

STUDI KINETIKA PROSES ADSORBSI LOGAM NIKEL PADA SISTEM CAIRAN DENGAN MEMANFAATKAN LIMBAH CANGKANG TELUR SEBAGAI ADSORBEN

Mohammad Jihad Madiabu

Politeknik AKA Bogor , Tanah Baru, Bogor, 16145

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk melakukan studi kinetika adsorpsi logam nikel dengan limbah cangkang telur sebagai adsorben. Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode batch. Variasi yang dilakukan adalah variasi waktu kontak. Persentase efektifitas adsorpsi optimum diperoleh sebesar 85.66%. Model kinetika pseudo pertama, pseudo kedua, dan difusi intrapartikel digunakan untuk menjelaskan proses kinetika adsorpsi. Proses adsorpsi logam nikel terbagi menjadi dua tahap proses difusi dan mengikuti model kinetika orde kedua dengan nilai konstanta laju sebesar 0.05 mg/g.menit. Berdasarkan pada hasil penelitian ini, limbah cangkang telur cukup efektif dimanfaatkan sebagai adsorben dalam pengolahan logam nikel pada limbah cair

Kata kunci: adsorpsi, nikel, limbah cangkang telur

Abstract

This research was conducted to study the nickel adsorptive process by using eggshell waste as adsorbent. In this experiment, adsorption process was done by batch method. The optimum percentage of adsorption effectivity was 85.66%. Adsorption kinetic process was described by several model such as pseudo first-order, pseudo second-order, and intraparticle diffusion. The data showed that nickel adsorption contained two step diffusion process and followed pseudo second-order with the rate constant was 0.05 mg/g.minute. The result exhibited that eggshells could be utilized effectively as adsorbent for nickel treatment in the waste water.

Key words: adsorption, nickel, eggshells waste

PENDAHULUAN

Perkembangan industri dan teknologi yang pesat dalam satu dekade terakhir menghasilkan banyak produk yang bermanfaat bagi kehidupan manusia. Akan tetapi, perkembangan teknologi ini pun menghasilkan produk samping yang berpotensi tinggi merusak lingkungan. Limbah yang umum dihasilkan dari sektor industri adalah logam berat seperti timbal, kadmium, seng, dan nikel (Ahmad et al., 2012; Mittal et al., 2016; Choi dan Lee, 2015).

Nikel merupakan logam berat yang memiliki tingkat toksisitas yang tinggi

untuk manusia yang menyerang sistem peredaran darah, sistem syaraf, hati, dan sistem kekebalan tubuh. Selain itu, nikel juga memiliki sifat karsinogenik. Menurut peraturan Menteri Lingkungan Hidup dan Kehutanan No 5 Tahun 2014, batas maksimum kadar logam nikel pada air limbah industri sebesar 0.5 mg/L. Oleh karena itu, penanggulangan logam berat dari lingkungan perairan menjadi fokus peneliti beberapa tahun terakhir.

Pengolahan logam berat yang terdapat pada limbah cair dapat dilakukan secara fisika seperti koagulasi, ultrafiltrasi, koagulasi. Selain itu, pengolahan limbah

cair juga dapat dilakukan menggunakan metode kimia seperti pengendapan, pertukaran ion, elektrolisis, osmosis balik. Namun, metode tersebut kurang efektif, tahapan pengerjaan yang kompleks dan memerlukan biaya operasional yang mahal (Alemayehu dan Lennartz, 2010; Fu dan Wang, 2011; Yeddou et al., 2007). Metode adsorpsi merupakan metode yang terbukti memiliki efektivitas tinggi dalam menghilangkan logam berat dari limbah cair. Selain itu, metode adsorpsi juga mudah dilakukan dan tidak membutuhkan biaya operasional yang besar. Material yang digunakan sebagai adsorben umumnya memiliki luas permukaan yang besar, daya serap yang tinggi, mudah didapat, dan dapat diregenerasi dengan mudah (Ahmad et al, 2012; Ndlovu, 2014).

Telur merupakan bahan makanan pokok yang umum ditemui pada kehidupan sehari-hari. Berdasarkan data yang dikeluarkan Kementerian Pertanian (2018), produksi telur ayam di Indonesia tahun 2018 sebesar 1.64 juta ton dan jumlah ini diprediksi akan terus meningkat pada tahun berikutnya. Jumlah produksi telur ayam yang tinggi ini mengakibatkan limbah cangkang telur melimpah. Cangkang telur yang tidak terpakai akan dibuang ke lingkungan dan menjadi limbah lingkungan karena menghasilkan bau yang tidak sedap, serta menjadi media dalam pertumbuhan bakteri (Oliviera et al, 2013;

Eletta et al. 2016). Komponen utama penyusun cangkang telur adalah kalsium karbonat. Selain itu, ada pula komponen anorganik lainnya, seperti kalsium fosfat, magnesium karbonat dan sedikit komponen organik (Balaz, 2014; Nakano, et al., 2003).

Berdasarkan komponen-komponen tersebut, cangkang telur memiliki potensi tinggi sebagai adsorben, terutama untuk proses adsorpsi logam berat, seperti logam timbal, tembaga, cadmium, dan perak dengan kapasitas adsorpsi yang tinggi (Ahmad et al., 2012; Ho et al., 2014; Tizo et al., 2018). Beberapa perlakuan dapat dilakukan untuk mengaktifasi permukaan cangkang telur seperti proses kalsinasi cangkang telur.

Oleh karena itu, berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya, yang menjadi fokus penelitian ini adalah memanfaatkan cangkang telur sebagai adsorben untuk menghilangkan logam nikel pada limbah cair dengan metode adsorpsi. Kinetika adsorpsi dipelajari menggunakan model orde pseudo pertama, orde pseudo kedua, dan model difusi intrapartikel.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan diantaranya peralatan gelas, neraca, *blender*, penyaring ukuran 60 mesh, pengaduk,

spektrofotometer serapan atom (AAS) Shimadzu AA-7000.

Bahan yang digunakan padatan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), kertas saring Whatmann No 42, aquadest, aquabidest dan cangkang telur dari limbah industri rumah makan disekitar Politeknik AKA Bogor

Pembuatan Adsorben Cangkang Telur

Limbah cangkang telur dicuci menggunakan aquadest dan dibilas menggunakan aquabidest. Kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C selama 24 jam. Selanjutnya, cangkang telur yang sudah kering dihaluskan menggunakan blender dan disaring dengan saringan berukuran 60 mesh.

Pembuatan larutan induk logam Ni 1000 mg/L

0.4954 gram garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditimbang menggunakan neraca. Kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL. Tahap berikutnya, aquabidest ditambahkan sampai tanda tera dan dihomogenkan. Larutan uji dibuat dengan mengencerkan larutan induk Ni sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan. Sedangkan larutan deret standar diencerkan dari larutan standar Ni yang bersertifikat.

Proses Adsorpsi Logam Ni

Proses adsorpsi logam Ni menggunakan cangkang telur dilakukan dengan metode batch. Wadah yang berisi larutan Ni dan cangkang telur diletakkan pada shaker selama proses adsorpsi berlangsung. Variasi yang dilakukan pada penelitian ini adalah variasi waktu kontak dengan rentang waktu kontak dari (15-75) menit dengan bobot adsorben dan konsentrasi awal logam Ni yang dibuat tetap. Nilai efektifitas adsorpsi logam Ni dapat dihitung menggunakan persamaan di bawah ini

$$\text{Adsorpsi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

C_0 : Konsentrasi larutan logam Ni awal (mg/L)

C_e : Konsentrasi larutan logam Ni pada kondisi setimbang (mg/L)

Variasi Waktu Kontak

Sejumlah serbuk cangkang telur yang sudah ditimbang dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL. Kemudian ditambahkan dengan 25 mL larutan uji Ni 50 ppm. Berikutnya, erlenmeyer ditutup dengan alumunium foil dan diaduk menggunakan shaker dengan kecepatan pengadukan konstan sebesar 120 rpm selama (15; 30; 45; 60; dan 75) menit. Larutan yang sudah selesai diaduk, kemudian disaring dan diukur nilai absorbansinya menggunakan spektrofotometer serapan atom.

Jumlah logam Ni yang teradsorb pada permukaan cangkang telur dapat dikalkulasi menggunakan persamaan dibawah ini (Borhade dan Kale, 2017; Bhatnagar et al. 2009).

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

q = total logam Ni yang terjerap per gram cangkang telur (mg/g)

C₀ = konsentrasi logam Ni sebelum proses adsorpsi (mg/L)

C_t = konsentrasi logam Ni pada waktu ke -t (mg/L)

m = massa cangkang telur yang digunakan (g)

V = volume larutan logam Ni (L)

HASIL DAN PEMBAHASAN

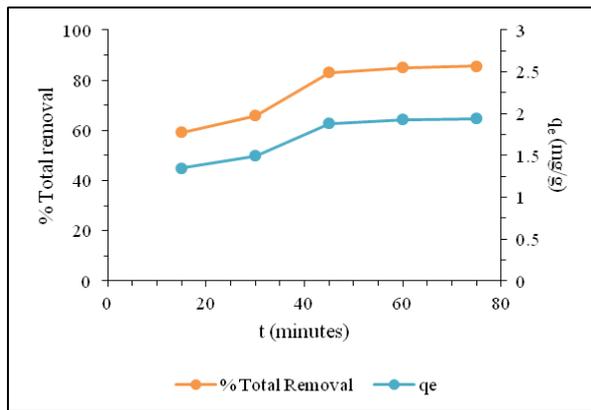
Pembuatan Adsorben Cangkang Telur

Pembuatan adsorben cangkang telur terbagi beberapa tahap, yaitu proses pencucian, pengeringan, dan homogenisasi ukuran partikel. Tahap pertama, cangkang telur dicuci menggunakan air destilasi untuk memastikan semua pengotor yang menempel pada permukaan cangkang telur hilang. Tahap kedua, cangkang telur yang sudah bersih di keringkan dalam oven untuk menguapkan seluruh partikel air yang menempel di permukaan dan pori-pori cangkang telur. Tahap terakhir, homogenisasi ukuran partikel dilakukan dengan menghaluskan dan menyaring

serbuk limbah cangkang telur. Tujuan dari tahap ini adalah untuk memperbesar luas permukaan bidang sentuh adsorben sehingga menambah jumlah sisi aktif untuk proses adsorpsi yang berefek pada peningkatan kapasitas adsorpsi.

Pengaruh Waktu Kontak

Variasi waktu kontak adalah salah satu perlakuan penting dalam proses adsorpsi. Hasil dari variasi waktu kontak ini dapat digunakan untuk mempelajari kinetika dari proses adsorpsi. Model kinetika adsorpsi yang digunakan pada penelitian ini menggunakan model orde pseudo pertama dan model orde pseudo kedua. Pada gambar 1 dapat diamati bahwa pada 15 menit pertama, proses penjerapan logam Ni menggunakan adsorben cangkang telur terjadi cukup cepat. Peningkatan persentase efisiensi adsorpsi terjadi secara signifikan ketika proses adsorpsi dilakukan selama 45 menit. Kemudian proses adsorpsi berlangsung dengan laju yang lebih lambat yang diindikasikan dengan kemiringan kurva yang semakin landai. Laju adsorpsi yang landai menunjukkan permukaan sisi aktif cangkang telur sudah jenuh oleh logam Ni. Nilai persentase efisiensi adsorpsi logam Ni tertinggi pada t = 75 menit sebesar 85.66 %.



Gambar 1. Kurva persentase efisiensi dan q_e adsorpsi logam Ni dengan adsorben cangkang telur (variasi waktu kontak)

Nilai q_e meningkat dikarenakan massa adsorben yang digunakan pada variasi waktu kontak ini cenderung tidak berbeda secara signifikan, sedangkan nilai persentase efisiensi meningkat cukup signifikan. Nilai q_e terbesar pada waktu optimum diperoleh sebesar 1.94 mg/g

Studi Kinetika Adsorpsi Logam Nikel

Adsorpsi ion logam menggunakan adsorben cangkang telur merupakan mekanisme yang bersifat *reversible*, sehingga akan terbentuk sistem yang setimbang antara ion logam dan adsorben. Ada beberapa model matematika yang dapat digunakan untuk mengevaluasi laju adsorpsi, seperti menggunakan model persamaan orde pseudo pertama, model persamaan orde kedua, dan model difusi intrapartikel.

Model orde pseudo pertama mengasumsikan pada awal proses adsorpsi, tidak ada interaksi antara ion logam

dengan sisi aktif di permukaan adsorben. Model kinetik proses adsorpsi ini dapat disimulasikan menggunakan persamaan dibawah ini (Eletta et al, 2016).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (3)$$

q_e = jumlah ion logam yang teradsorb pada kondisi setimbang

q_t = jumlah ion logam yang teradsorb pada waktu tertentu

k_1 = konstanta laju orde pseudo pertama

t = waktu

Model orde pseudo kedua berdasarkan pada kapasitas adsorpsi pada kondisi setimbang. Model ini cenderung digunakan pada penentuan laju adsorpsi secara berkelanjutan. Model orde pseudo kedua ini dapat mengindikasikan kapasitas adsorpsi suatu adsorben berbanding lurus dengan jumlah sisi aktif pada permukaan adsorben yang dapat digunakan dalam proses adsorpsi (Darei et al. 2015). Model kinetika proses adsorpsi orde pseudo kedua ini dapat disimulasikan menggunakan persamaan dibawah ini (Eletta et al, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (4)$$

q_e = jumlah ion logam yang teradsorb pada kondisi setimbang

q_t = jumlah ion logam yang teradsorb pada waktu tertentu

k_2 = konstanta laju orde pseudo kedua

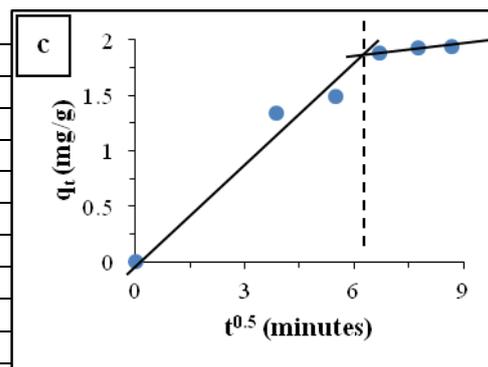
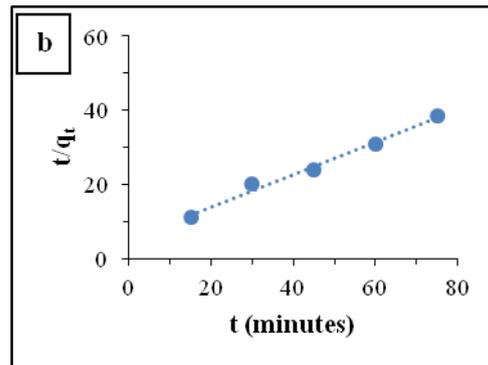
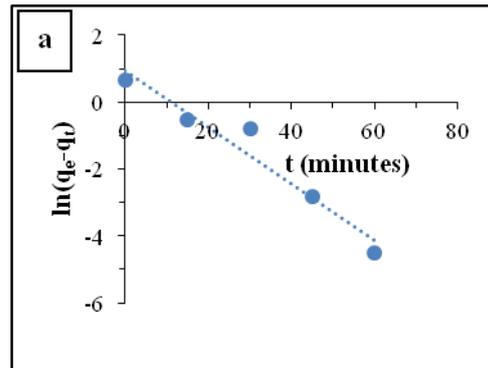
t = waktu

Model kinetika untuk adsorpsi logam Ni menggunakan cangkang telur sebagai adsorben ditunjukkan pada gambar 2. Berdasarkan perbandingan nilai R² antara kedua model tersebut, proses adsorpsi logam Ni cenderung mengikuti model kinetika orde pseudo kedua. Untuk pembuktian lebih lanjut dapat dilakukan dengan membandingkan besarnya nilai q_e hasil perhitungan dengan q_e hasil percobaan. Data konstanta laju, q_e perhitungan, dan q_e percobaan dirangkum pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai konstanta laju dan jumlah ion logam Ni yang teradsorb pada kondisi setimbang

Model Kinetika	Parameter	Nilai
Orde pseudo pertama	k_1 (menit ⁻¹)	0.22
	$q_{e \text{ hit}}$ (mg/g)	1.19
	$q_{e \text{ eks}}$ (mg/g)	3.87
	R^2	0.9476
Orde pseudo kedua	k_2 (g/mg.menit)	0.05
	$q_{e \text{ hit}}$ (mg/g)	1.19
	$q_{e \text{ eks}}$ (mg/g)	1.45
	R^2	0.9889
Difusi intrapartikel	$k_{jd \text{ I}}$ (mg/g.menit ^{0.5})	0.277
	R^2	0.9718
	$k_{jd \text{ II}}$ (mg/g.menit ^{0.5})	0.0304
	R^2	0.9056

Model kinetika orde pseudo kedua memberikan hasil nilai q_e hitung yang tidak berbeda secara signifikan dengan nilai q_e percobaan. Berdasarkan data tersebut, model kinetika adsorpsi untuk logam Ni mengikuti model kinetika pseudo kedua dengan besarnya konstanta laju adsorpsi sebesar 0.05 g/mg.menit.



Gambar 2. Kurva laju adsorpsi logam Ni menggunakan cangkang telur, (a) orde pseudo pertama, (b) orde pseudo kedua, (c) difusi intrapartikel

Gambar 2c menunjukkan kurva kinetika model difusi intrapartikel. Garis kurva yang tidak linear dari kondisi awal sampai akhir menunjukkan proses adsorpsi logam Ni ini terbagi menjadi beberapa step, pada penelitian ini tahap difusi dibagi menjadi 2 tahapan yaitu, tahap difusi dari larutan *bulk* menuju permukaan adsorben dan tahap difusi ion logam ke permukaan

bagian dalam dari adsorben (Bhatnagar et al, 2009).

Pada tahap 1, proses difusi berjalan cepat dibuktikan dengan nilai slope persamaan garis yang curam. Fenomena tersebut terjadi dikarenakan pada permukaan sisi aktif adsorben masih banyak yang belum terisi oleh adsorbat, sehingga laju difusi ion logam dari larutan bulk-nya menuju permukaan adsorben menjadi lebih tinggi. Sedangkan pada tahap 2, seluruh permukaan sisi aktif adsorben dimungkinkan jenuh oleh ion logam, sehingga tahap difusi yang dominan adalah difusi pori yang cenderung berjalan lebih lambat. Terbukti dengan kemiringan kurva pada tahap II yang cenderung landai.

KESIMPULAN

Limbah cangkang telur memiliki potensi sebagai adsorben alternatif dan ramah lingkungan dalam proses adsorpsi logam berat terutama nikel. Hal tersebut dibuktikan pada hasil penelitian ini nilai persentase efisiensi adsorpsi logam Ni mencapai lebih dari 80 % untuk waktu kontak yang relatif singkat. Kinetika adsorpsi logam Ni mengikuti model kinetika pseudo kedua dengan konstanta laju diperoleh sebesar 0.05 g/mg.menit. Proses difusi terjadi dalam dua tahap yaitu proses difusi dari larutan *bulk* ke

permukaan adsorben, yang dilanjutkan difusi ke dalam pori-pori adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmad, M., Usman, A. R. A., Lee, S. S., Kim, S. C., Joo, J. H. Eggshells and coral wastes as low cost sorbents for removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2012**, 18, 198-204
- Alemayehu, E., Lennartz, B. Adsorptive removal of nickel from water using volcanic Rocks. *Appl. Geochem*. **2010**, 25, 1596-1602
- Balaz, M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta Biomaterialia*. **2014**, 10, 3827-3843
- Bhatnagar, A., Minocha, A. K., Sillanpaa, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*. **2010**, 48, 181-186
- Choi, H. J., Lee, S. M. Heavy metal removal acid mine drainage by calcined eggshell and microalgae hybrid system. *Environ Sci Pollut Res*. **2015**, 22, 13404-13411
- Darei, H., Mittal, A., Noorisepehr, M., Mittal, J. Separation of chromium

- from water sample using eggshell powder as a low-cost sorbent: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*. **2015**, 53, 214-220
- Eletta, O. A. A., Ajayi, O. A., Ogunleye, O. O., Akpan, I. C. Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: equilibrium and optimisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4 (1), 1367-1375
- Fu, F., Wang, Q. removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 407-418
- Ho, J. H., Yeh, Y. N., Wang, H. W., Khoo, S. K., Chen, Y. H., Chow, C. F. Removal of nickel and silver ions using eggshells with membrane, eggshell membrane, and eggshells. *Food Science and Technology Research*. **2014**, 20 (2), 337-343
- Mittal, A., Teotia, M., Soni, R. K., Mittal, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbent: a review. *Journal of Molecular Liquids*. **2016**, 223, 376-387
- Nakano, T., Ikawa, N. I., Ozimek, L. Chemical composition of chicken eggshell and shell membranes. *Poultry Science*. **2003**, 82, 510-514
- Ndlovu, S. Acid mine drainage challenges and opportunities. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2 (3) 1785-1803
- Oliviera, D. A., Benelli, P., Amante, E. R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *J. Clean. Prod.* **2013**, 46, 42-47
- Tizo, M. S., Blanco, L. A. V., Cagas, A. C. Q., Cruz, B. R. B. D., Encoy, J. C., Gunting, J. V., Arazo, R. O., Mabayo, V. I. F. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution. *Sustainable Environment Research*. **2018**, 28, 326-332
- Yeddou, N., Bensmaili, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination*. **2007**, 206 127-134