

EFFECT OF DIATOMACEOUS EARTH TREATMENT USING HYDROGEN CHLORIDE AND SULFURIC ACID ON KINETICS OF CADMIUM(II) ADSORPTION

Pengaruh Perlakuan Tanah Diatomit Dengan Asam Klorida dan Sulfat Terhadap Kinetika Adsorpsi Kadmium(II)

Nuryono, Narsito

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

ABSTRACT

In this research, treatment of diatomaceous earth, Sangiran, Central Java using hydrogen chloride (HCl) and sulfuric acid (H₂SO₄) on kinetics of Cd(II) adsorption in aqueous solution has been carried out. The work was conducted by mixing an amount of grounded diatomaceous earth (200 mesh in size) with HCl or H₂SO₄ solution in various concentrations for two hours at temperature range of 100 – 150°C. The mixture was then filtered and washed with water until the filtrate pH is approximately 7 and then the residue was dried for four hours at a temperature of 70°C. The product was used as an adsorbent to adsorb Cd(II) in aqueous solution with various concentrations. The Cd(II) adsorbed was determined by analyzing the rest of Cd(II) in the solution using atomic absorption spectrophotometry. The effect of treatment was evaluated from kinetic parameter of adsorption rate constant calculated based on the simple kinetic model. Results showed that before equilibrium condition reached, adsorption of Cd(II) occurred through two steps, i.e. a step tends to follow a reaction of irreversible first order (step I) followed by reaction of reversible first order (step II). Treatment with acids, either hydrogen chloride or sulfuric acid, decreased adsorption rate constant for the step I from 15.2/min to a range of 6.4 – 9.4/min. However, increasing concentration of acid (in a range of concentration investigated) did not give significant and constant change of adsorption rate constant. For step II process, adsorption involved physical interaction with the sufficient low adsorption energy (in a range of 311.3 – 1001 J/mol).

Keywords: adsorption, cadmium, diatomaceous earth, kinetics.

PENDAHULUAN

Tanah diatomit merupakan sedimen yang diperkirakan berasal dari mikroorganisme yang memiliki kerangka mengandung silika. Tanah ini terbentuk akibat akumulasi jasad mikroorganisme yang mati dalam jumlah besar dan kerangkanya tidak hancur, melainkan terendapkan di bawah laut membentuk lapisan. Setelah berjuta-juta tahun dan mengalami proses geologi, lapisan ini terangkat ke permukaan bumi dan dikenal dengan tanah diatomit [1]. Tanah diatomit, yang banyak terdapat di beberapa tempat di Indonesia, memiliki sifat khusus seperti berpori kecil, massa jenis rendah, mempunyai daya serap air tinggi dan tidak mudah larut dalam asam [2]. Berdasarkan asal-usulnya itu, komposisi kimia utama tanah diatomit berupa silika amorf yang mencapai berkisar 55 – 70 % bergantung lingkungan setempat [3]. Sejauh ini, tanah diatomit dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan antara lain bahan penyaring (*filter*),

pengisi (*filler*), isolasi, pendukung, katalis, dan adsorben [4]. Kajian pemanfaatan tanah diatomit sebagai adsorben juga telah banyak dilakukan. Priatna [5] secara khusus 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 [6] memodifikasi tanah diatomit yang telah diaktifkan dengan senyawa 2-merkaptobenzotiasol (MBT) untuk adsorpsi logam transisi Zn(II), Co(II), dan Ni(II), sedangkan Purwanto dan Narsito [7] untuk adsorpsi Hg(II). Selain dengan menambahkan situs aktif, perlakuan juga dilakukan dengan mengaktifkan gugus yang telah ada. Nuryono dkk [8] mengkaji pengaruh pemanasan terhadap kemampuan tanah dalam mengadsorpsi ion logam Cr(III) dan Cd(II). Hasil penelitian itu 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. Di samping itu, pengaruh perlakuan tanah dengan asam klorida dan sulfat terhadap kemampuan mengadsorpsi Cr(III) dan Cd(II) juga telah dilaporkan [9]. Hasil menunjukkan bahwa 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, sedangkan dengan H₂SO₄ (12 M) menurunkan kapasitas adsorpsi. Pengaruh perlakuan asam baik dengan HCl maupun dengan H₂SO₄ 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. Dalam paper ini dilaporkan hasil kajian pengaruh perlakuan tanah diatomit dengan asam sulfat dan klorida terhadap kinetika adsorpsi Cd(II) dalam larutan. Pendekatan model kinetika order satu ireversibel dan reversibel digunakan untuk menghitung tetapan laju adsorpsi.

METODOLOGI

Bahan Kimia

Bahan berupa larutan standar Cr(III) dan Cd(II) diperoleh dari melarutkan garam masing-masing CrCl₃·6H₂O dan CdI₂ (Merck, Jerman). Larutan asam klorida dan sulfat dibuat dengan mengencerkan larutan asam pekat masing-masing HCl 37% massa dan H₂SO₄ 98% massa (Merck, Jerman). Tanah diatomit dari daerah Sangiran, Sragen, Jawa Tengah dipersiapkan dengan menggiling dan mengayaknya sehingga butirannya 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 dan spektrofotometer inframerah (Model FTIR 8201 PC, Shimadzu, Jepang).

Prosedur Kerja

Perlakuan Tanah Diatomit dengan Asam

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.

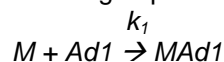
Kinetika Adsorpsi Cd(II) Melalui Pendekatan Variasi Waktu Kontak

Seberat 0,1 g adsorben (tanah yang telah diperlakukan dengan asam) ditambah 50 mL larutan Cd(II) dengan konsentrasi 50 ppm. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama waktu tertentu dan setelah itu disentrifius. Ion Cd(II) 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 asam dan dengan variasi waktu kontak. Dengan menggunakan pendekatan kinetika reaksi sederhana, nilai tetapan laju adsorpsi dapat ditentukan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

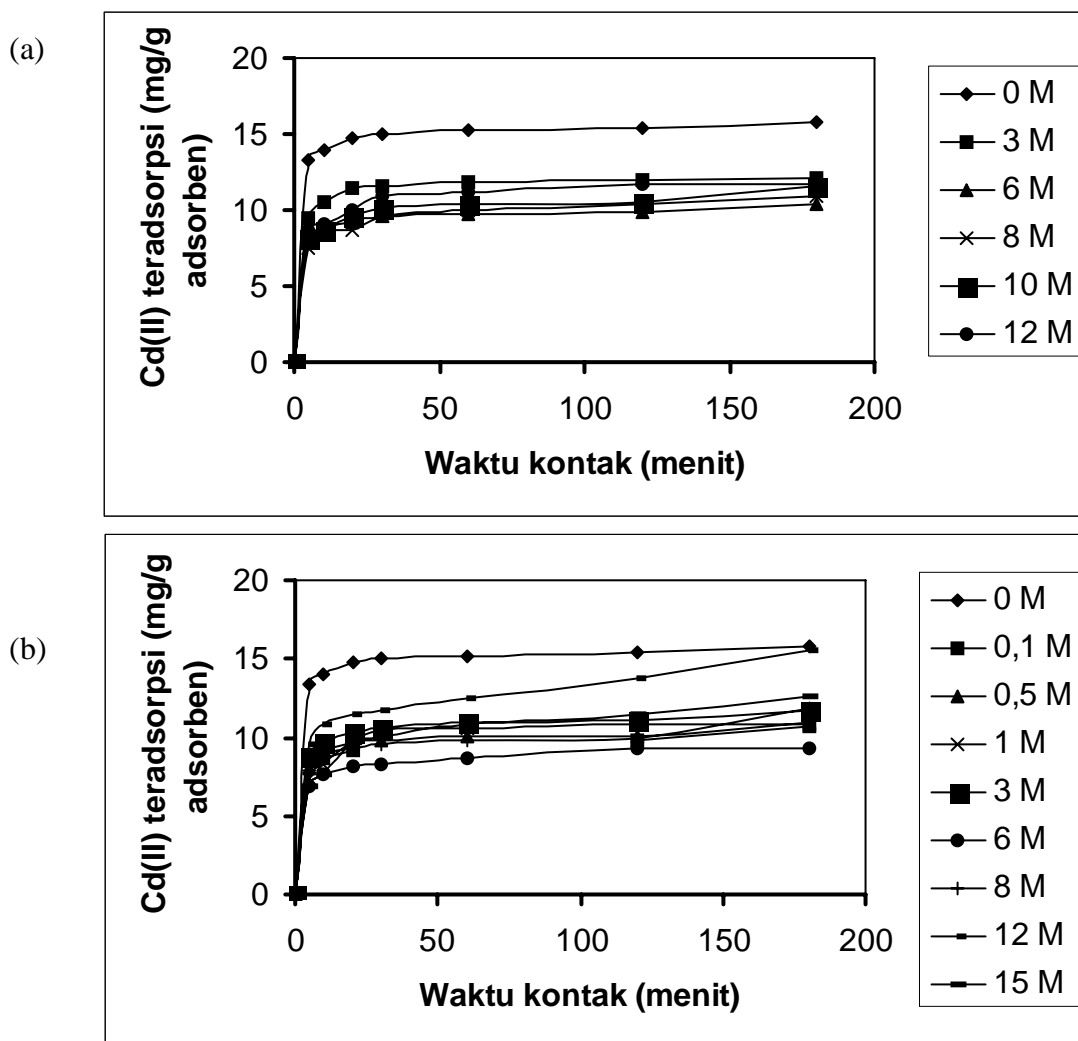
Hasil pengamatan terhadap jumlah Cd(II) yang teradsorpsi pada berbagai konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 1. Gambar tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi Cd(II) pada adsorben berlangsung melalui 3 tiga tahap, yaitu tahap I (sampai menit ke-5) berlangsung cepat, tahap II (dari menit ke-5 sampai ke-60 berlangsung lambat, dan tahap III mencapai kesetimbangan. Kinetika adsorpsi dapat didekati melalui penjabaran berikut ini dengan asumsi bahwa adsorpsi berlangsung order pertama dan ireversibel untuk tahap I dan reversibel untuk tahap II.

Untuk tahap I proses adsorpsi dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi



dengan *M* merupakan logam teradsorpsi, *Ad1* situs adsorben untuk tahap I, dan *MA1* adsorben yang telah mengadsorpsi logam *M*. Laju adsorpsi atau laju pengurangan konsentrasi logam dinyatakan oleh

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1[M]$$



Gambar 1 Kurva hubungan antara Cd(II) 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 Cd(II) tahap I, k_1 , pada tanah diatomit yang telah diperlakukan dengan asam pada berbagai konsentrasi

[HCl], M	$k_1, 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$	[H ₂ SO ₄], M	$k_1, 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$
0	15,2	0	15,2
3	9,45	0,1	8,30
6	7,87	0,5	8,71
8	7,20	1,0	7,03
10	7,87	3,0	8,68
12	8,55	6,0	6,38
		8,0	7,57
		12	9,59
		15	6,40

[M]₀: konsentrasi awal

[M] : konsentrasi setelah proses berlangsung 5 menit

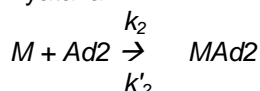
Integrasi mulai dari $[M]_0$ pada t_0 sampai $[M]$ pada waktu t diperoleh

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_1 t$$

Dengan menggambarkan kurva hubungan antara $\ln[M]_0/[M]$ versus t maka akan diperoleh slope yang merupakan nilai tetapan laju adsorpsi tahap 1, k_1 . Pengolahan data untuk proses adsorpsi sampai menit ke-5 pada Gambar 1 mendapatkan nilai k_1 (Tabel 1). Adsorpsi tahap I itu diduga diperankan oleh keberadaan gugus silanol yang mampu menukar atau membentuk ikatan hidrogen kuat dengan molekul air hidrat pada ion logam.

Hal ini mengakibatkan proses berlangsung secara ireversibel. Dari tabel di atas terlihat bahwa perlakuan baik dengan asam klorida maupun dengan asam sulfat mengakibatkan penurunan laju adsorpsi. Untuk perlakuan dengan konsentrasi dari 1 – 12 M untuk HCl dan 0,1 – 18 M untuk H_2SO_4 tidak memberikan perbedaan penurunan yang teratur. Dengan kata lain bahwa konsentrasi asam tidak terlalu berpengaruh pada besarnya penurunan laju adsorpsi. Penurunan laju adsorpsi akibat perlakuan dengan asam mengindikasikan bahwa gugus silanol dalam tanah bukan merupakan satu-satunya situs aktif yang berperan dalam adsorpsi, tetapi gugus lain seperti Al-OH juga ikut berperan. Perlakuan dengan asam baik sulfat maupun klorida dapat mengakibatkan terjadinya dealuminasi sehingga gugus aktif yang mempunyai polaritas tinggi itu dan bertanggung jawab terhadap besarnya laju adsorpsi menjadi berkurang dan berakibat laju adsorpsi menjadi turun.

Untuk tahap II, adsorpsi diasumsikan berlangsung secara reversibel sehingga reaksi dapat dinyatakan



dengan $Ad2$ merupakan situs adsorben untuk adsorpsi tahap II, k_2 dan k'_2 masing-masing tetapan laju adsorpsi dan laju desorpsi pada tahap II. Laju pengurangan logam M dinyatakan oleh

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M] - k'_2[MAd2]$$

Jika $[M]$ hanya berasal dari larutan awal maka $[M]_0 - [M] = [MAd2]$ dan dihasilkan

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_2 + k'_2)[M] - k'_2[M]_0$$

Integrasi menghasilkan

$$\ln \frac{k_2[M]_0}{(k_2 + k'_2)[M] - k'_2[M]_0} = (k_2 + k'_2)t$$

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

$$k_2[M]_e = k'_2([M]_0 - [M]_e)$$

dengan supskrip e menunjukkan konsentrasi pada keadaan setimbang, dan kemudian

$$[M]_e = \frac{k'_2}{(k_2 + k'_2)} [M]_0$$

Persamaan di atas dapat dituliskan kembali menjadi

$$\ln \left(\frac{[M]_0 - [M]_e}{[M] - [M]_e} \right) = (k_2 + k'_2)t$$

Dengan menggambarkan kurva hubungan $\ln([M]_0 - [M]_e)/[M] - [M]_e$ versus t akan diperoleh slope yang merupakan nilai $k_2 + k'_2$. Jika digabung dengan Persamaan (9) maka nilai k_2 dan k'_2 dapat dihitung dengan menggunakan persamaan

$$k_2 = \left(1 - \frac{[M]_e}{[M]_0}\right) \times \text{slop}$$

$$k'_2 = \frac{[M]_e}{[M]_0} \times \text{slop}$$

Tetapan kesetimbangan adsorpsi-desorpsi tahap II, K_2 diperoleh dari nilai k_2/k'_2 dan energi bebas Gibbs pada keadaan standar adsorpsi-desorpsi tahap II dapat dihitung dari

$$\Delta G^\circ_{a-d} = -RT \ln K_2$$

Pengolahan data dari Gambar 1 pada proses adsorpsi tahap II dengan menggunakan Persamaan (10) diperoleh hasil yang disajikan dalam Tabel 2. Dari tabel itu terlihat bahwa cukup beralasan untuk dinyatakan proses adsorpsi yang dipelajari mengikuti model yang usulkan. Hal ini ditunjukkan oleh tingkat linearitas kurva yang berkisar antara 0,8892 – 0,9960.

Penggunaan Persamaan (11) dan (12) menghasilkan nilai k_2 dan k'_2 dan disajikan dalam Tabel 3. Berbeda dengan proses adsorpsi tahap I, tahap II mempunyai nilai tetapan laju adsorpsi dan desorpsi lebih rendah. Hal ini diduga akibat berperannya situs aktif, seperti O-Si-O dan O-Al-O yang tidak mempunyai polaritas setinggi seperti Al/Si-OH. Ikatan yang terlibat diduga melalui interaksi van der Waals yang relatif lemah dengan ion logam terhidrat. Lemahnya interaksi ini mengakibatkan proses berlangsung secara reversibel dan hal ini ditunjukkan oleh nilai positif energi bebas Gibbs adsorpsi tahap II, yaitu hanya berkisar antara 2,31 – 5,41 kJ/mol. Dibanding

berikatan dengan gugus aktif di atas nampaknya ion logam lebih menyukai membentuk ion terhidrat dan tinggal dalam larutan.

Fenomena yang menarik adalah adanya penurunan energi bebas Gibbs adsorpsi pada adsorben hasil perlakuan dengan asam

konsentrasi tinggi, terutama asam sulfat. Hal ini terjadi karena pada konsentrasi asam tinggi terjadi pemutusan ikatan Si-O pada gugus siloksan dan dihasilkan gugus silanol sehingga jumlah situs aktif silanol yang mampu berikatan kuat dengan ion logam terhidrat.

Tabel 2 Slope dan linearitas kurva hubungan antara $\ln([M]_0-[M]_e/[M]-[M]_e)$ versus t untuk adsorpsi tahap II pada adsorben yang telah diperlakukan dengan asam

[HCl], M	Slope ($k_2+k'_2$), menit ⁻¹	R ²	[H ₂ SO ₄], M	Slope ($k_2+k'_2$), menit ⁻¹	R ²
0	0,071	0,9960	0,0	0,071	0,9960
3	0,069	0,9403	0,1	0,024	0,9712
6	0,052	0,9336	0,5	0,061	0,9397
8	0,049	0,9483	1,0	0,092	0,9923
10	0,048	0,9897	3,0	0,053	0,9428
12	0,046	0,9464	6,0	0,078	0,9863
			8,0	0,024	0,9712
			12	0,033	0,8892
			15	0,050	0,9376

[M]₀ digunakan konsentrasi setelah proses berlangsung selama 5 menit

[M]_e digunakan konsentrasi rata-rata setelah proses berlangsung sejak menit ke-60

Tabel 3 Pengaruh perlakuan dengan asam pada berbagai konsentrasi terhadap nilai k_2 , k'_2 , K_2 dan E_{a-d}

a. Perlakuan dengan asam klorida

[HCl], M	k_2 , 10 ⁻³ menit ⁻¹	k'_2 , 10 ⁻³ menit ⁻¹	$K(k_2/k'_2)$	ΔG_{a-d}^0 , kJ/mol
0	12,7	58,2	0,218	3,82
3	11,6	57,4	0,202	4,02
6	5,70	46,1	0,124	5,24
8	6,50	42,4	0,153	4,71
10	7,80	40,6	0,192	4,14
12	7,90	37,9	0,208	3,94

b. Perlakuan dengan asam sulfat

[H ₂ SO ₄], M	k_2 , 10 ⁻³ menit ⁻¹	k'_2 , 10 ⁻³ menit ⁻¹	$K(k_2/k'_2)$	ΔG_{a-d}^0 , kJ/mol
0,0	12,7	58,2	0,218	3,82
0,1	2,44	21,1	0,116	5,41
0,5	8,18	53,1	0,154	4,70
1,0	17,5	74,8	0,234	3,65
3,0	8,12	45,1	0,180	4,31
6,0	9,66	68,4	0,141	4,92
8,0	4,21	19,3	0,218	3,82
12	9,32	23,4	0,399	2,31
15	13,2	36,9	0,358	2,58

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa perlakuan tanah diatomit dengan asam sulfat dan asam klorida mengakibatkan terjadinya penurunan laju adsorpsi Cd(II) pada tanah tersebut. Adsorpsi Cd(II) pada adsorben tanah diatomit hasil perlakuan berlangsung melalui dua tahap sebelum terjadi kesetimbangan, yaitu adsorpsi ireversibel yang berlangsung cepat dan adsorpsi reversibel yang berlangsung lambat. Dari nilai energi bebas Gibbs adsorpsi yang bernilai positif dapat dinyatakan bahwa adsorpsi Cd(II) pada kondisi standar oleh adsorben tanah diatomit untuk tahap II berlangsung tidak spontan dan diduga melalui interaksi fisika.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Brus Win Husin yang telah membantu dalam pengumpulan data penelitian dan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Penelitian Dasar 2002.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kimball, J.W., 1991, *Biologi*, Jilid 3, Terjemahan oleh S.S. Tjitrosomo dan N. Sugiri, Erlangga, Jakarta
2. Jensen, M.L., and A.M. Bateman, 1981, *Economic Mineral Deposits*, 3th edition, John Willey and Sons Inc., New York.
3. Tan, K.H., 1991, *Dasar-Dasar Kimia Tanah*, Terjemahan oleh D.H. Goenardi, Gama press, Yogyakarta.
4. 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.
5. Priatna, K., Nugraha, Y., Rukiah, 1990, *Bulletin PPTM*, 12, 7-22
6. Mahdian, 1997, *Studi tentang Adsorpsi Desorpsi Ni(II), Co(II), dan Mn(II) dalam Medium Air pada Adsorben Tanah Diatomeae Sangiran Sragen, Jawa Tengah*, Tesis S-2, Pascasarjana, UGM. Yogyakarta
7. Purwanto A., 1998, *Impregnasi 2-Merkaptobenzotiazol pada Tanah iatomeae dan Pemanfaatannya sebagai Adsorben Raksa(II) dalam Medium Air*, Tesis S-2, Pascasarjana, UGM, Yogyakarta
8. Nuryono, E.S. Kunarti, dan Narsito, 2000, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, Vol. III, 2, 41-51
9. Nuryono, Narsito dan Suyanta, 2002, *Pengaruh Perlakuan Tanah Diatomit Dengan Asam Klorida dan Sulfat Terhadap Kemampuan Adsorpsi Krom(III) dan Kadmium(II)*, Seminar Nasional Kimia, Jurusan Kimia FMIPA UNNES, Semarang Maret 2002.