

OP-16

**STUDI KINETIKA ADSORPSI ASAM HUMUS DARI AIR
GAMBUT MENGGUNAKAN SELULOSA JERAMI PADI**

Muhammad Ali Zulfikar ^{1)*}, Tri Widiandyah ^{1)*}, Henry Setiyanto ^{1)*}

¹⁾ KK. Kimia Analitik, Institut Teknologi Bandung

Email: *zulfikar@chem.itb.ac.id; henry@chem.itb.ac.id

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan studi kinetika adsorpsi senyawa asam humus dari air gambut pada selulosa jerami padi sebagai adsorben. Eksperimen dilakukan menggunakan sistem batch pada suhu yang divariasikan antara 25-80 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi asam humus pada selulosa jerami padi meningkat dengan meningkatnya suhu. Dari parameter kinetika ditemukan bahwa proses adsorpsi senyawa asam humus dari air gambut pada selulosa jerami padi mengikuti model kinetika pseudo orde ke-dua dengan tetapan laju antara 0.032-0.104 g.mg⁻¹.min⁻¹.

Kata kunci: adsorpsi, asam humus, kinetika, selulosa jerami padi

1. Pendahuluan

Air gambut merupakan salah satu sumber air permukaan yang mengandung asam humus yang terdiri dari asam humat, asam fulvat dan humin. Keberadaan asam humus dalam air menyebabkan air berwarna cokelat, berbau dan bersifat karsinogenik (Ngha *et al.*, 2011; Qi *et al.*, 2010; Wang & Zhu, 2007; Wang *et al.*, 2011). Oleh sebab itu pemisahan dan penghilangan asam humus dari air gambut sangat penting untuk dilakukan.

Saat ini terdapat beberapa metoda yang digunakan untuk menghilangkan asam humus dari air gambut, yang paling umum adalah metoda koagulasi-flokulasi (Uyguner *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2011; Rojas *et al.*, 2011), proses elektro-koagulasi (Gheraout *et al.*, 2009), oksidasi (Uygunera *et al.*, 2007), fotokatalisis (Sonea *et al.*, 2010), biofiltrasi (Hu *et al.*, 2003) dan teknologi membran (Rojas *et al.*, 2011; Hamid *et al.*, 2011; Katsoufidou *et al.*, 2010). Bagaimanapun, metoda tersebut mempunyai kelemahan, di antaranya menggunakan bahan kimia, tidak efisien dan biaya operasionalnya tinggi sehingga tidak ekonomis.

Oleh karena prosesnya sederhana, murah dan lebih efektif, adsorpsi merupakan teknik yang biasa digunakan untuk pengolahan air dan air limbah (Gupta *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011). Karbon aktif merupakan adsorben yang paling banyak digunakan dalam pengolahan air, seperti air gambut. Akan tetapi, karena harganya mahal dan proses regenerasinya sulit, karbon aktif tidak digunakan dalam pengolahan air pada skala besar. Oleh sebab itu, perlu mencari material baru untuk pengolahan air gambut yang lebih murah, lebih efisien dan lebih mudah untuk diregenerasi sebagai pengganti karbon aktif.

Pada penelitian ini, selulosa yang berasal dari jerami padi digunakan untuk menghilangkan asam humus dari air gambut. Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh suhu terhadap penghilangan asam humus dari air gambut. Selain itu juga akan dipelajari kinetika dan mekanisme adsorpsi penghilangan asam humus dari air gambut menggunakan model kinetika pseudo-orde 1, pseudo-orde 2 dan difusi intra-partikel.

2. Metodologi Penelitian/ Bahasan Utama

2.1. Alat dan Bahan

Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1601, Japan), neraca analitik (Sartorius, USA), shaker bath (Innova 3000, USA) dan pH meter (Orion, USA). Jerami padi, NaOH (Sigma), H₂SO₄ (Sigma), aqua d.m dan air gambut yang berasal dari Desa Rimbo Panjang, Kabupaten Kampar, Propinsi Riau.

2.2. Eksperimen adsorpsi

Eksperimen adsorpsi dilakukan dalam gelas kimia 100 mL yang mengandung 1 g selulosa jerami padi dan 50 mL air gambut dengan sistem *batch* pada pH 7. Campuran diaduk menggunakan shaker bath (Innova 3000, USA) selama 2 - 150 menit pada variasi suhu 25, 45, 65 dan 80 °C. Persen asam humus yang dapat dihilangkan dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\% R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

di mana C_i dan C_e adalah konsentrasi awal dan akhir asam humus dalam air gambut (mg L⁻¹). Jumlah asam humus yang dapat diadsorpsi oleh per unit adsorben pada kesetimbangan dengan volume sampel, dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

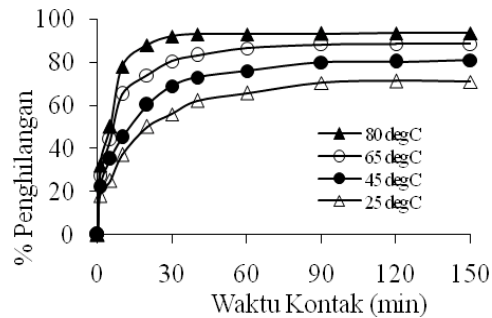
di mana V adalah volume sampel (L) dan m adalah massa adsorben (g) yang digunakan. Konsentrasi asam humus dalam air gambut awal dan sesudah proses adsorpsi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1601, Japan) pada λ maksimum 400 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh suhu dan waktu kontak

Pengaruh suhu terhadap penghilangan asam humus dari air gambut pada berbagai waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 3.1. Dari Gambar 3.1 dapat dilihat bahwa proses penyerapan terbesar terjadi pada menit-menit awal

proses dan selanjutnya meningkat secara perlahan serta mencapai kesetimbangan pada menit ke-30. Dari Gambar 3.1 juga terlihat bahwa proses penghilangan asam humus dari air gambut meningkat dengan meningkatnya suhu.



Gambar 3.1. Pengaruh suhu dan waktu kontak terhadap penghilangan asam humus dari air gambut.

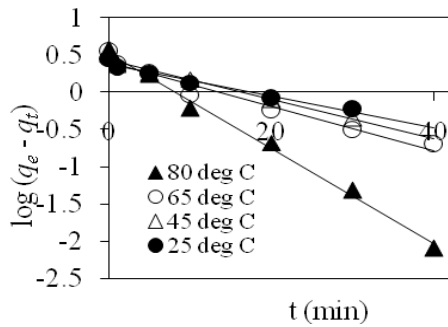
Hal ini disebabkan karena dengan meningkatnya suhu, mobilitas molekul asam humus menjadi lebih cepat (Daifullah *et al.*, 2004; Doulia *et al.*, 2006; Wang & Zhu, 2007), sehingga semakin banyak molekul asam humus mendekati adsorben. Selain itu peningkatan suhu dapat menyebabkan adsorben mengalami *swelling* dalam struktur internalnya, sehingga molekul asam humus dapat berpenetrasi lebih banyak ke dalam adsorben (Fan *et al.*, 2011; Zulfikar & Setiyanto, 2013; Zulfikar *et al.*, 2013).

3.2. Kinetika adsorpsi

Untuk mengetahui mekanisme proses penghilangan asam humus dari air gambut menggunakan jerami padi, dilakukan pengujian data menggunakan model kinetika *pseudo-orde-1*, *pseudo-orde-2* dan difusi intra-partikel. Persamaan model kinetika *pseudo-orde-1* dinyatakan sebagai:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) t \quad (3)$$

di mana q_e dan q_t merupakan jumlah asam humus (mg/g) yang terserap pada saat kesetimbangan dan pada waktu t (min) dan k_1 (min⁻¹) merupakan tetapan laju kinetika *pseudo-orde-1*.



Gambar 3.2. Plot model kinetika *pseudo-orde-1* pada penghilangan asam humus dari air gambut pada berbagai suhu.

Besaran k_1 diperoleh dari kemiringan aluran $\log (q_e - q_t)$ terhadap t yang merupakan garis lurus.

Plot $\log (q_e - q_t)$ terhadap t pada berbagai suhu diberikan pada Gambar 3.2 dan parameter kinetiknya diberikan pada Tabel 3.1. Dari Gambar 3.2 dapat dilihat bahwa model kinetika *pseudo-orde-1* tidak sesuai dengan data eksperimen, karena plot $\log (q_e - q_t)$ terhadap t tidak menghasilkan garis lurus.

Tabel 3.1. Parameter kinetika *pseudo-orde-1* dan *pseudo-orde-2*.

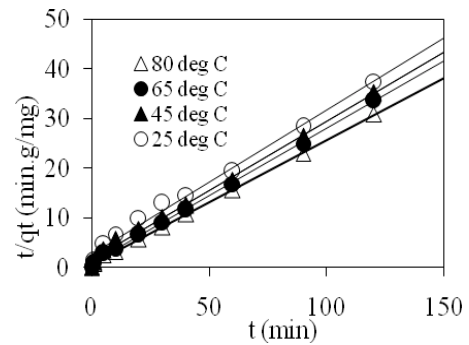
T (°C)	orde-1		orde-2		q_e , eks (mg/g)
	k_1	q_e , cal (mg/g)	k_2	q_e , cal (mg/g)	
25	0,051	2,42	0,032	3,44	3,38
45	0,065	2,78	0,050	3,58	3,48
65	0,078	2,88	0,087	3,69	3,65
80	0,143	3,28	0,104	3,98	3,92

Selain itu, dari Tabel 3.1 dapat dilihat bahwa terdapat perbedaan yang sangat besar antara nilai q_e hasil perhitungan dengan q_e hasil eksperimen. Hal tersebut menunjukkan bahwa kinetika proses penghilangan asam humus dari air gambut tidak sesuai dengan model kinetika *pseudo-orde-1*. Untuk model kinetika *pseudo-orde 2*, dapat digunakan persamaan berikut:

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

di mana k_2 adalah tetapan laju kinetika *pseudo-orde 2* ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Besaran k_2 diperoleh dari intersep aluran t/q_t terhadap t yang merupakan garis lurus. Plot t/q_t terhadap t pada persamaan kinetika *pseudo-orde 2* dapat dilihat

pada Gambar 3.3 dan parameternya disimpulkan pada Tabel 3.1.



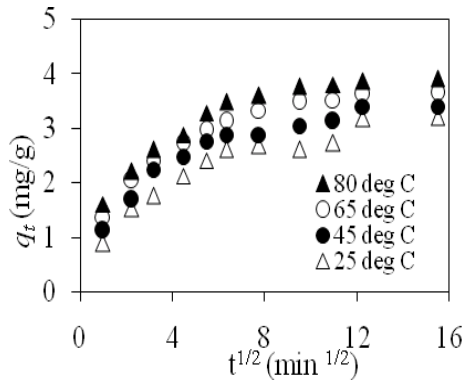
Gambar 3.3. Plot model kinetika *pseudo-orde-2* pada penghilangan asam humus dari air gambut pada berbagai suhu.

Dari Gambar 3.3 dapat dilihat bahwa plot t/q_t terhadap t pada persamaan kinetika *pseudo-orde 2* menghasilkan garis lurus dengan nilai R^2 di atas 0,99. Selain itu dari Tabel 3.1 dapat dilihat bahwa nilai q_e yang diperoleh dari perhitungan mendekati nilai q_e yang diperoleh dari hasil eksperimen. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses penghilangan asam humus dari air gambut mengikuti reaksi kinetika *pseudo-orde 2*.

Model kinetika *pseudo-orde 2* tidak bisa menjelaskan mekanisme proses penghilangan asam humus dari air gambut. Oleh karena itu, untuk menganalisis mekanisme proses penghilangan tersebut, digunakan model kinetika difusi intra-partikel. Pada model ini, proses adsorpsi bisa digambarkan melalui tiga tahap (Jadav & Vanjara, 2004): (i) perpindahan sorbat dari larutan fasa ruah menuju permukaan adsorben melalui difusi eksternal (atau difusi film), (ii) difusi internal, dimana terjadi perpindahan sorbat dari permukaan adsorben menuju bagian dalam gugus aktif adsorben, dan (iii) sorpsi sorbat dari sisi aktif adsorben menuju permukaan dalam pori. Laju total dari proses sorpsi tersebut dikontrol oleh tahap yang paling lambat, yang disebut sebagai tahap pembatas laju. Model kinetika difusi intra-partikel menggunakan persamaan berikut:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

di mana q_t adalah jumlah asam humus yang diadsorpsi pada waktu t , k_d merupakan tetapan laju difusi (mg/g min^{1/2}) dan C merupakan intersep yang menggambarkan ketebalan lapisan batas (*boundary layer*) (Jadav & Vanjara, 2004; Elkady *et al.*, 2011; Fan *et al.*, 2011; Zulfikar & Setiyanto, 2013).



Gambar 3.4. Plot model kinetika difusi intra-partikel pada penghilangan asam humus dari air gambut pada berbagai suhu.

Nilai k_d diperoleh dari kemiringan garis plot q_t terhadap $t^{1/2}$. Plot q_t terhadap $t^{1/2}$ dari data eksperimen dapat dilihat pada Gambar 3.4 dan parameter kinetikanya dirangkum dalam Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Parameter kinetika difusi intra-partikel.

T (°C)	k_{d1}	k_{d2}	k_{d3}
25	0,934	0,127	0,015
45	1,088	0,148	0,032
65	1,185	0,272	0,045
80	1,472	0,294	0,051

Dari Gambar 3.4 tersebut dapat dilihat bahwa plot yang dihasilkan mempunyai tiga bagian linier, bagian pertama, kedua dan bagian ketiga, yang menunjukkan bahwa proses penghilangan asam humus dari air gambut terjadi dalam tiga tahapan reaksi. Bagian linier pertama berhubungan dengan tahap adsorpsi yang berlangsung sangat cepat (k_{d1}) yang terjadi pada permukaan eksternal adsorben. Bagian linier kedua (k_{d2}) merupakan tahap adsorpsi yang lambat, di mana tahap ini berhubungan dengan difusi intra-partikel (Jadav & Vanjara,

2004; Fan *et al.*, 2011) dan tahap ketiga adalah tahap kesetimbangan (k_{d3}).

Dari Tabel 3.2 dapat dilihat bahwa tetapan laju tahap kesetimbangan (k_{d3}) lebih kecil dari tahap laju difusi intra-partikel (k_{d2}) dan tahap laju difusi film (k_{d1}). Oleh sebab itu proses penghilangan penghilangan asam humus dari air gambut oleh selulosa jerami dikontrol oleh difusi intra-partikel (Elkady *et al.*, 2011).

4. Simpulan

Dari hasil penelitian diperoleh bahwa proses penghilangan asam humus dari air gambut menggunakan selulosa jerami padi meningkat dengan meningkatnya suhu. Dari data kinetika adsorpsi, ditemukan bahwa proses penghilangan asam humus dari air gambut mengikuti model kinetika *pseudo-orde 2*, dengan nilai tetapan laju antara 0,032 – 0,104 g/mg.min. Dengan menggunakan model kinetika difusi intra-partikel, diketahui bahwa mekanisme penghilangan asam humus dari air gambut dikontrol oleh difusi intra-partikel.

Ucapan terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institut Teknologi Bandung atas fasilitas dan bantuan dana yang diberikan pada penelitian ini melalui Riset KK dan Inovasi ITB 2013.

Daftar Pustaka

- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H. (2004). A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surface A*, Vol. 235, pp. 1-10.
- Douli, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F. (2009). Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, Vol. 340, pp. 131-141.

- Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M. (2011). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using chitosan-silica biobeads beads. *Desalination*, Vol. 278, pp. 412-423.
- Fan, J., Cai, W., Yu, J. (2011). Adsorption of N719 dye on anatase TiO₂ nanoparticles and nanosheets with exposed (001) facets: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Chemistry Asian Journal*, Vol. 6, pp. 2481-2490.
- Ghernaout, D., Ghernaout, B., Saibaa, A., Boucherita, A., Kellil, A. (2009). Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes. *Desalination*, Vol. 239, pp. 295-308.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., Suhas. (2009). Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment - a review. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, Vol. 39, pp. 783-842.
- Hamid, N.A.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Zularisam, A.W., Lau, W.J., Yuliwati, E., Abdullah, M.S. (2011). Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal. *Desalination*, Vol. 273, pp. 85-92.
- Hu C., Yu J.C., Hao Z., Wong P.K. (2003). Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Applied Catalyst B*, Vol. 46, pp. 35-47.
- Jadhav, D.N. and Vanjara, A.K. (2004). Adsorption kinetics study: Removal of dyestuff effluent using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon-II. *Indian Journal of Chemical and Technology*, Vol.11, pp. 42-50
- Katsoufidou, K.S., Sioutopoulos, D.C., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J. (2010). UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanisms and reversibility. *Desalination*, Vol. 264, pp. 220-227.
- Ngah, W.S.W., Fatinathan, S., Yosop, N.A. (2011). Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan-H₂SO₄ beads. *Desalination*, Vol. 272, pp. 293-300.
- Qi, T., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H., Zheng, S. (2010). Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 131, pp. 177-185.
- Rojas, J.C., Pérez, J., Garralón, G., Plaza, F., Moreno, B., Gómez, M.A. (2011). Humic acids removal by aerated spiral-wound ultrafiltration membrane combined with coagulation-hydraulic flocculation. *Desalination*, Vol. 266, pp. 128-133.
- Sonea, D., Pode, R., Manea, F., Ratiu, C., Lazau, C., Grozescu, I., Burtica, G. (2010). The comparative assessment of photolysis, sorption and photocatalysis processes to humic acids removal from water. *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara)*, Vol. 55, No. 69, pp. 148-151.
- Sun, C., Yue, Q., Gao, B., Mu, R., Liu, J., Zhao, Y., Yang, Z., Xu, W. (2011). Effect of pH and shear force on flocs characteristics for humic acid removal using polyferric aluminum chloride organic polymer dual-coagulants. *Desalination*, Vol. 281, pp. 243-247.
- Uygunera, C.S., Suphandaga, S.A., Kercb, A., Bekbolet, M. (2007). Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination*, Vol. 210, pp. 183-193.
- Wang, J., Han, X., Ma, H., Ji, Y., Bi, L. (2011). Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgitite composite.

-
- Chemical Engineering Journal, Vol. 173, pp. 171-177.
- Wang, S., Zhu, Z.H. (2007). Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, Vol. 315, pp. 41-46.
- Zulfikar, M.A., Setiyanto, H. (2013). Study of the adsorption kinetics and thermodynamic for the removal of Congo red from aqueous solution using powdered eggshell. *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 5, No. 4, pp. 1671-1678.
- Zulfikar, M.A., Wahyuningrum, D. and Lestari, S. (2013b). Adsorption of lignosulfonate compound from aqueous solution onto chitosan-silica beads. *Separation Science and Technology*, Vol. 48, pp. 1391-1401.