

PENGARUH PH PADA EFISIENSI ADSORPSI DAN KAPASITAS DALAM PROSES ADSORPSI RHODAMINE B OLEH GRAPHENE OXIDE

DILLA DWI YULIANI¹, NORMAN SYAKIR², FITRILAWATI^{2*},

¹Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Ir. Soekarno KM 21, Jatinangor 45363, Kabupaten Sumedang, Jawa Barat, INDONESIA

²Program Studi Sarjana Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran, Jl. Ir. Soekarno KM 21, Jatinangor 45363, Kabupaten Sumedang, Jawa Barat, INDONESIA

Abstrak. Graphene Oxide (GO) banyak digunakan sebagai material adsorben pewarna sintetis karena GO memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi dan memiliki gugus fungsi oksigen yang bersifat hidrofilik. Pada penelitian ini dikaji kemampuan GO mengadsorpsi pewarna sintetis Rhodamine B (RhB) pada berbagai kondisi pH. Eksperimen adsorpsi dilakukan dengan mencampur dispersi GO (1 mg/mL) dan larutan RhB (5 mg/L) dengan rasio massa GO:RhB=1:10 pada berbagai variasi pH. Campuran tersebut diaduk dalam rentang waktu tertentu, kemudian sampel tersebut dicuplik untuk diukur absorbansi maksimum RhB untuk mengetahui penurunan konsentrasi RhB. Penurunan konsentrasi tersebut dipergunakan untuk mengestimasi efisiensi dan kapasitas adsorpsinya. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pH larutan RhB dapat mempengaruhi efisiensi dan kapasitas GO dalam mengadsorpsi RhB. Efisiensi adsorpsi maksimum dan kapasitas maksimum terjadi pada pH 3,6 (larutan HCl) yaitu efisiensi sebesar 67,3% dengan kapasitas sebesar 65,03 mg/g. Efisiensi adsorpsi minimum dan kapasitas minimum terjadi pada pH 9,9 (larutan KOH) yaitu efisiensi sebesar 47,3% dan kapasitas 45,67 mg/g. Model kinetika pseudo first order merupakan model kinetika yang cocok dengan hasil eksperimen adsorpsi terjadi secara fisik.

Kata kunci: Rhodamine B (RhB), Graphene Oxide (GO), Efisiensi Adsorpsi, kapasitas adsorpsi, model kinetik

Abstract. Graphene Oxide (GO) is widely used as an adsorbent material of synthetic dye because it has a high specific surface area and an hydrophilic oxygen functional groups. In this experiment we examined a performance of GO as adsorbent for synthetic dye of Rhodamine B (RhB) at various pH. Adsorption experiments were carried out by mixing GO dispersion (1 mg/mL) and RhB solution (5 mg/L) with a mass ratio of GO:RhB = 1:10 at various pH. The mixture was stirred for a certain period time and the sample was taken for measurement of its absorption peaks for obtain a reduction of RhB concentration. The reductions of RhB concentration are used to estimate its adsorption efficiency and capacity. The results show that the pH of RhB solution affect the adsorption efficiency and capacity of GO in adsorbing RhB. The maximum adsorption efficiency and capacity occur at pH 3.6 (HCl solution) with the efficiency of 67.3% and the capacity of 65.03 mg/g. The minimum adsorption efficiency and capacity occur at pH 9.9 (KOH solution) with efficiency of 47.3% and the capacity of 45.67 mg/g. The pseudo first order kinetic model is a kinetic model that matches the experimental results of physical adsorption.

Keywords: Rhodamine B (RhB), Graphene Oxide (GO), adsorption efficiency, adsorption capacity, kinetic model

1. Pendahuluan

Pada kegiatan produksi industri tekstil dan kertas banyak digunakan pewarna sintetis yang mana 10 % hingga 15% pewarna tidak terpakai dan akan menjadi limbah yang mengandung bahan organik [1]. Diantara pewarna sintetis, salah satu yang sering digunakan dalam industri tekstil adalah *Rhodamine B* (RhB). Jika limbah warna tersebut tidak diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan maka hal tersebut dapat menimbulkan masalah pencemaran air [2]. Oleh

* Email: fitrilawati@phys.unpad.ac.id

karena itu, diperlukan teknologi pemurnian air untuk menghilangkan limbah warna yang mencemari air.

Ada beberapa metode yang biasa digunakan untuk menghilangkan polutan yang mencemari air. seperti fotokatalitik, filtrasi membran dan adsorpsi. Metode adsorpsi menjadi metode yang sering digunakan karena desainnya sederhana, mudah dalam pengoperasiannya, tidak memerlukan sumber cahaya, dan tidak memiliki efek samping berupa zat beracun seperti radikal bebas serta ozon selama proses fotodegradasi [3].

Pada penelitian sebelumnya telah dilaporkan penggunaan *Graphene oxide* (GO) sebagai adsorben pewarna sintesis karena memiliki kemampuan adsorpsi yang baik terhadap pewarna RhB [3-6]. GO merupakan material karbon dengan struktur heksagonal yang membentuk struktur 2D dengan permukaan spesifik yang luas. GO memiliki banyak gugus fungsi oksigen seperti karboksil ($-\text{COOH}$), hidroksil ($\text{C}-\text{OH}$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), dan epoksi ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Keberadaan gugus fungsi oksigen tersebut menyebabkan GO memiliki kerapatan muatan negatif yang tinggi dan bersifat hidrofilik. Selain itu, GO memiliki kecenderungan yang kuat untuk berinteraksi dengan senyawa bermuatan positif seperti ion logam, pewarna kationik dan biomolekul [7].

Pada penelitian terdahulu telah dilakukan studi adsorpsi RhB dengan menggunakan GO dengan berbagai dosis dalam kondisi netral [8]. Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa pada lima menit pertama ada sebanyak 51% RhB yang diserap oleh GO dan adsorpsi tersebut meningkat menjadi 61% setelah menit ke-360. Selain itu dilaporkan juga hasil adsorpsi dengan berbagai macam rasio massa RhB:GO, namun semuanya menggunakan larutan RhB dengan pH netral (pH 7). Pada penelitian ini dengan menggunakan rasio massa GO:RhB=1:10 dilakukan studi adsorpsi GO pada larutan RhB dengan berbagai kondisi pH untuk mengetahui efeknya terhadap efisiensi dan kapasitas adsorpsi.

2. Bahan dan Metode Percobaan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu dispersi GO (Graphene SA ES A75022608) dengan konsentrasi 4 mg/mL sebagai material adsorben, serbuk RhB (C.I. 45170, Merck) sebagai model polutan, air destilasi sebagai pelarut, serta HCl 2 M (37%) dan KOH 2 M (56,11 g/mol) sebagai senyawa untuk mengatur kadar pH larutan.

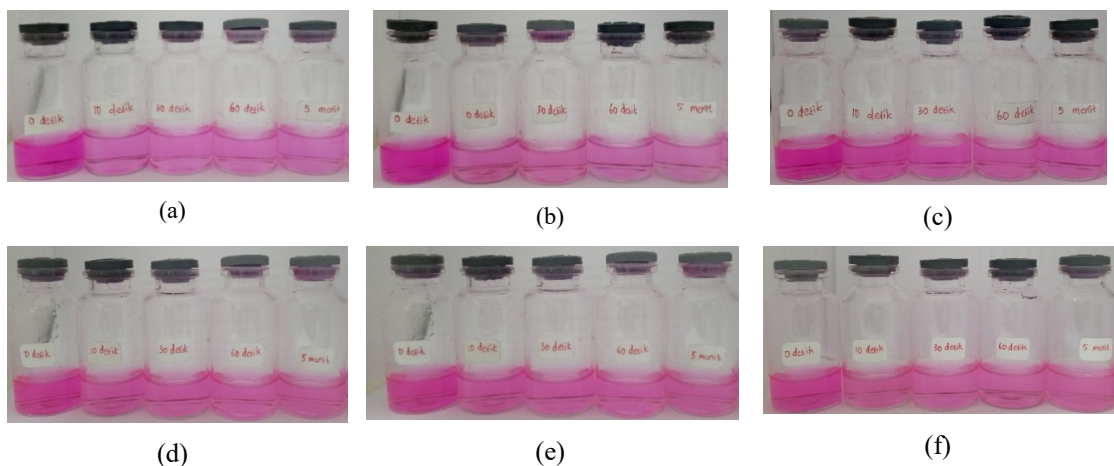
Ada beberapa tahapan eksperimen yang dilakukan diantaranya penyiapan akuades dengan berbagai pH menggunakan senyawa HCl untuk mendapatkan pH rendah dan menggunakan senyawa KOH untuk mendapatkan pH tinggi. Selanjutnya dilakukan penyiapan larutan RhB dengan berbagai pH, penyiapan dispersi GO. Larutan RhB dengan konsentrasi 10 mg/L (10 ppm) disiapkan dengan melarutkan 5 mg serbuk RhB dalam 500 mL air destilasi. Preparasi larutan RhB dengan variasi pH, dilakukan dengan menggunakan larutan RhB (10 mg/L) sebanyak 50 mL (untuk setiap variasi pH) yang dicampurkan dengan air destilasi yang sudah memiliki pH tertentu sebanyak 45 mL (untuk setiap variasi pH) untuk mendapatkan larutan RhB dengan konsentrasi 5 mg/L. Larutan tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit dengan kecepatan putaran 250 rpm. Selanjutnya, dispersi GO dengan konsentrasi 1 mg/mL dibuat dengan mengencerkan dispersi GO (4 mg/mL) sebanyak 15 mL dan 45 mL air. Kemudian dispersi GO dalam air destilasi diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dengan kecepatan putaran 250 rpm. Selanjutnya, dilakukan sonikasi menggunakan *ultrasonic bath* selama 30 menit pada suhu ruang tujuannya untuk mencegah terbentuknya gumpalan atau aglomerasi pada dispersi GO.

Eksperimen adsorpsi dilakukan dengan menambahkan dispersi GO dengan konsentrasi 1 mg/mL sebanyak 5 mL ke dalam *beaker glass* yang berisikan larutan RhB (5 mg/L) sebanyak 95 mL dengan pH tertentu. Campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan putaran 250 rpm. Eksperimen yang sama dilakukan untuk larutan RhB dengan pH yang lain. Variasi pH larutan RhB yang digunakan adalah 3,6; 4,8; 7,6; 9,9; 10,9 dan 11,9. Untuk mengamati perubahan konsentrasi RhB pada proses adsorpsi, dilakukan pencuplikan sampel sebanyak 5 mL dengan rentang waktu pencuplikan 10, 30, 60, dan 300 detik. Kemudian sampel yang dicuplik tersebut dikenakan proses sentrifugasi selama 15 menit untuk setiap sampel. Setelah proses sentrifugasi, sampel larutan disaring menggunakan *syringe filter*. Untuk mengestimasi penurunan konsentrasi RhB pada proses adsorpsi dilakukan pengukuran absorbansi dari filtrat RhB yang telah dicuplik dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis (Spektrometer T70+PG Instruments Ltd). Besar perubahan absorbansi dari filtrat RhB setelah proses adsorpsi oleh GO tersebut digunakan untuk mengestimasi nilai efisiensi removal dan kapasitas adsorpsi.

3. Hasil dan Pembahasan

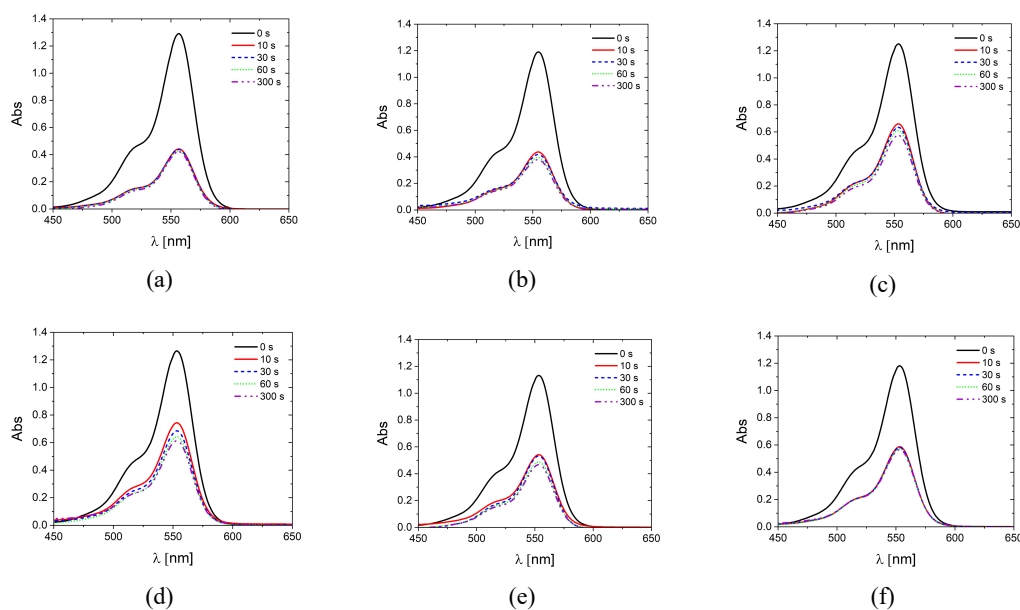
Tampilan visual dari filtrat larutan RhB pada kondisi awal dan setelah proses adsorpsi oleh GO pada berbagai waktu pencuplikan sampel untuk berbagai pH diperlihatkan pada Gambar 1. Secara visual sulit untuk melihat perbedaan filtrat RhB hasil adsorpsi oleh GO, oleh sebab itu dipergunakan spektroskopi Uv-Vis untuk mengukur absorbansi dari filtrat RhB. Puncak spektrum absorbansi filtrat larutan RhB pada panjang gelombang 553 nm untuk variasi waktu (t) diperlihatkan pada Gambar 2. Pada gambar tersebut terlihat bahwa puncak absorbansi mengalami penurunan. Nilai absorbansi (A_t) dapat dikonversi menjadi nilai konsentrasi (C_t) menggunakan persamaan (1) yaitu persamaan kalibrasi yang menghubungkan kedua besaran tersebut.

$$C \text{ (mg/L)} = \frac{Abs - 0,009}{0,2508} \quad (1)$$



Gambar 1. Tampilan visual larutan RhB saat kondisi awal pada berbagai pH dibandingkan dengan filtrat RhB hasil adsorpsi pada berbagai waktu pencuplikan (a) pH = 3,6; (b) pH = 4,8; (c) pH = 7,6; (d) pH = 9,9; (e) pH = 10,9; (f) pH = 11,9.

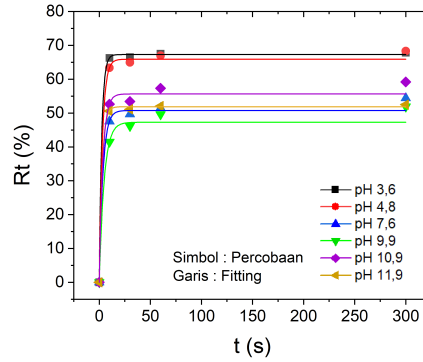
Setelah didapatkan nilai konsentrasi, parameter efisiensi removal (R_t) dapat diketahui dengan menggunakan persamaan (2). Efisiensi removal merupakan perbandingan antara konsentrasi filtrat yang teradsorpsi oleh GO terhadap konsentrasi awal larutan RhB.



Gambar 2. Spektrum filtrat RhB hasil proses adsorpsi oleh GO pada Berbagai pH (a) pH = 3,6; (b) pH = 4,8; (c) pH = 7,6; (d) pH = 9,9; (e) pH = 10,9; (f) pH = 11,9

$$R_t(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 10 \quad (2)$$

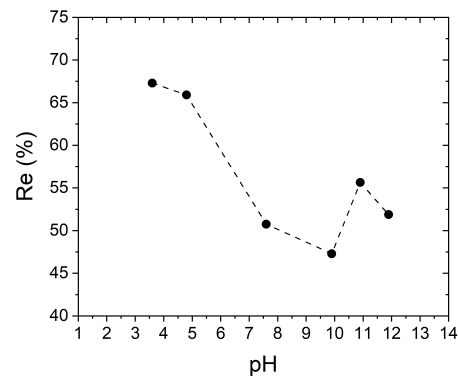
Pada penelitian lain dilaporkan bahwa pada konsentrasi 10 mg/L diperoleh kapasitas adsorpsi paling besar pada pH 3 (senyawa HCl) sebesar 13,43 mg/g dengan efisiensi removal 66,52% [5]. Pada Gambar 3 diperlihatkan kurva efisiensi removal RhB oleh GO terhadap waktu adsorpsi pada berbagai nilai pH. Efisiensi removal maksimum terjadi pada pH 3,6 yaitu 67,84% dan efisiensi minimum terjadi pada pH 9,9 yaitu 51,91%. Pada Gambar 4 diperlihatkan efisiensi removal terhadap pH. Efisiensi removal cenderung menurun ketika pH meningkat. Efisiensi removal maksimum terjadi pada pH 3,6 yaitu 67,29% dan efisiensi removal minimum terjadi pada pH 9,9 yaitu 47,29%. Hal tersebut berkaitan dengan perubahan struktur dari RhB dan GO sebagai fungsi dari pH. Dengan bertambahnya nilai pH, struktur RhB memiliki sifat deprotonasi [6]. Kondisi tersebut menyebabkan tolakan elektrostatis antara RhB dengan GO, sehingga membatasi efisiensi pada RhB.



Gambar 3. Kurva efisiensi removal RhB oleh GO terhadap waktu pada berbagai pH

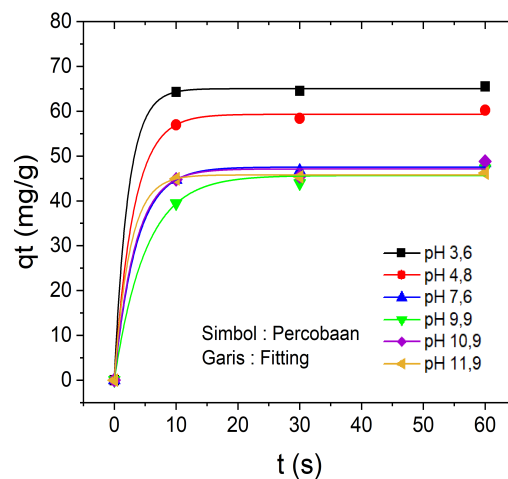
$$q_t \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_0 - C_t) \times V_{adsorbat}}{m_{adsorben}} \quad (3)$$

Parameter selanjutnya yaitu kapasitas adsorpsi yang menyatakan jumlah maksimum dari RhB yang diserap oleh GO. Kapasitas adsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan 3. Pada Gambar 5 diperlihatkan kurva kapasitas adsorpsi terhadap waktu pada berbagai pH memenuhi model kinetika *pseudo first order* (PFO). Model kinetika yang digunakan untuk fitting hanya PFO karena model kinetika tersebut hanya berlaku pada tahap awal proses adsorpsi dan mekanisme adsorpsi terjadi secara fisik [9]. Pada Gambar 6 diperlihatkan kapasitas adsorpsi model kinetika *pseudo first order* (PFO) terhadap pH. Model kinetika yang digunakan hanya PFO karena model kinetika tersebut hanya berlaku pada tahap awal proses adsorpsi dan mekanisme adsorpsi terjadi secara fisik [9]. Kapasitas adsorpsi paling besar terjadi pada pH 3,6 yaitu 65,03 mg/g dan paling kecil terjadi pada pH 9,9 yaitu 45,67 mg/g. Hal tersebut dapat dikaitkan dengan mekanisme adsorpsi fisik yang terjadi antara RhB dan GO. Pada mekanisme adsorpsi RhB oleh GO secara fisik, terjadi gaya-gaya Van der Waals yang terdiri dari interaksi elektrostatis, interaksi $\pi - \pi$ dan ikatan hidrogen. GO mempunyai gugus hidroksil dan O^- , sedangkan RhB mempunyai gugus O^- dan ion N^+ . Dimana situs aktif dari GO maupun RhB tersebut akan mengalami perubahan terhadap pH. Untuk interaksi $\pi - \pi$, berkaitan dengan gugus benzena dari RhB maupun GO yang mana gugus tersebut relatif tetap dan tidak mengalami perubahan jika ditambahkan senyawa HCl untuk pH asam dan KOH untuk pH basa.

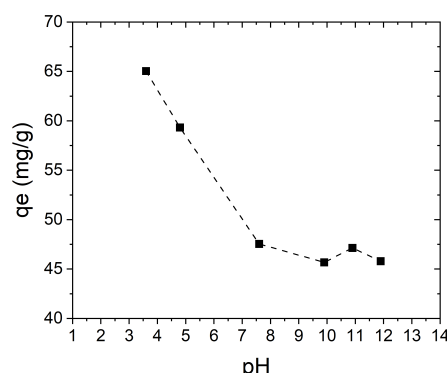


Gambar 4. Kurva efisiensi removal RhB oleh GO terhadap pH dalam rentang waktu 5 menit.

Pada pH yang terlalu asam, ion H^+ dan Cl^- meningkat dan gugus O^- pada GO pun meningkat sedangkan gugus OH menurun. Hal ini menyebabkan ikatan antara gugus O^- pada GO dan ion N^+ akan lebih banyak atau interaksi elektrostatis menjadi lebih besar sehingga kapasitas adsorpsi setimbang (q_e) meningkat. Kemudian ikatan antara gugus O^- pada RhB dan gugus OH pada GO dapat meningkat, hal tersebut dapat juga menyebabkan kapasitas adsorpsi setimbang (q_e) meningkat.



Gambar 5. Kurva kapasitas adsorpsi terhadap waktu pada berbagai pH yang difitting menggunakan model kinetika PFO



Gambar 6. Kurva kapasitas adsorpsi RhB oleh GO terhadap pH untuk model kinetika PFO

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil eksperimen, GO sebagai adsorben mampu mengadsorpsi RhB dengan berbagai kondisi pH. Kemampuan GO mengadsorpsi RhB dapat dilihat dari parameter efisiensi removal dan kapasitas adsorpsi. Efisiensi adsorpsi maksimum dan kapasitas maksimum terjadi pada pH 3,6 (larutan HCl) yaitu efisiensi sebesar 67,3% dengan kapasitas sebesar 65,03 mg/g. Efisiensi adsorpsi minimum dan kapasitas minimum terjadi pada pH 9,9 (larutan KOH) yaitu efisiensi sebesar 47,3% dan kapasitas 45,67 mg/g. Model kinetika *pseudo first order* merupakan model kinetika yang cocok dengan hasil eksperimen adsorpsi terjadi secara fisik.

Daftar Pustaka

- [1] U. Jinendra, D. Bilehal, B. M. Nagabhushana, and A. P. Kumar, "Adsorptive removal of Rhodamine B dye from aqueous solution by using graphene-based nickel nanocomposite," *Heliyon*, vol. 7, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06851.
- [2] K. Yuan *et al.*, "Facile synthesis and study of functional porous organic polyaminals with ultrahigh adsorption capacities and fast removal rate for rhodamine B dye," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 344, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112234.
- [3] J. Sahar, A. Naeem, M. Farooq, S. Zareen, Farida, and S. Sherazi, "Kinetic studies of graphene oxide towards the removal of rhodamine B and congo red," *Int J Environ Anal Chem*, vol. 101, no. 9, pp. 1258–1272, 2021, doi: 10.1080/03067319.2019.1679802.
- [4] C. Hu, D. Grant, X. Hou, and F. Xu, "High rhodamine B and methyl orange removal performance of graphene oxide/carbon nanotube nanostructures," in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 184–193. doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.711.
- [5] M. Yin, Y. Pan, and C. Pan, "Adsorption properties of graphite oxide for Rhodamine B," *Micro Nano Lett*, vol. 14, no. 11, pp. 1192–1197, Sep. 2019, doi: 10.1049/mnl.2018.5820.
- [6] X. Liu, Y. Guo, C. Zhang, X. Huang, K. Ma, and Y. Zhang, "Preparation of graphene oxide/4A molecular sieve composite and evaluation of adsorption performance for Rhodamine B," *Sep Purif Technol*, vol. 286, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.120400.
- [7] Y. Yu, B. N. Murthy, J. G. Shapter, K. T. Constantopoulos, N. H. Voelcker, and A. V. Ellis, "Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal," *J Hazard Mater*, vol. 260, pp. 330–338, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.041.

- [8] N. Syakir and D. Oktaviani, Fitrilawati, "Pengaruh Waktu dan Dosis terhadap Efektifitas Adsorpsi Rhodamine B oleh Graphene Oxide," *Jurnal Material dan Energi Indonesia*, vol. 13, no. 02, pp. 45-52, 2023.
- [9] E. D. Revellame, D. L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, and M. E. Zappi, "Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 1. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.clet.2020.100032.