



Analisis Kinetika Pertukaran Ion NH_4^+ dan H^+ pada Zeolit Alam Lampung dengan *Shrinking Core Model*

Simparkin Br Ginting

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung
Jl Prof. Dr. Soemantri Brojonegoro No.1 Bandar Lampung
E-mail: simparkin@unila.ac.id

Abstract

Ion exchange process between ion NH_4^+ and H^+ by using zeolite as its ion exchanger is one of methods to purify water from ammonium ion content. Natural zeolites are chosen as ion exchanger because it is abundantly provided in Indonesia, especially in Lampung. The influences of reaction temperature and stirrer speed toward reaction rate constant, mass transfer coefficient and effective diffusivity in batch ion exchange process, were analysed by using shrinking core model. Processes run by mixing zeolite and ammonium solution in a stirred tank at 30, 40 and 50°C with stirrer speed variation of 700, 800 and 900 rpm. Every 5 up to 60 min, the sample was taken for ammonium ion analyses. The results show that mass transfer, intraparticle diffusion and ion exchange reaction resistance influenced the overall rate of reaction. The results also show that reaction temperature and stirrer speed influenced the reaction rate constant, mass transfer coefficient and effective diffusivity. The correlations of them are stated in simple empirical equation. Shrinking core model was good to describe the ion exchange kinetics between NH_4^+ and H^+ ion in natural zeolite from Lampung with the average error range of 1,15 % - 3,71%.

Keywords: ion exchange kinetics, Lampung natural zeolite, shrinking core model.

1. Pendahuluan

Sebagai pelarut universal, air sangat mudah melarutkan bahan-bahan kimia, sehingga air mudah tercemar. Salah satu bahan pencemar yang sering ditemui adalah amonia dan turunannya seperti urea atau amonium sulfat (ZA). Penyebab utama pencemaran air dari senyawa amonium adalah industri petrokimia dan aktivitas pertanian. Keduanya merupakan tulang punggung perekonomian khususnya di Indonesia sehingga pencemaran air sulit dihindari.

Parameter standar kesehatan Indonesia tidak membolehkan adanya senyawa amonia dalam air. Namun senyawa amonia terdapat hampir pada semua jenis air buangan, baik air buangan rumah tangga (kota) maupun air buangan industri. Air limbah perkotaan (rumah tangga) mengandung sekitar 15 - 20 ppm amonia sedangkan air limbah industri terutama pada pabrik urea mengandung senyawa amonia yang sangat tinggi yaitu antara 100 sampai 1000 ppm (Jenie dan Rahayu, 1990).

Dari berbagai penelitian (Sutarti dan Rachmawati, 1994; Aprilita dan Prabawati, 1995; Mulyono dkk., 1999; Ressiani, 1999; Ginting, 2003; Chai, 2005; Chai dan Ginting, 2006) menunjukkan bahwa

zeolit (alam maupun sintesis) mempunyai kemampuan yang baik dalam proses pertukaran ion. Chai (2005) melaporkan bahwa zeolit sintesis yang dibuat dari abu sekam padi mempunyai kapasitas tukar kation (KTK) yang lebih baik dari pada zeolit alam. Namun penggunaan zeolit alam memberikan banyak keuntungan yaitu relatif murah dan ketersediaannya melimpah di Indonesia. Kemampuan zeolit alam dalam mempertukarkan ion dapat ditingkatkan dengan aktivasi baik secara kimia maupun fisika.

Penggunaan zeolit alam untuk pengolahan air khususnya yang mengandung ion amonium telah dilakukan hingga terjadi penurunan konsentrasi NH_4^+ hingga 0,5 ppm (Sutarti dan Rachmawati, 1994). Sementara percobaan penggunaan zeolit alam pada air buangan PT Miwon Indonesia dapat menurunkan polutan NH_4^+ sampai dengan 92,15%. Penggunaan lain zeolit alam dalam penanganan limbah cair adalah yang dilakukan oleh PT Bintang Agung, Bandung. Air limbah yang mengandung NH_4^+ sebanyak 0,78 ppm dapat diturunkan menjadi 0,47 ppm (Aprilita dan Prabawati, 1995).

Penelitian lain (Mulyono dkk., 1999) menunjukkan bahwa daya adsorb atau KTK zeolit alam Lampung yang telah diaktifkan secara fisika dan kimia terhadap ion NH_4^+ memiliki kisaran 1,7182 - 2,117 mg/gr

zeolit. Sedangkan Ressiani (1999) melaporkan daya adsorb zeolit alam Lampung yang telah diaktifkan secara fisika maupun kimia terhadap ion NH_4^+ memiliki kisaran 3,6852 – 7,5072 mg/gr zeolit. Penelitian ini ditekankan untuk memformulasikan model matematis proses pertukaran ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit alam Lampung. Dengan model matematis yang dipilih akan diperoleh berbagai tetapan perancangan yang akan menentukan dimensi alat penukar ion. Model matematis yang sering digunakan untuk menggambarkan fenomena pertukaran ion adalah *pore diffusion model* (Chai dan Ginting, 2006). Secara umum, model matematis yang banyak digunakan untuk menggambarkan fenomena reaksi fluida – padatan adalah *shrinking core model* dan *progressive conversion model* (Levenspiel, 1999). *Pore diffusion model* adalah kasus khusus pada *progressive conversion model* dimana tahanan perpindahan massa di film dan tahanan reaksi kimia diabaikan. Pada penelitian ini telah dicoba menggunakan *shrinking core model* untuk menjelaskan fenomena pertukaran ion NH_4^+ dan ion H^+ pada zeolit alam Lampung.

2. Metodologi

2.1 Persiapan Bahan

Zeolit alam digerus dengan menggunakan lumpang porselen lalu diayak untuk mendapatkan ukuran butir partikel 20-40 mesh ($\pm 0,05$ cm). Zeolit selanjutnya diaktifasi secara kimia agar diperoleh zeolit H^+ . Aktivasi dilakukan dengan mencampur zeolit alam dan larutan H_2SO_4 0,2 N dengan rasio 7,5 gr zeolit / 100 ml larutan H_2SO_4 selama 40 menit sambil diaduk. Zeolit dipisahkan menggunakan kertas saring dan dicuci dengan aquades. Selanjutnya zeolit dikeringkan di dalam oven pada suhu 225 °C selama 120 menit. Zeolit yang telah dipanaskan ini kemudian didinginkan di dalam desikator, untuk selanjutnya disimpan di dalam *container*-nya sebelum digunakan.

2.2 Pembuatan Larutan Amonium

Larutan induk amonium dibuat dengan melarutkan NH_4Cl sebanyak 2,9654 gr dengan aquades sebanyak 1000 ml sehingga diperoleh larutan induk dengan konsentrasi 1000 ppm. Selanjutnya 100 ml larutan induk diencerkan sampai 2000 ml untuk mendapatkan larutan amonium dengan konsentrasi 50 ppm. Konsentrasi

amonium sesungguhnya dianalisa menggunakan spektrofotometer ultra-violet.

2.3 Variabel Penelitian

Pada penelitian ini, diambil 3 variabel penelitian yaitu suhu reaksi (30, 40 dan 50°C), kecepatan putaran pengaduk (700, 800 dan 900 rpm). dan waktu reaksi (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 dan 60 menit).

2.4 Prosedur Penelitian

Sebanyak 5 gr zeolit yang telah diaktivasi dicampurkan dengan larutan amonium 50 ppm sebanyak 2000 ml sambil diaduk, kemudian setiap waktu yang telah ditentukan cuplikan diambil untuk dianalisa konsentrasi amonium sisa dalam larutan menggunakan spektrofotometer ultraviolet.

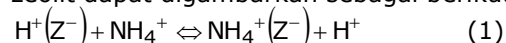
2.5 Mekanisme Pertukaran Ion

Mekanisme pertukaran ion NH_4^+ dan ion H^+ pada zeolit alam dianggap mengikuti *shrinking-core model*. Anggapan pada model ini adalah partikel ion positif masuk ke dalam partikel padatan, kemudian mula-mula akan bereaksi pada permukaan luar padatan. Zone reaksi akan bergerak ke pusat partikel meninggalkan bagian yang telah bereaksi secara sempurna di bagian luar (Gambar 1).

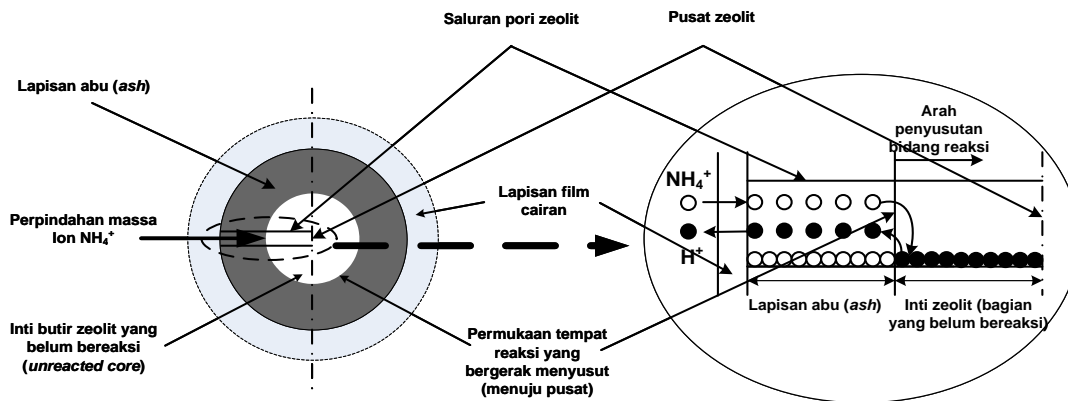
Model ini mirip dengan teori 2 film (Treybal, 1981; Levenspiel, 1999), yang dapat dijabarkan sebagai berikut:

1. Difusi ion NH_4^+ melalui film cairan yang ada di sekeliling partikel zeolit dari bulk cairan menuju permukaan.
2. Difusi ion NH_4^+ dalam pori melewati lapisan abu (bagian partikel zeolit yang sudah bereaksi sempurna) menuju permukaan inti (bagian partikel zeolit yang belum bereaksi).
3. Reaksi pertukaran ion di permukaan inti.
4. Difusi balik ion H^+ dalam pori melewati lapisan abu dari permukaan inti menuju permukaan partikel zeolit.
5. Difusi balik ion H^+ melalui film cairan yang ada di sekeliling partikel zeolit dari permukaan menuju bulk cairan.

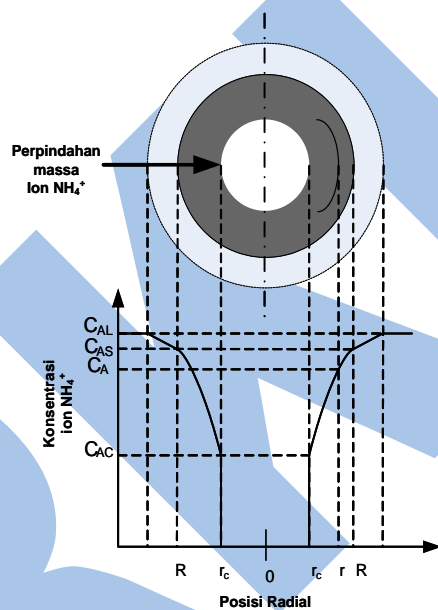
Reaksi pertukaran ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit dapat digambarkan sebagai berikut:



Dimana (Z^-) adalah unit tetrahedral AlO_4 pada zeolit. Jumlah H^+ yang dapat dipertukarkan sama dengan jumlah unit tetrahedral AlO_4 ini. Jumlah ini dinyatakan dalam Kapasitas Tukar Kation (KTK).



Gambar 1. Skematik pertukaran Ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit berdasarkan *shrinking core model*.



Gambar 2. Profil konsentrasi ion NH_4^+ pada zeolit berdasarkan *shrinking core model*.

2.6 Pengembangan Model Matematis

Asumsi yang diambil untuk mengembangkan model matematis diantaranya:

- Partikel dianggap berbentuk bola.
- Sifat fisis cairan maupun partikel dianggap tetap.
- Mekanisme pertukaran ion dianggap mengikuti *shrinking core model*.

Penjabaran laju reaksi keseluruhan:

1. Perpindahan massa melalui film cairan di permukaan partikel.

$$N_A = \frac{3k_L}{R} (C_{AL} - C_{AS}) \quad (2)$$

2. Difusi intra partikel dalam pori zeolit melalui lapisan ash.

$$Q_A = \frac{3D_e}{r} \frac{dC_A}{dr} \quad (3)$$

Difusi ion NH_4^+ berlangsung dari permukaan luar ($r = R$ dengan $C_A = C_{AS}$) sampai permukaan inti ($r = r_c$ dengan $C_A = C_{AC}$). Integrasi persamaan (4) dengan menganggap Q_A tetap, diperoleh:

$$Q_A = \frac{6D_e}{(R^2 - r_c^2)} (C_{AS} - C_{AC}) \quad (4)$$

3. Reaksi pertukaran ion di permukaan inti. Persamaan (2) merupakan reaksi setimbang dengan laju reaksi dianggap mengikuti persamaan berikut:

$$(-r_A) = \frac{3k}{r_c} (C_{AC} - C_A^*) \quad (5)$$

Persamaan (3, 5 dan 6) dieliminasi sehingga diperoleh persamaan berikut:

$$(-r_A) = -\frac{dC_{AL}}{dt} = k_{overall}(C_{AL} - C_A^*) \quad (6)$$

Dengan:

$$k_{overall} = \frac{1}{\left(\frac{R}{3k_L} + \frac{(R^2 - r_c^2)}{6D_e} + \frac{r_c}{3k}\right)} \quad (7)$$

Dengan *shrinking core model* maka jari-jari inti (r_c) akan menyusut seiring dengan perubahan konsentrasi A di dalam larutan (C_{AL}). Dengan neraca massa berdasarkan persamaan stoikiometri reaksi diperoleh hubungan C_{AL} dan r_c sebagai berikut:

$$r_c = \left(R^3 - \frac{3(C_{AL,0} - C_{AL})V}{4\pi\rho_{mp}N_p} \right)^{1/3} \quad (8)$$

Dengan:

$$\rho_{mp} = \frac{V_p}{K_{TK}} \quad (9)$$

$$N_p = \frac{3MV_p}{4\pi R^3} \quad (10)$$

$C_{AL,hitung}$ diperoleh dari penyelesaian persamaan (7) bersama persamaan (8, 9, dan 10). Dalam hal ini dengan menggunakan regresi non-linier, nilai k_L , D_e dan k dicoba-coba sehingga diperoleh *sum squares of error* (SSE) yang minimum. SSE didefinisikan sebagai berikut:

$$SSE = \sum (C_{AL,hitung} - C_{AL,data})^2 \quad (11)$$

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Suhu Reaksi

Pengaruh suhu terhadap laju reaksi keseluruhan tidak terlalu signifikan seperti terlihat pada Tabel 1. Hal ini dapat disebabkan karena energi aktivasi pada proses pertukaran ion ini sangat kecil sehingga tidak terlalu berpengaruh pada perubahan laju reaksi. Energi aktivasi dihitung dengan cara meregresi linier data ($1/T$) terhadap data $\ln k$, sehingga diperoleh nilai slope ($-E/R$). Dari analisa korelasi konstanta laju reaksi dan suhu ini diperoleh energi aktivasi sekitar 0,7 kkal/mol. Nilai ini jauh lebih kecil jika dibandingkan dengan energi aktivasi pada *chemisorption* secara umum (± 10 kkal/mol). Hal ini menunjukkan ikatan ionik unit tetrahedral AlO_4 terhadap ion H^+ sangat lemah.

3.2 Pengaruh Kecepatan Putaran Pengaduk

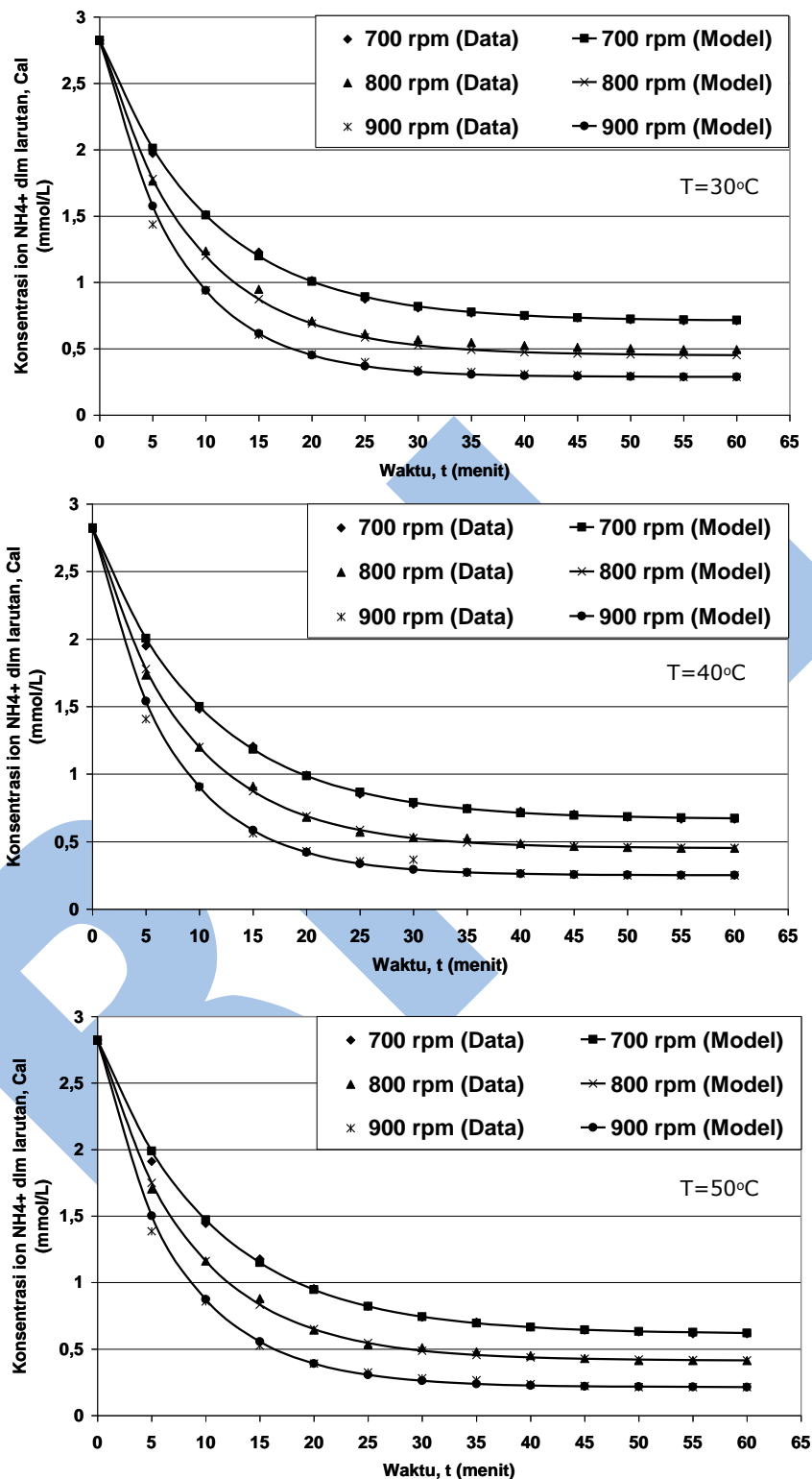
Pengaruh kecepatan putaran pengaduk lebih terlihat nyata dibanding pengaruh suhu reaksi. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3 dan Tabel 1. Tahanan transfer massa lebih berperan dibanding tahanan reaksi kimia. Sesuai dengan teori bahwa kecepatan putaran pengaduk akan mempengaruhi turbulensi di dalam proses. Dengan meningkatnya turbulensi maka film cairan di permukaan partikel zeolit akan semakin tipis, sehingga tahanan transfer massa film akan semakin kecil.

Tabel 1. Laju reaksi pertukaran ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit alam Lampung keseluruhan rata-rata pada $T = 30 - 50$ °C dan $N = 700 - 900$ rpm, $C_{AL,0} = 2,823778$ mmol/L.

Suhu (°C)	N = 700 rpm	N = 800 rpm	N = 900 rpm
	$-r_A$ (mmol/L.menit)		
30	0,0324	0,0358	0,0390
40	0,0331	0,0365	0,0396
50	0,0339	0,0371	0,0402

Tabel 2. Konstanta laju reaksi, koefisien transfer massa dan difusivitas efektif pada $T = 30 - 50$ °C dan $N = 700 - 900$ rpm, $C_{AL,0} = 2,823778$ mmol/L.

Suhu (°C)	N = 700 rpm			N = 800 rpm			N = 900 rpm		
	$k \cdot 10^4$ (cm/mnt)	$k_L \cdot 10^3$ (cm/mnt)	$De \cdot 10^5$ (cm ² /mnt)	$k \cdot 10^4$ (cm/mnt)	$k_L \cdot 10^3$ (cm/mnt)	$De \cdot 10^5$ (cm ² /mnt)	$k \cdot 10^4$ (cm/mnt)	$k_L \cdot 10^3$ (cm/mnt)	$De \cdot 10^5$ (cm ² /mnt)
30	9,08	2,18	2,40	9,08	3,61	2,22	9,21	7,52	2,22
40	9,09	2,07	2,09	9,28	3,51	1,95	9,50	6,70	1,94
50	9,21	1,98	2,09	9,54	3,35	1,93	10,24	4,77	1,77

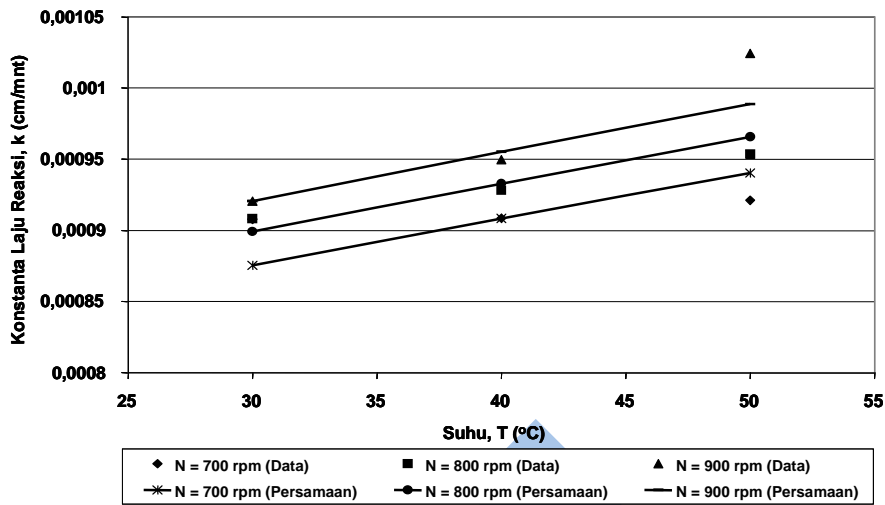


Gambar 3. Hubungan konsentrasi ion NH_4^+ terhadap waktu pada berbagai kecepatan putaran pengaduk.

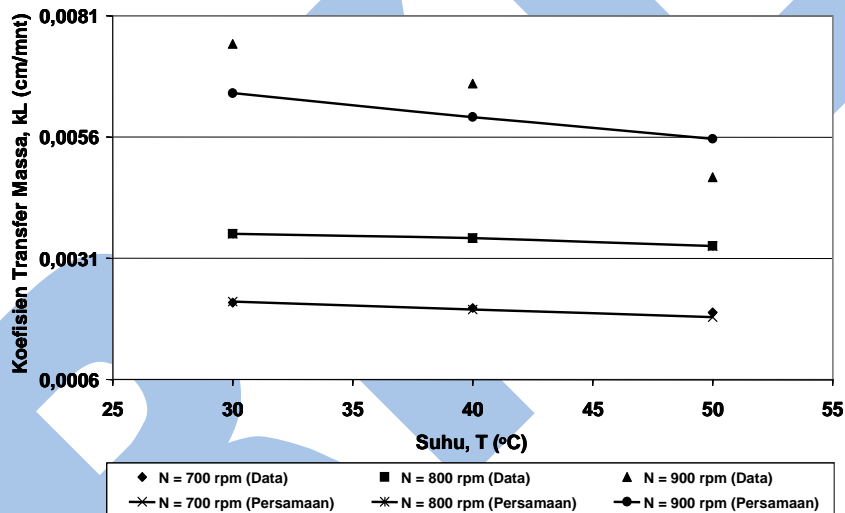
3.3 Konstanta Laju Reaksi

Berdasarkan model matematis yang digunakan (pers. 3-11) diperoleh berbagai

nilai konstanta laju reaksi (Tabel 2). Konstanta laju reaksi ini dianggap mengikuti persamaan Arrhenius yang dikoreksi karena adanya pengaruh kecepatan putaran



Gambar 4. Hubungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dan putaran pengaduk



Gambar 5. Hubungan koefisien transfer massa terhadap suhu reaksi dan putaran pengaduk

pengaduk pada faktor tumbukan. Dengan regresi non-linier diperoleh korelasi:

$$k = 7,5 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{350}{T}\right) N^{0,2} \quad (12)$$

Harga ralat rata-rata sebesar 1,39%. Hubungan nilai k (data dan persamaan) terhadap suhu dan kecepatan putaran pengaduk dapat dilihat pada Gambar 4. Dari Gambar 4 terlihat bahwa semakin tinggi suhu pertukaran kation dan kecepatan putaran pengadukan, maka konstanta laju reaksinya juga semakin tinggi.

3.4 Koefisien Transfer Massa

Nilai koefisien transfer massa pada berbagai suhu dan kecepatan putaran pengaduk yang

dihitung dengan *shrinking core model* dapat dilihat pada Tabel 2. Koefisien transfer massa ini dianggap mengikuti persamaan pangkat pada masing-masing variabel yang dipelajari. Persamaan (14) merupakan penyederhanaan dari korelasi bilangan tak berdimensi, dimana semua variabel yang berpengaruh namun tidak menjadi tinjauan dianggap tergabung dalam konstanta. Dengan regresi non-linier pada persamaan tersebut diperoleh korelasi:

$$k_L = 1,57 \cdot 10^{-9} T^{-2,45} N^{4,3} \quad (13)$$

Dengan ralat rata-rata sebesar 6,64%. Hubungan nilai k_L (data dan persamaan) terhadap suhu dan kecepatan putaran pengaduk dapat dilihat pada Gambar 5.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan tersebut dapat disimpulkan bahwa:

1. Suhu reaksi dan kecepatan putaran pengaduk berpengaruh terhadap laju reaksi pertukaran ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit alam Lampung.
2. Semakin tinggi suhu reaksi dan semakin cepat putaran pengaduk maka laju reaksi keseluruhan akan semakin meningkat.
3. Suhu reaksi dan kecepatan putaran pengaduk berpengaruh terhadap nilai konstanta laju reaksi, koefisien transfer massa dan difusivitas efektif.
4. *Shrinking core model* baik digunakan untuk menjelaskan fenomena pertukaran ion NH_4^+ dan H^+ pada zeolit alam Lampung dengan kisaran kesalahan rata-rata sebesar 1,15 % - 3,71 %.

Daftar Simbol

C_A	: Konsentrasi ion NH_4^+ , mmol/L.
C_{AC}	: Konsentrasi ion NH_4^+ di permukaan inti, mmol/L.
C_{AL}	: Konsentrasi ion NH_4^+ di larutan, mmol/L.
$C_{AL,0}$: Konsentrasi ion NH_4^+ di larutan pada saat awal, mmol/L.
C_{AS}	: Konsentrasi ion NH_4^+ di permukaan partikel, mmol/L.
C_A^*	: Konsentrasi ion NH_4^+ setimbang, mmol/L.
D_e	: Difusivitas efektif, cm^2/menit .
K	: Konstanta laju reaksi, cm/menit .
k_L	: Koefisien transfer massa, cm/menit .
K_{TK}	: Kapasitas tukar kation, mmol/gr. Massa zeolit, gr.
M	: Kecepatan putaran pengaduk,
N	: rpm.
	Laju transfer massa di film,
N_A	: mmol/ $\text{cm}^3 \cdot \text{menit}$.
N_p	: Jumlah partikel zeolit.
Q_A	: Laju difusi intrapartikel,
r	: mmol/ $\text{cm}^3 \cdot \text{menit}$.
r_c	: Jari-jari, cm.
R	: Jari-jari inti, cm.
T	: Jari-jari partikel, cm.
V	: Suhu reaksi, $^{\circ}\text{C}$.
V_p	: Volum larutan, L.
$(-r_A)$: Volum partikel, cm^3/gr .
ρ_{mp}	: Laju reaksi, mmol/ $\text{cm}^3 \cdot \text{menit}$. Densitas molar partikel, mmol/ cm^3 .

Daftar Pustaka

Aprilita, N. H., Prabawati, S. Y. (1995) *Pemanfaatan Zeolit Alam untuk Menangani Limbah Industri*, Laporan

Penelitian, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.

Chai, N. (2005) *Daya Serap Zeolit Sintetis dari Abu Sekam Padi terhadap Ion amonium dalam larutan*, Laporan Penelitian, Jurusan Teknik Kimia. Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.

Chai, N., Ginting, S. Br. (2006) *Pemodelan Kinetika Adsorpsi Ion Mg^{2+} dalam Larutan Sadah Menggunakan Zeolit Alam*

Lampung yang Teraktivasi, Hasil-hasil Penelitian dan Pengabdian Masyarakat, Universitas Lampung. Bandar Lampung.

Ginting, S. Br. (2003) Kemampuan zeolit alam dalam menyerap logam-logam Berat (Fe^{2+} dan Mn^{2+}) dalam Air tanah, *Prosiding Seminar Hari Air Sedunia IX di Propinsi Lampung*, PEMDA Propinsi Lampung-Universitas Lampung. Bandar Lampung.

Jenie, L. S. B, Rahayu, W. D. (1990) *Penanganan Limbah Industri Pangan*, Kanisius, Yogyakarta.

Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. John Wiley and Son. New York.

Mulyono, P., Soemantojo, R. W., Nasikin, M., Artari, R. (1999) *Pengaruh Perlakuan Fisis dan Kimiawi Zeolit Alam Lampung terhadap Kapasitas Jerap Ion Amonium*, Forum Teknik, 23, 124-131.

Ressiani (1999) *Pengaruh Perlakuan Fisis dan Kimiawi Zeolit Alam terhadap Daya Jerap Amoniak dalam Larutan*, Laporan Penelitian, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Richardson, J. F., Harker, J. H., Backhurst, J. R. (2002) *Coulson and Richardson's Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes*, 5th ed., 2, Butterworth Heinemann Ltd. Oxford.

Sutarti, M., Rachmawati, M. (1994) *Zeolit: Tinjauan Literatur, Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah LIPI*, Jakarta.

Suzuki, M. (1990) *Adsorption Engineering*, Kodansha, Ltd. Tokyo.

Treybal, R. E. (1981) *Mass Transfer Operations*. Mc Graw Hill Kogakusha Ltd. Tokyo.

Yang, R. T. (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey.