

KESETIMBANGAN DAN KINETIKA PENYISIHAN ORTHOFOSFAT DARI DALAM AIR DENGAN METODE ADSORPSI-DESORPSI

EQUILIBRIUM AND KINETICS OF ORTHOPHOSPHATE REMOVAL FROM AQUEOUS PHASE WITH ADSORPTION-DESORPTION METHODS

Amanda Larasati¹ dan Suprihanto Notodarmojo²

Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil dan Lingkungan
Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132

¹amanda.larasati@students.itb.ac.id dan ²suprihanto@tl.itb.ac.id

Abstrak: Ion fosfat sering dikaitkan dengan terjadinya algae blooming dan masalah estetika pada badan air permukaan. Fosfat ini perlu diolah dan dimanfaatkan lebih lanjut. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengolah orthofosfat adalah metode adsorpsi. Tujuan dari penelitian ini adalah mengadsorpsi ion fosfat ke dalam adsorben yang murah. Tanah (tanah Dago dan tanah Arcamanik) dan bebatuan lokal seperti dolomite hadir sebagai media adsorben yang murah dan mudah diperoleh. Dilakukan percobaan pengaruh pH larutan terhadap proses adsorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi penyisihan orthofosfat tertinggi saat pH asam (pH 2). Efisiensi penyisihan orthofosfat oleh tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite berurutan adalah 65,641%-99,334%, 55,540%-99,12%, dan 50,240%-91,489%. Kemampuan desorpsi dari tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite berurutan adalah 0,32%-2,46%, 1,02%-5,337%, and 4,36%-15,703%. Adsorpsi orthofosfat oleh kedua jenis tanah mengikuti model isotherm Temkin dan dolomite mengikuti model isotherm Freundlich. Semua adsorben mengikuti model laju kinetika pseudo-second order. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa mekanisme penyisihan orthofosfat di dalam air oleh tanah Dago dan tanah Arcamanik adalah adsorpsi secara kimia melalui ligand exchange, sedangkan penyisihan oleh dolomite adalah adsorpsi secara fisik dan presipitasi permukaan.

Kata kunci: adsorpsi, desorpsi, isotherm, kinetika, orthofosfat

Abstract: Phosphate ions are usually considered as the responsible for the algal bloom in receiving water bodies and aesthetic problems in water. From the environmental point of view, management of such contaminant and valuable resource is very important. One method that can be used to remove orthophosphate is the adsorption method. An experimental study on the adsorption of phosphate onto cost effective adsorbents is presented. Cost effective adsorbents named Dago soil, Arcamanik soil, and dolomite. The effect of pH solution was examined. As a result, it was found that the highest efficiency of phosphate removal is at acidic pH (pH 2). The orthophosphate removal efficiency by Dago soil, Arcamanik soil, and dolomite respectively are 65.641%-99.334%, 55.540%-99.12%, and 50.240%-91.489%. The desorption ability of Dago soil, Arcamanik soil, and dolomite respectively are 0.32%-2.46%, 1.02%-5.337%, and 4.36%-15.703%. Adsorptions of orthophosphate by both soils occur according to the Temkin isotherm model, and for dolomite, the Freundlich isotherm depicted the equilibrium data most accurately. For all adsorbents were well fitted with pseudo-second order kinetics model. The Experimental data further indicated that the removal of orthophosphate by Dago and Arcamanik soil occur by chemisorptions mechanism, while adsorption orthophosphate by dolomite occur by physisorption mechanism and surface precipitation.

Keywords: adsorption, desorption, isotherm, kinetic, orthophosphate

PENDAHULUAN

Waduk dan danau sering difungsikan sebagai sumber air baku, PLTA (Pembangkit Listrik Tenaga Air), maupun berfungsi sebagai media budidaya ikan di Indonesia. Eutrofikasi sendiri merupakan kondisi berlebihnya nutrisi (terutama karbon, nitrogen, dan fosfat) di perairan air tawar sehingga dapat memicu terjadinya *algae blooming*. *Algae blooming* dapat menyebabkan rusaknya ekosistem waduk atau danau, seperti menyebabkan penurunan kadar oksigen terlarut, kematian biota laut, menurunnya biodiversifikasi, dan sebagainya. Fosfat merupakan elemen penting atau parameter kunci di antara nutrisi utama penyebab eutrofikasi lainnya seperti karbon (C), dan nitrogen (N). Menyadari bahwa fosfatlah yang menjadi penyebab utama terjadinya eutrofikasi, maka perhatian saintis dan peneliti semakin meningkat terhadap salah satu parameter pencemar ini.

Telah cukup banyak penelitian untuk menyisihkan fosfat terlarut dalam bentuk orthofosfat, antara lain dengan koagulasi atau melalui proses presipitasi. Proses penyisihan yang juga sering digunakan adalah dengan proses biologi. Pada umumnya, proses-proses tersebut membutuhkan biaya yang lebih besar karena harus menambahkan zat kimia ataupun senyawa lainnya, oleh karena itu diperlukan aplikasi dari bahan yang murah dan mudah ditemukan untuk mengolah fosfat di dalam air (Huang et al., 2014). Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengolah fosfat adalah dengan metode adsorpsi (Moharami dan Jalali, 2013, dan Mangwandi et al., 2014). Adsorpsi merupakan fenomena keseimbangan antara zat dalam larutan dan yang terikat pada permukaan sorben (padatan) (Watts, 1998 dalam Notodarmojo, 2005). Namun, dengan menggunakan metode adsorpsi ini sering ditemui masalah baru, padatan (sorben) yang menjadi tercemar, sehingga sorben ini memerlukan pengolahan lebih lanjut. Berdasarkan sifat fosfat yang merupakan parameter kunci bagi tanaman, maka ingin dilihat bagaimana kemampuan sorben yang telah mengandung fosfat jika ingin dimanfaatkan menjadi pupuk (Hosini dan Talesmikael, 2013). Dengan metode ini, pengolahan air tidak akan hanya berorientasi pada removal kandungan pencemar saja, tetapi dapat mengarah pada *recovery* nutrisi yang terkandung di dalamnya untuk keperluan yang bermanfaat (Rout et al., 2014)

Berbagai jenis adsorben telah diteliti untuk menyisihkan kandungan orthofosfat dari dalam air, seperti dolomit, silika, tanah, zeolit, dan beberapa jenis limbah seperti *red mud* atau *fly ash*. Adsorben tanah dan bebatuan dinilai relatif ekonomis untuk diterapkan dan bertujuan untuk memanfaatkan potensi alam yang ada (Mahmud et al., 2008). Hamdi dan Srasra (2012) menguji kemampuan tanah Kaolinite dan Quartz untuk menyisihkan kandungan orthofosfat dengan konsentrasi hingga 500 mg/L.

Pada penelitian ini, akan diujicobakan beberapa media penyisihan berupa tanah dan bebatuan dari wilayah Jawa Barat. Tanah ini kemudian disebut sebagai tanah Dago dan tanah Arcamanik, serta dolomite. Tanah ini digunakan untuk menurunkan kadar orthofosfat pada konsentrasi rendah, yaitu 0,5-5 mg/L, dengan mekanisme adsorpsi secara *batch*.

Maksud dari penelitian ini adalah menganalisis kemampuan tanah Dago dan Arcamanik, serta dolomite sebagai adsorben untuk menurunkan kandungan orthophosphate di dalam air. Sedangkan, tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan orde kinetika reaksi dan isoterm penyisihan orthofosfat di dalam air dengan metode adsorpsi untuk berbagai variasi konsentrasi awal, dan membandingkan kemampuan desorpsi untuk ketiga jenis adsorben, yaitu tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite.

METODOLOGI

Penelitian ini difokuskan pada fenomena adsorpsi guna menyisihkan orthofosfat di dalam air. Penelitian dilakukan secara sistem *batch*. Dilakukan terlebih dahulu karakterisasi untuk setiap jenis adsorben, lalu dilakukan percobaan adsorpsi dan desorpsi terhadap sampel artificial. Selain itu, dilakukan percobaan untuk melihat pengaruh pH dalam proses adsorpsi.

Dilakukan karakterisasi sorben, yaitu terhadap tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite dengan menggunakan XRD (X-ray diffraction), FTIR (Fourier Transform Infra Red), BET Surface, KTK (nilai tukar kation), dan %C (persen karbon). Serta diukur pH, kandungan fosfat, dan jenis muatan dari sorben.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan sampel artificial dengan cara melarutkan garam fosfat (KH_2PO_4) ke dalam KCl 0,01 M sebagai *background solution*. Kemudian dilakukan percobaan adsorpsi dengan menggunakan 3 jenis sorben yang telah dikarakterisasi, yaitu tanah Dago, tanah Arcamanik, dan

dolomite. Sebelum percobaan adsorpsi dilakukan, dilakukan desorpsi terhadap sorben selama 1 jam terlebih dahulu dengan mengguankan *aquadest* agar sorben tidak mengandung fosfat lagi dan siap untuk digunakan dalam percobaan sorpsi. Percobaan adsorpsi dilakukan dengan menggunakan alat *jar test* dengan kecepatan 30 rpm. Percobaan dilakukan dengan konsentrasi awal orthofosfat sebesar 0,5, 1, 2, 3, 4 dan 5 mg/L serta selang waktu pengambilan sampel 5,10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360 dan 480 menit dengan *soil:solution ratio* sebesar 1:10. Setelah itu, untuk memeriksa parameter dari hasil adsorpsi, sampel akan disentrifugasi terlebih dahulu dengan kecepatan 6000 rpm selama 20 menit. Parameter kualitas air yang diperiksa meliputi parameter orthofosfat (SMEWW-4500-P-B) dengan prinsip spektrofotometri ammonium molibdat.

Setelah percobaan adsorpsi, adsorben dipisahkan dengan supernatan lalu digunakan percobaan desorpsi untuk masing-masing jenis adsorben untuk tiap konsentrasi awal orthofofat. Setelah dipisahkan dengan supernatant, adsorben dikeringkan di suhu ruangan (25 ± 2 °C) selama 12 jam sebelum dilakukan percobaan desorpsi. Percobaan desorpsi dilakukan sama seperti percobaan adsorpsi namun, konsentrasi larutan yang digunakan lebih rendah daripada konsentrasi kesetimbangan akhir adsorpsi. Percobaan adsorpsi dan desorpsi dilakukan secara *duplo*. Metode adsorpsi dan desorpsi ini mengacu pada metode US EPA (2000), Rodrigues et al. (2010), dan Wang, et al. (2013).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Sorben

Dilakukan karakterisasi terhadap adsorben untuk mengetahui kemampuan dan kapasitas dari tiap jenis adsorben dalam menyishkan orthofosfat dari dalam air. Adapun hasil karakterisasi yang dilakukan terhadap tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite ditunjukkan pada **Tabel 1**. pH, muatan, dan total fosfat di dalam sorben diukur pada Laboratorium Kualitas Air Program Studi Teknik Lingkungan ITB, nilai C-organik dan KTK diukur pada Laboratorium TEKmira, Bandung, dan nilai luas permukaan, volume pori, serta diameter pori rerata diperoleh dari analisa di Laboratorium Instrumen Analisis Program Studi Teknik Kimia, ITB.

Tabel 1. Karakteristik fisik dan kimia sorben

| No. | Parameter | Adsorben | | |
|-----|-------------------------------------|------------|-----------------|----------|
| | | Tanah Dago | Tanah Arcamanik | Dolomite |
| 1 | pH | 5,32 | 7,56 | 9,22 |
| 2 | Muatan | Negatif | Negatif | Positif |
| 3 | Total fosfat (mg/gr) | 0,004 | 0,010 | 0,125 |
| 4 | C-organik (%) | 0,31 | 1,73 | 0,066 |
| 5 | KTK (me/100gr) | 21,2 | 20,6 | 11,96 |
| 6 | Luas permukaan (m ² /gr) | 35,987 | 84,923 | 1,443 |
| 7 | Volume pori total (cc/gr) | 0,099 | 0,163 | 0,008 |
| 8 | Diameter pori rata-rata (Å) | 11,094 | 7,675 | 23,360 |

Tabel 1. menunjukkan bahwa adsorben yang memiliki nilai derajat keasaman (pH) terendah adalah tanah Dago, dan dolomite memiliki pH basa, sedangkan tanah Arcamanik memiliki pH yang cenderung netral. Nilai pH memiliki peran yang tinggi dalam penyebaran kontaminan di dalam adsorben (Notodarmojo, 2005). Adanya muatan elektrostatik pada permukaan adsorben, memungkinkan untuk terjadinya proses pertukaran ion dengan kontaminan ataupun terciptanya kondisi yang stabil bagi adsorben untuk mengadsorpsi kontaminan.

Ukuran partikel tanah akan mempengaruhi nilai luas permukaan per satuan berat tanah, yang disebut sebagai luas permukaan spesifik. Partikel dengan ukuran yang semakin halus, akan memiliki nilai luas permukaan spesifik yang lebih tinggi, dan akan lebih reaktif permukaannya. Tanah Arcamanik memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan tanah Dago dan dolomite, sehingga partikel tanah Arcamanik seharusnya memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan tanah Dago.

Sifat mineral tanah mempengaruhi muatan pada tanah. Kelompok mineal dalam ketiga jenis adsorben ditunjukkan pada **Tabel 2**. Hasil analisis mineral pada sorben diperoleh dari Laboratorium Pengujian dan Karakterisasi Metalurgi Program Studi Pertambangan, ITB.

Tabel 2. Analisis mineral sorben

| Tanah Dago | | Tanah Arcamanik | | Dolomite | |
|------------|------|-----------------|------|-----------------|------|
| Mineral | (%) | Mineral | (%) | Mineral | (%) |
| Quartz | 63,7 | Muscovite | 36,0 | Dolomite | 94,2 |
| Muscovite | 25,0 | Cristobalite | 25,7 | Muscovite | 3,1 |
| Kaolinite | 11,3 | Montmorillonite | 20,0 | Montmorillonite | 1,1 |
| | | Kaolinite | 12,2 | Albite | 1,1 |
| | | Albite | 6,1 | Calcite | 0,6 |

Tanah Dago didominasi oleh mineral quartz, muscovite, dan kaolinite. Mineral yang termasuk dalam mineral primer tanah antara lain quartz atau kuarsa, muscovite, dan albite (Foth, 1995). Keberadaan muscovite sangat penting karena dibentuk oleh aluminium silikat yang mengandung gugusan hidroksil (-OH). Gugus -OH atau disebut sebagai hidroksil permukaan (*surface hydroxyl group*) merupakan gugus fungsional yang umum terdapat pada permukaan tanah dan bebatuan. Notodarmojo (2005) menyatakan bahwa pada proses adsorpsi, molekul atau ion-ion sorbat “diikat” oleh permukaan partikel yang reaktif seperti gugus hidroksil ataupun hidrogen dari sorbent (*sorbent motivated adsorption*). Ion atau molekul zat pencemar akan “diikat” pada permukaan partikel tanah, oleh gugus hidroksil atau gugus radikal lainnya baik pada permukaan kristal mineral atau oleh zat organik, ataupun melalui substitusi isomorfik ke dalam struktur kristal ataupun ruang antarlapis kristal. Hasil analisa FTIR juga menunjukkan bahwa ketiga adsorben mengandung gugus fungsi -OH.

Tanah Arcamanik didominasi oleh muscovite. Pada tanah Arcamanik, terdapat mineral sekunder lain yang juga dalam persentase yang cukup besar, yaitu cristobalite, montmorillonite, kaolinite, dan albite. Hal tersebut menunjukkan kemurnian tanah Arcamanik lebih rendah daripada tanah Dago. Sedangkan, dolomite didominasi oleh mineral dolomite. Disebutkan dalam Mantell (1951) dolomite merupakan bahan anion exchange yang baik, sehingga diharapkan proses adsorpsi melalui gaya pertukaran ion orthofosfat dapat berlangsung dengan baik (Mangwandi et al., 2014).

Analisa komposisi kimia dilakukan dengan uji EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) pada Laboratorium SEM Fakultas Matematika dan Ilmu Alam ITB. Hasil komposisi kimia ditunjukkan pada **Tabel 3**.

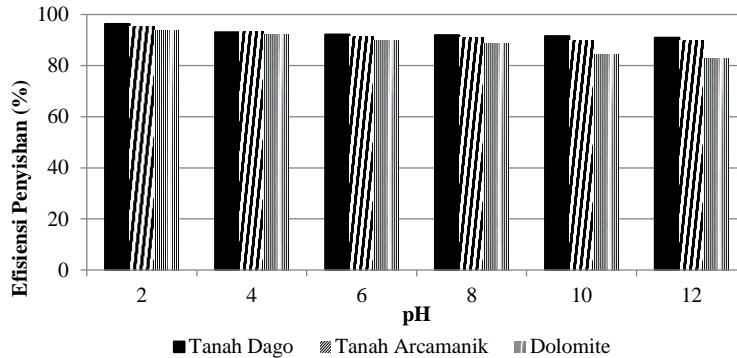
Tabel 3. Komposisi kimia adsorben

| Unsur | Tanah Dago | Tanah Arcmanik | Dolomite |
|-------|------------|----------------|----------|
| | (%) | (%) | (%) |
| C | 5,12 | 4,12 | 22,99 |
| O | 45,42 | 46,55 | 25,74 |
| Mg | 0,22 | 0,29 | 19,08 |
| Al | 15,06 | 13,83 | 0,33 |
| Si | 24,51 | 27,99 | 0,21 |
| Ca | 0,75 | 0,30 | 31,64 |
| Fe | 7,81 | 4,15 | < |

Selain mineral tanah liat yang telah dijelaskan pada bagian analisa mineral adsorben sebelumnya, masih terdapat beberapa kelompok mineral yang cukup penting perannya dalam interaksi antara zat pencemar dan adsorben, yaitu kelompok mineral oksida logam dan hidroksida logam, antara lain oksida hydrous besi dan aluminium. Mineral-mineral ini bersifat amfoter (dapat bersifat asam maupun basa). Pada kondisi asam (pH rendah), mineral ini dapat mempunyai muatan elektro negatif yang lemah, sedangkan pada kondisi basa dapat membentuk muatan elektropositif. Sifat penting dari mineral kelompok ini adalah kapasitas penyerapan (adsorpsi) yang tinggi (Notodarmojo, 2005).

Pengaruh pH

Terlihat pada **Gambar 1.**, efisiensi penyisihan orthofosfat tertinggi adalah pada pH asam atau pada pH 2 untuk ketiga jenis adsorben. Percobaan dilakukan dengan menggunakan *soil : solution ratio* 1:10, waktu kontak selama 4 jam (240 menit), dan konsentrasi orthofosfat awal sebesar 1 mg/L.



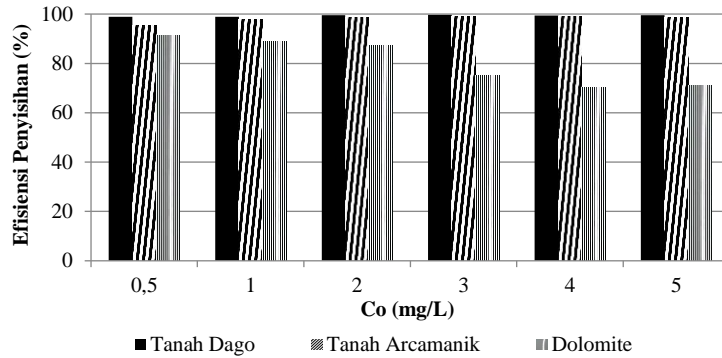
Gambar 1. Pengaruh pH terhadap adsorpsi

Efisiensi penyisihan tanah Dago pada pH 2 mencapai 96,28%, sedangkan untuk tanah Arcamanik mencapai 95,14%, dan dolomite mencapai 93,68%. Pada pH asam, yaitu pada pH 2, mineral akan memiliki muatan positif yang semakin besar. Muatan positif pada adsorben merupakan dasar dari adsorpsi dan pertukaran anion orthofosfat pada pH 2, karena muatan negatif dari orthofosfat akan terikat pada ion H^+ pada adsorben. Selain itu, pada pH yang rendah atau pH larutan dalam kondisi asam, orthofosfat di dalam air lebih dominan dalam spesifikasi $H_2PO_4^-$ dibandingkan HPO_4^{2-} dan PO_4^{3-} . Sehingga, spesifikasi orthofosfat yang memiliki valensi ion yang lebih kecil akan lebih mudah melakukan ikatan ion dengan permukaan adsorben karena energi ikatannya yang lebih rendah dibandingkan dengan valensi ion yang lebih besar (Leusbrock et al, 2011).

Foth (1995) dan Notodarmojo (2005), menyebutkan bahwa titik isoelektrik kaolinit adalah pH 4, sedangkan titik isoelektrik untuk montmorilonit dan feldspar adalah pH 3. Hal ini menunjukkan bahwa antara pH 3 hingga 4, muatan negatif pada permukaan tanah akan mulai terbentuk, sehingga proses pertukaran kation dan anion pada adsorben akan berkurang. Sedangkan pada Dolomite, yang memiliki muatan positif baik untuk pH rendah seperti pada pH 2 maupun pada pH tinggi seperti pH 8, efisiensi penyisihan orthofosfat-nya juga bergantung pada pH. Semakin rendah pH, maka semakin positif permukaan adsorbennya, dan semakin tinggi pH-nya efisiensi orthofosfat menurun dapat disebabkan karena pengaruh titik isoelektrik dolomite yaitu pada pH 8,5 (Mangwandi, 2014).

Efisiensi Penyisihan

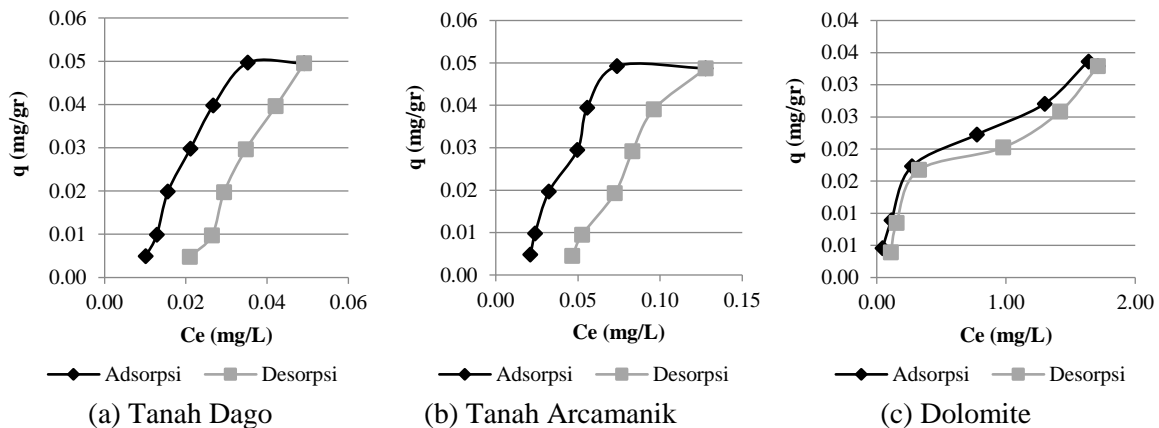
Hasil percobaan secara *batch* untuk efisiensi penyisihan orthofosfat untuk tanah Dago, Arcamanik, dan dolomite di dalam air pada waktu equilibrium ditunjukkan pada **Gambar 2.** Efisiensi penyisihan tertinggi diperoleh oleh tanah dago, sehingga penyisihan orthofosfat di dalam air ini didominasi oleh proses *anion exchange* yang didukung oleh tingginya nilai KTK dari tanah Dago itu sendiri. Disebutkan pula dalam Notodarmojo (2005) dan Hoseni et al. (2013), bahwa proses adsorpsi orthofosfat didominasi oleh proses pertukaran ion. Selain itu, untuk larutan ionik, umumnya proses didominasi oleh *Sorbent motivated adsorption* merupakan adsorpsi yang disebabkan oleh sorben dimana molekul atau ion-ion sorbat diikat oleh permukaan partikel reaktif pada sorben seperti gugus hidroksil atau hidrogen. Hal ini disebabkan oleh gaya tarik Van der Waals, gaya elektrostatis, atau ikatan kimia lainnya. Sedangkan luas permukaan spesifik tidak begitu mempengaruhi proses adsorpsi orthofosfat oleh ketiga jenis adsorben.



Gambar 2. Efisiensi penyisihan orthofosfat

Isoterm Adsorpsi dan Desorpsi

Percobaan isoterm adsorpsi dan desorpsi untuk ketiga jenis adsorben dilakukan secara *batch* dengan variasi konsentrasi orthofosfat awal sebesar 0,5, 1, 2, 3, 4, dan 5 mg/L. Setelah percobaan adsorpsi dilakukan, dengan menggunakan adsorben yang sama, dilakukan percobaan kemampuan desorpsi dari setiap adsorben. Kurva isoterm adsorpsi dan desorpsi dari setiap adsorben ditunjukkan pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Isoterm adsorpsi dan desorpsi

Terlihat dari grafik isoterm adsorpsi dan desorpsi untuk ketiga adsorben. Pada **Gambar 3.**, untuk isoterm tanah Dago dan tanah Arcamanik, saat nilai konsentrasi ekuilibriumnya bertambah, nilai kapasitas adsorpsi-nya cenderung sama. Sedangkan untuk isoterm dolomite, terlihat saat nilai konsentrasi ekuilibriumnya bergeser, maka kapasitas adsorpsi-nya juga berkurang. Hal tersebut menandakan bahwa, jumlah orthofosfat yang didesorpsi oleh tanah Dago dan tanah Arcamanik lebih kecil daripada dolomite. Pada grafik isoterm tersebut, terlihat bahwa terdapat orthofosfat yang disimpan atau terfiksasi oleh tanah Dago dan tanah Arcamanik dan tidak dapat dilepaskan pada percobaan desorpsi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa orthofosfat mengalami adsorpsi secara kimia, sedangkan pada dolomite, orthofosfat umumnya mengalami adsorpsi secara fisik.

Data hasil isoterm adsorpsi dianalisa dengan menggunakan empat model isoterm, yaitu isoterm Linear, Freundlich, Langmuir, dan Temkin. Pemilihan isoterm yang paling cocok dilakukan dengan membandingkan nilai R^2 atau koefisien determinansi dari setiap model isoterm. Hasil plot data adsorpsi pada untuk tiap model isoterm yang direkapitulasi pada **Tabel 4**, menunjukkan bahwa nilai R^2 tertinggi untuk tanah Dago dan tanah Arcamanik adalah pada isoterm Temkin dan untuk dolomite adalah isoterm Freundlich.

Isoterm Temkin menggambarkan perilaku sistem adsorpsi pada permukaan yang heterogen. Berdasarkan Dabrowski (2001) dan Gao et al. (2013), isoterm Temkin memodelkan bahwa mekanisme adsorpsi yang terjadi adalah secara kimia (*chemisorptions*), sehingga proses adsorpsi oleh tanah Dago dan

tanah Arcamanik adalah secara kimia karena mengikuti model isoterm ini. Sedangkan untuk dolomite, model isoterm yang cocok adalah isoterm Freundlich. Isoterm Freundlich dikembangkan untuk adsorpsi yang terjadi pada lebih dari satu lapisan tunggal (multilayer) dan permukaan yang heterogen. Hal ini mengindikasikan kemungkinan adsorpsi orthofosfat oleh dolomite berlangsung pada multilayer dan heterogen. Sifat adsorpsi yang pada lebih satu lapisan ini dapat terjadi pada adsorpsi fisik.

Tabel 4 Rekapitulasi perhitungan isoterm

| Adsorben | Linear | Freundlich | Langmuir | Temkin |
|-----------------|--------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|
| Tanah Dago | Adsorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,8983$ | $R^2 = 0,9289$ | $R^2 = 0,5126$ | $R^2 = 0,9941$ |
| | $kd = 1,3482$ | $n = 1,8256$ | $qm = -0,0238$ | $B = 0,0369$ |
| | | $kF = 28,4905$ | $kL = -22,1915$ | $kT = 108,6734$ |
| | $q_e = 1,3482 C_e$ | $q_e = 28,4905C_e^{(1,8256)}$ | $q_e = \frac{0,5288 C_e}{1-22,1915C_e}$ | $q_e = 0,0369 \ln(108,67C_e)$ |
| | Desorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,7526$ | $R^2 = 0,9526$ | $R^2 = 0,6808$ | $R^2 = 0,9714$ |
| | $kd = 0,7749$ | $n = 2,5583$ | $qm = -0,0112$ | $B = 0,0501$ |
| | | $kF = 110,6624$ | $kL = -17,1483$ | $kT = 48,7267$ |
| | $q_e = 0,7749 C_e$ | $q_e = 110,662C_e^{(2,5583)}$ | $q_e = \frac{0,1912 C_e}{1-17,1483C_e}$ | $q_e = 0,0501 \ln(48,727C_e)$ |
| Tanah Arcamanik | Adsorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,9088$ | $R^2 = 0,923$ | $R^2 = 0,4844$ | $R^2 = 0,9842$ |
| | $kd = 0,6304$ | $n = 1,7517$ | $qm = -0,0248$ | $B = 0,0344$ |
| | | $kF = 5,7043$ | $kL = -10,2585$ | $kT = 53,9669$ |
| | $q_e = 0,6304 C_e$ | $q_e = 5,7043C_e^{(1,7517)}$ | $q_e = \frac{0,2539 C_e}{1-10,2585C_e}$ | $q_e = 0,0344 \ln(53,967C_e)$ |
| | Desorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,7766$ | $R^2 = 0,9197$ | $R^2 = 0,5617$ | $R^2 = 0,9847$ |
| | $kd = 0,3541$ | $n = 2,4392$ | $qm = -0,0119$ | $B = 0,0477$ |
| | | $kF = 11,3006$ | $kL = -7,6571$ | $kT = 23,2117$ |
| | $q_e = 0,3541 C_e$ | $q_e = 11,3006C_e^{(2,4392)}$ | $q_e = \frac{0,103 C_e}{1-7,6571C_e}$ | $q_e = 0,0477 \ln(23,212C_e)$ |
| Dolomite | Adsorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,6635$ | $R^2 = 0,9645$ | $R^2 = 0,9529$ | $R^2 = 0,9382$ |
| | $kd = 0,0241$ | $n = 0,5063$ | $qm = 0,0383$ | $B = 0,0076$ |
| | | $kF = 0,0274$ | $kL = 2,8519$ | $kT = 36,3104$ |
| | $S = 0,0241 C_e$ | $q_e = 0,0274C_e^{(0,5063)}$ | $q_e = \frac{0,1092 C_e}{1+2,8519C_e}$ | $q_e = 0,0076 \ln(36,311C_e)$ |
| | Desorpsi | | | |
| | $R^2 = 0,7488$ | $R^2 = 0,8886$ | $R^2 = 0,8549$ | $R^2 = 0,8586$ |
| | $kd = 0,0199$ | $n = 0,6333$ | $qm = 0,0440$ | $B = 0,0090$ |
| | | $kF = 0,0231$ | $kL = 1,1966$ | $kT = 15,0459$ |
| | $q_e = 0,0199 C_e$ | $q_e = 0,0231C_e^{(0,6333)}$ | $q_e = \frac{0,0527 C_e}{1-1,1966C_e}$ | $q_e = 0,009 \ln(15,046C_e)$ |

Selain pada dolomite, isoterm Freundlich juga memberikan nilai koefisien R^2 yang cukup tinggi dibandingkan isoterm Linear dan Langmuir untuk tanah Dago dan Arcamanik. Menurut Polat et al. (2006) dalam Mahmud et al., (2012), nilai n yang kecil menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi secara fisik (*physical adsorption* atau *physicorption*). Solener et al. (2008) dalam Mahmud et al. (2012), lebih spesifik menyatakan bahwa jika nilai n lebih besar dari 1 (satu), maka proses adsorpsi berlangsung dengan mekanisme kimia, dan apabila nilai n lebih kecil dari 1 (satu), maka proses adsorpsi berlangsung memuaskan melalui proses fisik.

Nilai n oleh tanah Dago adalah 1,8256 dan 2,5583 untuk adsorpsi dan desorpsi, nilai n untuk tanah Arcamanik adalah 1,7517 dan 2,4392 untuk adsorpsi dan desorpsi. Nilai koefisien n yang lebih besar daripada 1 (satu) tersebut, juga mendukung bahwa mekanisme adsorpsi yang terjadi pada tanah Dago dan tanah Arcamanika adalah *chemisorption*. Notodarmojo (2005) juga menyatakan bahwa nilai n yang lebih besar daripada 1 menunjukkan daya sorpsi adsorben yang tinggi terhadap sorbat, yang umumnya terjadi oleh liat. Sedangkan nilai koefisien n untuk dolomite adalah 0,5063 dan 0,6333 yang mendukung bahwa mekanisme adsorpsi untuk adsorben dolomite adalah *physisorption*. Hal tersebut juga dikemukakan oleh Mangwandi et al. (2014), bahwa adsorpsi fosfat oleh dolomite merupakan fenomena adsorpsi secara fisik.

Dari nilai konstanta B atau konstanta Temkin yang berkenaan dengan parameter sorpsi (J/mol) dan k_T yaitu konstanta Temkin yang berhubungan dengan energi panas maksimum sorpsi (L/mg), terlihat bahwa nilai B dan k_T untuk tanah Dago nilainya lebih besar dibandingkan tanah Arcamanik. Nilai B dan k_T paling rendah dimiliki oleh dolomite. Hal ini mendukung bahwa adsorpsi oleh tanah Dago dan tanah Arcamanik adalah melalui mekanisme adsorpsi kimia dan dolomite melalui mekanisme fisik. Karena dalam adsorpsi kimia, diperlukan energi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorpsi secara fisik (Gao et al., 2013 dan Rout et al., 2014).

Kinetika Adsorpsi

Model kinetika yang digunakan adalah *pseudo-first order*, *pseudo-second order*, dan difusi intrapartikel. Model kinetika ini adalah yang umum digunakan untuk menggambarkan fenomena adsorpsi (Qui et al., 2009). Nilai R^2 merupakan nilai yang menunjukkan tingkat linearitas suatu kurva, semakin besar nilainya maka semakin representatif hasilnya. Berdasarkan nilai R^2 yang dirangkum dalam **Tabel 5.** tersebut, koefisien determinansi (R^2) kinetika model *pseudo-second order* untuk ketiga adsorben adalah sangat baik, yaitu mendekati nilai 1. Selain itu, hasil perhitungan kapasitas adsorpsi (q_e) dengan model kinetika ini lebih mendekati nilai hasil percobaan atau ekseprimental. Hampir sebagian besar kinetika adsorpsi fosfat atau orthofosfat cocok dengan model kinetika *pseudo-second order* (Mangwandi, 2014; Rout et al, 2014; Huang et al, 2014).

Tabel 5. Rekapitulasi perhitungan kinetika

| Adsorben | Co (mg/L) | qe exp. (mg/g) | <i>Pseudo-first order</i> | | | <i>Pseudo-second order</i> | | | | Difusi intrapartikel | | |
|-----------------|-----------|----------------|---------------------------|------------|----------------|----------------------------|----------------|------------|----------------|--------------------------------|--------|----------------|
| | | | kp1 (/min) | qe (mg/gr) | R ² | kp2 (gr/mg min) | Vo (mg/gr min) | qe (mg/gr) | R ² | ka (mg/gr min ^{1/2}) | C | R ² |
| Tanah Dago | 0,5 | 0,0049 | 0,0550 | 0,0011 | 0,8028 | 215,9744 | 0,0052 | 0,0049 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0043 | 0,3343 |
| | 1 | 0,0099 | 0,0316 | 0,0009 | 0,7985 | 202,4282 | 0,0198 | 0,0099 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0092 | 0,2478 |
| | 2 | 0,0198 | 0,0276 | 0,0008 | 0,6061 | 192,1580 | 0,0758 | 0,0199 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0192 | 0,3031 |
| | 3 | 0,0298 | 0,0272 | 0,0006 | 0,5100 | 189,4381 | 0,1684 | 0,0298 | 1,0000 | 0,0001 | 0,0289 | 0,3747 |
| | 4 | 0,0397 | 0,0659 | 0,0013 | 0,6077 | 179,6898 | 0,2840 | 0,0398 | 1,0000 | 0,0001 | 0,0388 | 0,3333 |
| Tanah Arcamanik | 0,5 | 0,0048 | 0,8569 | 0,0009 | 0,9176 | 101,6652 | 0,0024 | 0,0048 | 0,9997 | 0,0001 | 0,0039 | 0,4480 |
| | 1 | 0,0098 | 0,7938 | 0,0006 | 0,9965 | 93,2722 | 0,0089 | 0,0098 | 0,9999 | 0,0001 | 0,0088 | 0,5372 |
| | 2 | 0,0197 | 0,5866 | 0,0003 | 0,9193 | 96,3063 | 0,0374 | 0,0197 | 1,0000 | 0,0001 | 0,0183 | 0,3611 |
| | 3 | 0,0295 | 0,5866 | 0,0003 | 0,9193 | 91,4242 | 0,0798 | 0,0295 | 1,0000 | 0,0001 | 0,0279 | 0,3260 |
| | 4 | 0,0394 | 0,5953 | 0,0001 | 0,4094 | 81,0693 | 0,1265 | 0,0395 | 1,0000 | 0,0001 | 0,0375 | 0,3394 |
| Dolomite | 0,5 | 0,0046 | 0,0154 | 0,0015 | 0,7054 | 64,3262 | 0,0014 | 0,0046 | 0,9998 | 0,0001 | 0,0035 | 0,6337 |
| | 1 | 0,0089 | 0,0145 | 0,0016 | 0,6262 | 63,4679 | 0,0051 | 0,0090 | 0,9999 | 0,0001 | 0,0076 | 0,5970 |
| | 2 | 0,0173 | 0,0138 | 0,0072 | 0,8834 | 23,8565 | 0,0074 | 0,0177 | 0,9996 | 0,0002 | 0,0145 | 0,5971 |
| | 3 | 0,0223 | 0,0150 | 0,0013 | 0,5357 | 23,7363 | 0,0119 | 0,0224 | 0,9999 | 0,0003 | 0,0175 | 0,4152 |
| | 4 | 0,0270 | 0,0122 | 0,0082 | 0,6818 | 10,8084 | 0,0083 | 0,0277 | 0,9996 | 0,0003 | 0,0218 | 0,7726 |
| 5 | 0,0336 | 0,0122 | 0,0087 | 0,5713 | 8,7209 | 0,0129 | 0,0384 | 0,9997 | 0,0004 | 0,0275 | 0,6556 | |

Qui et al. (2009), Rout et al. (2014), dan Huang et al. (2014) menyatakan bahwa apabila model kinetika suatu model adsorpsi cocok dengan model kinetika *pseudo-second order*, maka dapat dinyatakan bahwa proses adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi secara kimia (*chemisorptions*). Namun, melihat perilaku

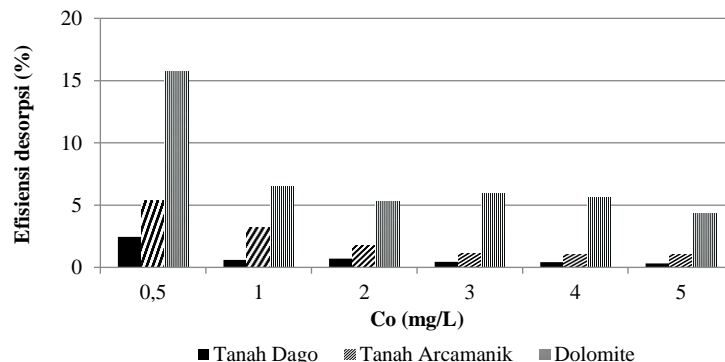
adsorpsi oleh ketiga jenis adsorben, proses adsorpsi cenderung berlangsung cepat di 60 menit awal. Pada tahap awal adsorpsi tersebut, terjadi proses adsorpsi secara fisik berupa interaksi elektrostatis maupun gaya dispersi London (Weber dan Digiano, 1996). Setelah itu, proses adsorpsi terjadi secara kimia dalam waktu yang cukup lama. Stumm (1990) dalam Notodarmojo (2005) mengembangkan konsep mekanisme adsorpsi. Dalam tahap pertama, spesies di sekitar permukaan partikel akan bereaksi dengan cepat dan “menempel” pada permukaan partikel (adsorben). Pada tahap ini, laju reaksi dikontrol oleh difusi spesies ke daerah di sekitar permukaan partikel. Proses sorpsi pada tahap ini sering disebut sebagai *physical sorption*.

Pada **Tabel 5**, terlihat bahwa semakin besar konsentrasi awal orthofosfat, maka semakin kecil laju adsorpsinya. Sehingga, semakin besar konsentrasi awal orthofosfat, maka kekuatan pendorong proses adsorpsi semakin berkurang. Hal ini dapat disebabkan karena semakin besarnya pengaruh *boundary layer* (film) antara adsorben dan adsorbat (Huang et al, 2014).

Sama seperti pada hasil laju adsorpsi pada model *pseudo-second order*, pada model difusi intrapartikel ini juga menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi awal orthofosfat, maka semakin besar nilai perpotongan (C). Nilai perpotongan ini menunjukkan pengaruh lapisan batas pada proses difusi. Semakin besar nilai perpotongan, maka semakin besar pengaruh lapisan batas (Mahmud et al., 2012). Sedangkan, nilai koefisien difusi yang semakin besar seiring peningkatan konsentrasi awal ortofosfat disebabkan oleh gradient konsentrasi yang terjadi antara adsorbat dan adsorben yang mendukung terjadinya difusi orthofosfat ke dalam adsorben (Huang et al, 2014).

Kemampuan Desorpsi

Berdasarkan presentase orthofosfat yang dilepaskan, dolomite memiliki kemampuan desorpsi yang lebih baik dibandingkan tanah Dago dan Arcamanik sesuai pada **Gambar 4**. Kemampuan desorpsi dari tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite berurutan adalah 0,32%-2,46%, 1,02%-5,337%, and 4,36%-15,703%.



Gambar 4. Kemampuan melepaskan orthofosfat tiap adsorben

Kecilnya persentase orthofosfat yang dilepaskan oleh tanah Dago dan tanah Arcamanik mendukung bahwa mekanisme adsorpsi orthofosfat menggunakan kedua tanah ini adalah adsorpsi kimia (Moharami dan Jalali, 2013). Sedangkan, besarnya persentase pelepasan orthofosfat oleh dolomite dapat mendukung bahwa mekanisme adsorpsinya melalui adsorpsi fisik. Oleh karena itu, apabila adsorben ingin dimanfaatkan lebih lanjut menjadi pupuk lebih baik menggunakan adsorben dolomite. Tetapi apabila ingin menyisihkan orthofosfat dalam konsentrasi yang besar lebih baik menggunakan tanah liat (Hamdi dan Srasra, 2012).

KESIMPULAN

Efisiensi penyisihan orthofosfat oleh tanah Dago adalah 65,641%-99,334%, tanah Arcmanik sebesar 55,540%-99,12%, dan dolomite sebesar 50,240%-91,489%. Kemampuan desorpsi dari tanah Dago, tanah Arcamanik, dan dolomite berurutan adalah 0,32%-2,46%, 1,02%-5,337%, and 4,36%-15,703%. Kestimbangan adsorpsi orthofosfat digambarkan dengan model isoterm adsorpsi Temkin untuk tanah Dago dan tanah Arcamanik, sedangkan adsorpsi oleh dolomite mengikuti isoterm Freundlich. Laju kinetika adsorpsi untuk ketiga adsorben mengikuti model kinetika *pseudo-second order*.

DAFTAR PUSTAKA

- Dabrowski, A. (2001). Adsorption – Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 135-225.
- Foth, H.D. (1995). *Dasar-dasar Ilmu Tanah*. Yogyakarta: Gajah Mada Univ. Press.
- Gao, S., Wang, C., dan Pei, Y. (2013). Comparison of Different Phosphate Species Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals. *Journal of Environmental Science*, **25(5)**, 986-992.
- Hamdi, N., dan Srasra, E. (2012). Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution using Tunisian Clays Minerals and Synthetic Zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, **24(4)**, 617-623.
- Hoseni, Y, dan Taleshmikael, R. D. (2013). Comparison of Phosphorus Adsorption Isotherms in Soils and Its Raltion to Soil Properties. *International Journal of Agriculture: Research and Review*, **3(1)**, 163-171.
- Huang, W. Y., Li, D., Liu Z. Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J., Zang, Y. M. (2014). Kinetics, Isotherm, Thermodynamic, and Adsorption Mechanism of La(OH)₃-modified Exfoliated Vermiculites as Highly Efficient Phosphate Adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 191-201.
- Leusbrock, I., Metz, S. J., Rexwinkel, G., and Versteeg, G. F. (2011) The Solubilities of Phosphate and Sulfate Salts in Supercritical Water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **54(1)**,1-8.
- Mahmud, Mu'min, B., dan Notodarmojo, S. (2008). Pengolahan Air Gambut Menggunakan Proses Hibrid Adsorpsi-Crossflow Ultrafiltrasi dengan Tanah Lempung Gambut (TLG) Sebagai Adsorben. *Jurnal Teknik Lingkungan*, **14(1)**, 11-21.
- Mahmud, Notodarmojo S., Damanhuri, T. P., dan Soewondo, P. (2012). Adsorpsi Bahan Organik Alami (BOA) dalam Air Gambut pada Tanah Lempung Gambut Alami: Studi Keseimbangan Isoterm dan Kinetika Adsorpsi. *Jurnal Infoteknik*, **13(1)**, 56-76.
- Mangwandi, C., Albadarin, A. B., Glocheux, Y., dan Walker, G. M. (2014). Removal of Ortho-Phosphate from Aqueous Solution by Adsorption onto Dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, 1123-1130.
- Mantell, C. L. (1951) *Chemical Engineering Series: Adsorption*. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Moharami, S., dan Jalali, M. (2013). Removal of Phosphorus from Aqueous Solution by Iranian Natural Adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **223**, 328-339.
- Notodarmojo, S. (2005). *Pencemaran Tanah dan Air Tanah*. Bandung: Penerbit ITB.
- Qui, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009). Critical Review in Adsorption Kinetic Models. *J Zhejiang University Sci A*, **10(5)**, 716-724.
- Rodrigues, L. A., Caetano, M. L., dan de Silva, P. (2010) Adsorption Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies of Phosphate onto Hydrous Niobium Oxyde prepared by Reverse Microemulsion Method. *Adsorption*, **16**, 173-181.
- Rout, P. R., Bhunia, P., dan Dash, R. R. (2014). Modeling Isotherms, Kinetics, and Understanding The Mechanism of Phosphate Adsorption onto A Solid Waste: Ground Burn Patties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 1016.
- US EPA. (2000). *OECD Guideline for The Testing of Chemicals: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method*.
- Wang, X., Liu, F., Tan, W., Li, W., Feng, X., dan Sparks, D. L. (2013). Characteristic of Phosphate Adsorption-Desorption Onto Ferrihydrite: Comparison With Well-Crystalline Fe (Hydr)Oxides. *Soil Sci*, **178**, 1 – 11.
- Weber, W. J., dan Digiano, F. A. (1996). *Process Dynamic and Environmental Systems*. John Wiley & Sons Inc.