

STUDI KESETIMBANGAN ISOTHERM ADSORBSI LOGAM NIKEL(II) PADA LIMBAH CAIR MENGGUNAKAN CANGKANG TELUR : ADSORBEN BERBIAYA MURAH

Mohammad Jihad Madiabu^{1*}, Joko Untung¹, Imas Solihat²

¹Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor

²Program Studi Penjaminan Mutu Industri Pangan, Politeknik AKA Bogor

*e-mail korespondensi penulis : mjihad1991@gmail.com

Abstrak

Cangkang telur merupakan limbah rumah tangga yang melimpah. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan investigasi model kesetimbangan yang terjadi pada proses adsorpsi ion logam nikel(II) menggunakan cangkang telur sebagai adsorben. Proses adsorpsi menggunakan metode batch dengan waktu kontak tetap (60 menit) dan konsentrasi awal larutan nikel(II) yang berbeda-beda. Persentase efektifitas adsorpsi maksimum sebesar 93.91% menunjukkan cangkang telur cukup efektif digunakan sebagai alternatif adsorben dalam proses pengolahan logam nikel(II) pada limbah cair. Model kesetimbangan proses adsorpsi mengikuti model isotherm Langmuir dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 1.99 mg/g.

Abstract

Eggshell is one of a home industry waste. The objective this research is to investigate the equilibrium model which occur in the Ni(II) adsorption onto eggshell as adsorbent. In our experiment, batch sorption were carried out with initial different nickel(II) concentration at constant contact time (60 minutes). Maximum percentage of adsorption effectivity is 93.91% showed that eggshell can be used to remove nickel metal from waste water effectively. Based on the result, nickel adsorption onto eggshells adsorbent follows the Langmuir isotherm model with adsorption capacity is 1.99 mg/g.

PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan, teknologi dan industri terjadi sangat pesat dalam beberapa dekade terakhir. Produk samping dari industri merupakan limbah yang umumnya adalah polusi yang dapat merusak ekosistem pada lingkungan (Ho et al., 2014). Salah satu contoh polusi adalah logam berat yang umumnya dihasilkan dari berbagai macam industri, seperti industri manufaktur baterai, galvanisasi, dan pertambangan. Banyak logam berat yang memiliki kelarutan tinggi di air. Logam berat seperti logam tembaga, nikel, kobalt dan besi diindikasikan bersifat karsinogenik. Jika terpapar dalam jangka

waktu yang lama dengan dosis yang melebihi batas mutunya akan timbul masalah kesehatan lainnya, seperti gangguan pencernaan, pneumonia, bahkan gangguan jantung dan tiroid (Chen et al. 2018; Klatte et al. 2017; Yang et al. 2009; Yee dan Mohamed, 2016). Berdasarkan hal tersebut pengolahan limbah menjadi topik menarik bagi peneliti.

Beberapa metode pengolahan dapat dilakukan untuk mengurangi limbah logam berat pada air seperti presipitasi, ekstraksi, penukar ion, elektrolisis, dan *reverse osmosis* (Francis dan Abdel Rahman. 2016; Katsiapi et al., 2010; Reddy et al., 2009; Yee dan Mohamed, 2016). Namun,

metode tersebut rumit dalam pengerjaannya, biaya operasional yang cukup mahal dan tingkat efektifitas yang rendah. Metode adsorpsi dapat dijadikan alternatif dalam pengolahan limbah logam berat pada air karena tingkat efektifitas tinggi, mudah dilakukan, dan biaya operasional yang rendah,

Adsorpsi merupakan proses interaksi antara adsorbat dengan adsorben yang terjadi pada permukaan adsorben. Beberapa material yang sering digunakan sebagai adsorben adalah karbon aktif, zeolit, dan bentonite. Namun, beberapa adsorben tersebut harus melalui tahapan aktivasi terlebih dahulu untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Proses tersebut kurang efisien dalam proses pengolahan limbah. Salah satu material lain yang dapat digunakan sebagai adsorben adalah cangkang telur yang dianggap hanya sebagai limbah rumah tangga. Komponen utama dari cangkang telur adalah kalsium karbonat dan beberapa persen saja zat organik (Balaz, 2014; Nakano, et al., 2003). Dengan komposisi tersebut dan morfologi permukaan cangkang telur yang berpori memiliki potensi untuk digunakan sebagai adsorben untuk menjerap logam-logam berat. Beberapa penelitian membuktikan cangkang telur berhasil menjerap logam berat seperti besi, tembaga, cadmium, dan mangan dengan efisiensi adsorpsi yang

tinggi (Ahmed et al., 2012; Choi dan Lee, 2015; Park et al., 2007; Yeddou dan Bensmaili, 2017). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui model kesetimbangan adsorpsi logam nikel(II) menggunakan cangkang telur sebagai adsorben.

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, aquabidest dan cangkang telur dari limbah industri rumah makan disekitar Politeknik AKA Bogor

Pembuatan Adsorben Cangkang Telur

Cangkang telur dicuci dan dibilas menggunakan aquabidest. Kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C selama 24 jam. Tahap berikutnya, cangkang telur kering dihaluskan dan disaring menggunakan saringan berukuran 60 mesh.

Pembuatan larutan induk logam Ni 1000 mg/L

Sejumlah garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang sudah ditimbang dimasukkan kedalam labu ukur 100 mL, kemudian aquabidest ditambahkan sampai tanda tera dan dihomogenkan. Larutan kerja dibuat dengan mengencerkan larutan induk Ni sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan. Larutan untuk 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 konsentrasi adsorbat dengan rentang konsentrasi 10-100 mg.L^{-1} dengan bobot adsorben dan waktu kontak 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 sebelum adsorpsi (mg/L)

C_e : Konsentrasi larutan logam Ni ketika kondisi kesetimbangan tercapai (mg/L)

Variasi Konsentrasi

0.5 g serbuk cangkang telur dimasukkan kedalam erlenmeyer 100 mL. Kemudian erlenmeyer ditambahkan larutan Ni dengan rentang konsentrasi 10-100 mg/L . Kemudian larutan diletakkan pada *shaker* dan diaduk dengan kecepatan agitasi sebesar 120 rpm dengan waktu kontak selama 60 menit. Larutan yang sudah diaduk kemudian di saring. Setelah itu, filtrat hasil penyaringan digunakan untuk mengukur kadar logam Ni menggunakan instrumen spektrofotometer serapan atomik. Konsentrasi akhir logam Ni diperoleh menggunakan kurva kalibrasi larutan Ni standar

HASIL DAN PEMBAHASAN

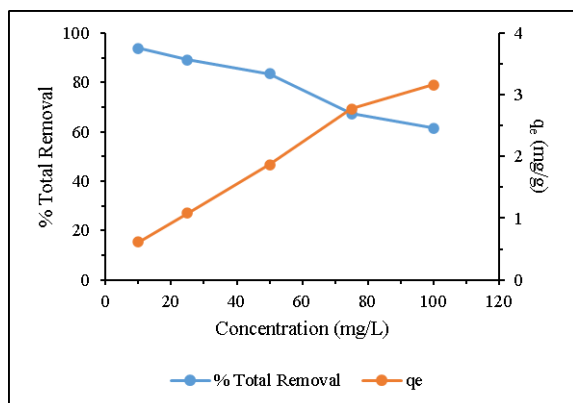
Pembuatan Adsorben Cangkang Telur

Pembuatan adsorben cangkang telur terbagi menjadi tiga tahap, yaitu proses pencucian, pengeringan, dan penghalusan. Pada tahap awal, cangkang telur dicuci menggunakan air destilasi untuk memastikan semua pengotor yang menempel pada permukaan cangkang telur hilang. Kemudian, cangkang telur di keringkan dalam oven untuk memastikan semua partikel air yang menempel di permukaan cangkang telur menguap sempurna. Proses pengeringan ini juga bertujuan untuk membuka pori-pori

cangkang telur. Tahap terakhir adalah, proses penghalusan dilakukan untuk memperbesar luas permukaan bidang sentuh adsorben sehingga meningkatkan sisi aktif untuk proses adsorpsi.

Pengaruh Konsentrasi Awal Logam pada Proses Adsorpsi Logam Nikel(II)

Konsentrasi merupakan faktor kunci dalam memahami proses adsorpsi. Variasi ini dilakukan untuk mengetahui kondisi kesetimbangan proses adsorpsi logam Ni pada permukaan adsorben. Gambar 6 menunjukkan kurva persentase efisiensi adsorpsi logam Ni menggunakan cangkang telur sebagai adsorben. Nilai persentase efisiensi terbesar terjadi pada konsentrasi larutan uji sebesar 10 ppm. Namun, ketika konsentrasi awal larutan Ni meningkat, tren efisiensi penjerapan logam Ni menurun. Penurunan tajam nilai efisiensi penjerapan logam Ni terjadi pada rentang konsentrasi 50 ppm sampai dengan 75 ppm.



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

Penurunan nilai persentase efisiensi adsorpsi pada kurva diakibatkan permukaan adsorben yang lebih cepat jenuh pada konsentrasi tinggi, Jumlah ion logam Ni yang melimpah menyebabkan laju difusi menjadi lebih cepat sehingga kesetimbangan pada permukaan adsorben tercapai lebih cepat. Selain itu, proses desorpsi sedikit lebih dominan pada konsentrasi yang tinggi yang dimungkinkan tolakan antara partikel ion logam yang memiliki muatan sama.

Cangkang telur berpotensi tinggi sebagai alternatif adsorben untuk menghilangkan logam nikel(II) pada limbah cair yang dibuktikan dengan nilai persentase efisiensi adsorpsi yang tinggi ketika konsentrasi larutan Ni cukup besar.

Studi Kesetimbangan Adsorpsi Logam Nikel(II)

Jumlah logam Ni yang terjerap oleh cangkang telur dapat dihitung menggunakan persamaan dibawah ini (Borhade dan Kale, 2017; Bhatnagar et al. 2009).

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

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

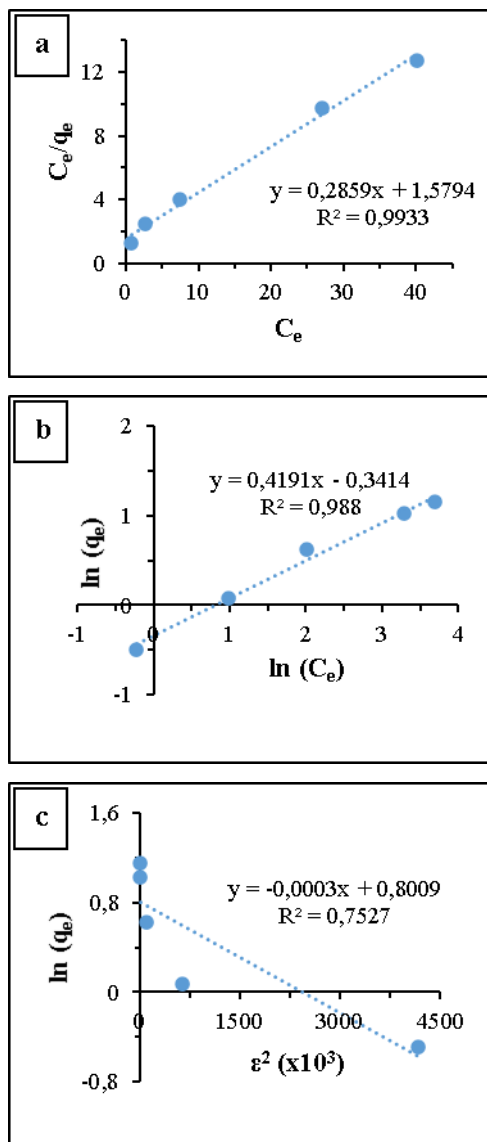
C_0 = konsentrasi logam Ni awal (mg/L)

C_t = konsentrasi logam Ni akhir (mg/L)

m = massa cangkang telur yang digunakan (g)

V = volume larutan logam Ni (L)

Kesetimbangan dalam proses adsorpsi dapat ditentukan menggunakan beberapa model isotherm adsorpsi, pada penelitian ini model yang digunakan diantaranya model Langmuir, Freundlich dan Dubinin Radushkevich.



Gambar 2. Kurva linear isotherm adsorpsi logam Ni dengan adsorben cangkang telur, (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Dubinin-Radushkevich

1. Model Isotherm Langmuir

Model isotherm Langmuir mengasumsikan bahwa sisi aktif

permukaan adsorben memiliki kemampuan yang homogen dalam mengadsorb adsorbat, sehingga hanya akan terbentuk satu lapisan saja pada permukaan adsorben (Tizo et al, 2018). Persamaan linear dari model isotherm ini adalah

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

q_e adalah banyaknya logam nikel(II) yang terjerap pada saat terjadinya kesetimbangan (mg/g), C_e merupakan konsentrasi logam nikel(II) pada saat terjadinya kesetimbangan (mg/L), q_m menyimbolkan jumlah maksimum logam nikel(II) yang dibutuhkan untuk membuat lapisan monolayer pada permukaan cangkang telur (mg/g), dan K_L menunjukkan konstanta Langmuir, yang berhubungan dengan afinitas sisi aktif cangkang telur (L/mg).

Plot linear $\frac{C_e}{q_e}$ dan C_e ditunjukkan oleh gambar 2a dan dihasilkan nilai R^2 diperoleh sebesar 0.9933 dan kapasitas adsorpsi maksimum diperoleh sebesar 1.99 mg/g. Karakteristik dari model isotherm Langmuir ini dapat ditentukan menggunakan parameter non-dimensional, R_L . Persamaan untuk menentukan R_L ini ditunjukkan oleh persamaan

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Jika nilai $R_L = 0$, proses adsorpsi bertipe irreversible, $0 < R_L < 1$ bertipe *favorable*, dan bersifat *unfavorable* jika

nilai $R_L = 1$. Berdasarkan data percobaan, proses adsorpsi logam Ni menggunakan cangkang telur pada penelitian ini termasuk ke dalam tipe *favorable*.

2. Model Isotherm Freundlich

Model isotherm Freundlich mengasumsikan kemampuan sisi aktif di permukaan adsorben memiliki kemampuan adsorpsi yang berbeda, sehingga dimungkinkan terbentuknya multi lapisan adsorbat (Tizo et al, 2018). Bentuk linear dari persamaan model isotherm Freundlich ini ditunjukkan oleh persamaan 5.

$$\ln q_s = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_s) \quad (5)$$

q_e adalah banyaknya logam nikel(II) yang terjerap pada saat terjadinya kesetimbangan (mg/g), C_e merupakan konsentrasi logam nikel(II) pada saat terjadinya kesetimbangan (mg/L), K_f adalah konstanta Freundlich yang setara dengan kapasitas adsorpsi (mg/g), dan n menyimbolkan faktor heterogenitas (g/L) sekaligus penentu tipe adsorpsi, Jika $n > 1$, maka adsorpsi bertipe *favorable*.

Plot linear antara $\ln q_e$ dan $\ln C_e$ ditunjukkan gambar 2b memberikan nilai R^2 sebesar 0.988. Hasil pengolahan data adsorpsi logam Ni menunjukkan nilai $n = 2.39$, sehingga memiliki tipe adsorpsi yang *favorable* dengan kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 0.49 mg/g.

3. Model Isotherm Dubinin Radushkevich

Model isotherm ini merupakan model yang umum digunakan untuk mengetahui mekanisme adsorpsi pada permukaan yang bersifat heterogen. Model ini pun sering digunakan dalam menentukan tipe interaksi yang terjadi dalam proses adsorpsi, terutama pada adsorpsi logam berat yang menggunakan adsorben yang memiliki pori (Vijayaraghavan et al, 2006; Israel dan Eduok, 2012). Persamaan 6 menunjukkan bentuk linear untuk model isotherm Dubinin Radushkevich (Ayawei et al, 2017).

$$\ln q_s = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_s} \right) \quad (7)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

q_e = jumlah ion logam Ni yang teradsorb pada kondisi setimbang (mg/g)

q_m = jumlah ion logam Ni yang teradsorb maksimum pada kondisi setimbang (mg/g)

C_e = konsentrasi ion logam Ni pada kondisi setimbang (mg/L)

β = konstanta Dubinin-Radushkevich (mol^2/J^2)

ε = potensial Polanyi (mol/J)

R = konstanta gas ideal ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = suhu (K)

E = energi bebas rata-rata (J)

Besarnya nilai R^2 dari plot linear $\ln q_e$ dan ϵ^2 adalah 0.7527. Berdasarkan perhitungan data adsorpsi logam Ni diperoleh nilai energi bebas rata-rata diperoleh sebesar 1.29 kJ/mol. Jumlah energi yang kurang dari 8 kJ menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi pada proses adsorpsi logam Ni pada permukaan cangkang telur ini berupa interaksi fisika (fisisorpsi). Nilai kapasitas adsorpsi yang dihasilkan pada model isotherm Dubinin Radushkevich ini tidak berbeda jauh dengan nilai q_m model isotherm Langmuir.

Secara umum, model isotherm Langmuir ($R^2 = 0.9933$) memberikan plot dengan tingkat linearitas yang tinggi jika dibandingkan model isotherm Freundlich ($R^2 = 0.988$) dan Dubinin-Radushkevich ($R^2 = 0.7527$). Hal ini dapat diinterpretasikan bahwa proses adsorpsi mengikuti mekanisme Langmuir yang menunjukkan semua sisi aktif cangkang telur memiliki kemampuan yang homogen dalam berinteraksi dengan adsorbat sehingga pada permukaan cangkang telur hanya dapat terbentuk satu lapisan adsorbat. Adapun beberapa parameter untuk masing-masing model isotherm terangkum pada Tabel 1.

Tabel 3. Parameter Isotherm Adsorpsi Logam Ni Menggunakan Cangkang Telur Sebagai Adsorben

Jenis Isotherm	Konstanta	Nilai
Langmuir	q_m (mg/g)	1.99
	K_a (L/mg)	0.27
	R_L	0.22
Freundlich	$1/n$	0.4
	K_F (L/mg)	0.49
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	1.07
	β (mol/J)	3×10^{-7}
	E (kJ/mol)	1.29

KESIMPULAN

Cangkang telur efektif digunakan sebagai adsorben alternatif dan ramah lingkungan dalam proses pengolahan limbah logam berat terutama nikel(II). Hal tersebut dibuktikan pada hasil penelitian ini nilai persentase efisiensi adsorpsi logam Ni mencapai lebih dari 70 % untuk konsentrasi yang cukup tinggi. Model kesetimbangan adsorpsi logam Ni mengikuti model isotherm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 1.99 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Ayaweyi, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherm. *Journal of Chemistry*. **2017**
- Balaz, M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science. *Acta*

- Biomaterialia*. **2014**, 10, 3827-3843
- Chen, L., Zhou, S., Shi, Y., Wang, C., Li, B., Li, Y., Wu, S. Heavy Metals in Food Niops, Soil, and Water in the Lihe River Watershed of the Taihu Region and Their Potential Health Risks When Ingested. *Sci. Total Environ.* **2018**, 615, 141-149
- 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
- Francis, A. A., Abdel Rahman, M. K. The Environmental Sustainability of Calcined Calcium Phosphates Production From the Milling of Eggshell Wastes and Phosphoric Acid. *J. Clean. Prod.* **2016**, 137, 1432-1438
- 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
- Israel, U., Eduok, U. M. Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (*Cocos nucifera*) coir dust. *Achieves of Applied Science Research*, **2012**, 4, 809-819
- Katsiapi, A., Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Agatzini-Leonardou, S. Cobalt recovery from mixed Co-Mn hydroxide precipitates by ammonia-ammonium carbonate leaching. *Miner. Eng.* **2010**, 23, 643-651
- Klatte, S., Schaefer, H. C., Hempel, M. Pharmaceuticals in the Environment – A Short Review on Options to Minimize the Exposure of Humans, Animals and Ecosystems. *Sustain. Chem. Pharm.* **2017**, 5, 61-66
- M. Ahmed, A.R.A. Usman, S.S. Lee, S.C. Kim, J.E. Yang, Y.S. Ok, Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 198–204.
- Nakano, T., Ikawa, N. I., Ozimek, L. Chemical composition of chicken eggshell and shell membranes. *Poultry Science*. **2003**, 82, 510-514
- Park, H. J., Jeong, S. W., Yang, J. K., Kim, B. G., Lee, S. M. Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences*. **2007**, 19, 1436-1441

- Reddy, B. R., Rao, S. V., Park, K. H. Solvent extraction separation and recovery of cobalt and nickel from sulphate medium using mixtures of TOPS 99 and TIBPS extractants. 2009, 22, 500-505
- 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
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., Velan, M. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two parameter and three parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 133, 1-3
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., Wang, X. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, 166, 109-116
- Yeddou, N., Bensmaili, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination*. **2017**, 206 127-134
- Yee, C. C., Mohamed, N. Removal of cobalt from ammonium chloride solution using a batch cell through an electrogenerative process. *Separation and Purification Technology*, **2016**, 162, 154-161