sebagai situs adsorpsi karena terpendam di bagian dalam. Dengan demikian, proses adsorpsi Cr(III) pada tanah diatomit yang telah diperlakukan dengan  $H_2SO_4$  cenderung mengikuti proses melalui dua proses (cepat dan lambat).

Kecilnya perbedaan antara tetapan laju adsorpsi dan tetapan laju desorpsi mengakibatkan rendahnya nilai tetapan kesetimbangan dan tingginya nilai energi bebas Gibbs adsorpsi standar,  $\Delta G^{\circ}$  (bernilai positif, berkisar antara 4,30 – 6,69 kJ/mol). Nilai ini mempunyai makna bahwa dalam keadaan standar proses adsorpsi berlangsung tidak spontan. Walaupun demikian, pada penelitian ini proses adsorpsi dapat berlangsung spontan karena proses tidak dalam keadaan standar.

Pendekatan kinetika yang diusulkan ini nampaknya mampu mengatasi kelemahan kinetika yang dilaporkan oleh Jin dkk, yaitu tidak mendapatkan nilai tetapan laju bernilai negatif dan dapat memisahkan dua proses adsorpsi yang terjadi. Kelemahan yang muncul adalah nilai tetapan laju pada tahap cepat hanya menggunakan satu data eksperimen karena cepatnya proses adsorpsi sehingga tidak dapat teramati pada waktu kontak pendek. Hal ini mengakibatkan keakuratan data masih dipertanyakan. Selain itu, nilai tetapan laju adsorpsi total tidak dapat diperoleh sehingga tidak dihasilkan satu nilai tetapan laju yang menggambarkan laju adsorpsi total.

### KESIMPULAN

Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa model kinetika Langmuir Hinshelwood seperti yang dijabarkan oleh Jin dkk perlu dikoreksi karena terdapat kekeliruan konsep yang mendasar. Proses adsorpsi Cr(III) pada adsorben tanah diatomit

secara umum dapat didekati melalui dua proses (cepat dan lambat). Untuk mengetahui apakah proses melalui satu atau dua proses dapat diketahui dari besarnya nilai tetapan laju adsorpsi yang diperoleh, di mana adsorpsi Cr(III) pada tanah diatomit cenderung melalui satu proses (lambat). Perlakuan tanah diatomit dengan asam klorida dapat berpengaruh pada sedikit penurunan tetapan laju adsorpsi, sedangkan perlakuan dengan asam sulfat meningkatkan tetapan laju adsorpsi proses cepat dan mengubah adsorpsi dari satu proses menjadi dua proses. Tingginya perubahan energi bebas Gibbs adsorpsi standar menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung melalui interaksi fisik.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah memberi bantuan dana penelitian melalui Program Penelitian Dasar.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Khan. S.U., 1980, *Pesticides in the Soil Environment*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
2. Mahdian, 1997, *Studi tentang Adsorpsi Desorpsi Ni(II), Co(II), dan Mn(II) dalam Medium Air pada Adsorben Tanah Diatomite Sangiran Sragen, Jawa Tengah*, Tesis S-2, Pascasarjana, UGM. Yogyakarta
3. Barron, J.A., 1987, *Diatomite: Environmental and Geologic Factors Affecting Its Distribution*, dalam J.R. Hein (edt.), *Siliceous Sedimentary Rock-Hosted Ores and Petroleum*, Van Nostrand Reinhold, New York.
4. Priatna, K., Nugraha, Y., and Rukiah, 1990, *Bulletin PPTM*, 12, 7-22
5. Purwanto A., 1998, Impregnasi 2-Merkaptobenzotiazol pada Tanah diatomite dan Pemanfaatannya sebagai Adsorben Raksa(II) dalam Medium Air, Tesis S-2, Pascasarjana, UGM. Yogyakarta
6. Nuryono, Kunarti, E.S., dan Narsito, 2000, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, III, 2, 41-51
6. Nuryono, Suyanta, dan Narsito, 2002, *Jurnal MIPA*, 25, 40-49.
7. Nuryono, 2002, *Berkala Ilmiah MIPA*, 3(XII), K10-K24.
8. Nuryono, 2002, *Kajian Adsorpsi Cd(II) Pada Tanah Diatomit Hasil Perlakuan Dengan Natrium Etilendiamintetraasetat (Na<sub>2</sub>EDTA)*, Seminar Nasional MIPA FMIPA UNY, 26 Oktober 2002, Yogyakarta.
9. Jin, X., Bailey, G.W., Yu, Y. S., and Lynch, A.T., 1996, *Soil Sciences*, 161(8), 509-519
10. Laidler, K.J., and J.H. Meiser, 1999, *Physical Chemistry*, Third Edition, Houghton Mifflin Company, New York.