

Penjerapan Ion Logam Cadmium dalam Larutan Encer Menggunakan *Baggase Fly Ash* Teraktivasi

Martha Helsanggi, Agus Prasetya*
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik,
Universitas Gadjah Mada,
Jl. Grafika No. 2, Yogyakarta, 55281

Abstract

Bagasse fly ash is frequently used as an adsorbent for various heavy metals such as Cd^{2+} dissolved in water. Activation procedure is generally required preceding adsorption using BFA. Investigation of different activation treatments and the influences on BFA adsorption capacity is still scarce. In the present study, BFA was activated in HCl 1 N solution and in H_2O_2 solution at different concentrations of 0.01 N, 0.02 N and 0.05 N. The activated BFA was then used for adsorption of water containing Cd^{2+} . Also, the effect of temperature on the adsorption was part of the study. Experimental results indicated that H_2O_2 activated BFA showed superior adsorption properties compared with the unmodified BFA (raw BFA). Meanwhile, activation treatment in HCl solution caused a decrease in adsorption quality. The results also showed that temperature increase would lead to a decrease in adsorption capacity.

Keywords: bagasse fly ash, adsorption, activation, H_2O_2 , ionic cadmium

Abstrak

Bagasse fly ash (BFA) dapat digunakan sebagai adsorben berbagai macam logam berat seperti Cd^{2+} yang terlarut dalam air. Untuk dapat digunakan sebagai media penjerap BFA perlu lebih dahulu diaktivasi. Penelitian mempelajari pengaruh berbagai jenis aktivasi terhadap kemampuan adsorpsi BFA belum banyak dilakukan. Pada penelitian ini BFA diaktivasi menggunakan larutan HCl 1N dan H_2O_2 pada berbagai konsentrasi 0,01N, 0,02N, dan 0,05N. BFA teraktivasi kemudian digunakan untuk menjerap Cd^{2+} . Pada penelitian ini juga dipelajari pengaruh suhu terhadap jumlah Cd^{2+} yang teradsorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kualitas BFA teraktivasi H_2O_2 lebih baik dibandingkan BFA awal. Sementara itu, aktivasi dengan larutan HCl menyebabkan penurunan kualitas penjerapan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu maka semakin sedikit Cd^{2+} yang terjerap.

Kata kunci: *bagasse fly ash*, penjerapan, aktivasi, H_2O_2 , ion kadmium

Pendahuluan

Gula telah menjadi bagian yang penting dalam industri kuliner di Indonesia. Hampir semua jenis masakan memakai gula selain sebagai pemanis juga sebagai penambah cita rasa. Produksi gula di Indonesia menggunakan bahan baku tebu yang produksinya mengalami pasang surut, yaitu dari 405,4 hektar (1928,7 ribu ton) pada 1998 menjadi hanya 391,1 ribu hektar (1801,4 ribu ton) pada tahun 1999. Pada tahun 2002, produksi tebu mengalami peningkatan hingga 392 ribu hektar (1869,2 ribu ton) dan diperkirakan akan terus meningkat, (BPS, 2002).

Bagasse yang merupakan residu padat selalu terbentuk di dalam industri gula tebu dengan jumlah yang cukup besar. Limbah ini biasanya dipakai kembali sebagai bahan bakar menghasilkan *baggase fly ash* (BFA). Selain itu,

bagasse juga telah dimanfaatkan untuk bahan isian di material gedung, industri *pulp* dan *paper*, dan bahan baku hidroksi metil furfural (Pessoa, 1997). Saat ini di Indonesia setidaknya ada 64 buah pabrik gula yang masih beroperasi dengan berbagai kapasitas. Untuk sebuah pabrik dengan kapasitas 5000 ton per hari, BFA yang dihasilkan cukup besar yaitu 15 ton per hari.

Di pihak lain, perkembangan dunia industri mengakibatkan semakin banyak limbah yang dihasilkan. Limbah yang dihasilkan dari dunia industri berbahaya bagi manusia dan lingkungan. Menurut data dari Deperindag (1999), limbah industri penyamakan kulit jumlahnya mencapai 88.400 m^3 /tahun dan 5.445 m^3 /tahun untuk industri pelapisan logam. Kandungan limbah cair tersebut adalah senyawa logam berat seperti Cr(VI dan III), Ag(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) dan beberapa senyawa organik. Baku mutu lingkungan yang ditetapkan oleh pemerintah melalui Keputusan Menteri Lingkungan Hidup

* Alamat korespondensi:
email: aguspras@chemeng.ugm.ac.id

No. 202 Tahun 2004 untuk ion logam berat seperti pada Tabel I. Salah satu ion logam yang terbukti sangat toksik terhadap manusia adalah Cd^{2+} .

Tabel 1. Baku mutu lingkungan untuk ion logam berat (Kep Men KLH 202/2004)

Parameter	Satuan	Kadar maksimum
pH		6-9
TSS	mg/L	200
Cu	mg/L	2
Cd	mg/L	0,1
Zn	mg/L	5
Cr	mg/L	1

Limbah cair ion Cd dapat berasal dari proses peleburan (Buchauer, 1973), pelapisan logam, baterai cadmium-nikel, pupuk fosfat, penambangan, pigmentasi, stabiliser, industri alloy (Low dan Lee, 1991), dan dari endapan limbah. Akibat yang berbahaya dari ion Cd diantaranya adalah sejumlah penyakit akut dan berbahaya, misalnya penyakit "itai-itai", kerusakan ginjal, emphysema, hipertensi, dan lain-lain. Batas toleransi untuk Cd dalam air adalah 2,0 mg/L (ISI, 1982) dan di dalam air minum adalah 0,01 mg/L (ISI, 1982). Sedangkan Kep Men KLH no 202 tahun 2004 menetapkan nilai Cd^{2+} 0,1 mg/L untuk air buangan yang diijinkan.

Pada penelitian ini, BFA hasil limbah industri gula dimanfaatkan sebagai media penjerap ion Cd dalam larutan encer. Secara lebih khusus, dalam penelitian ini dipelajari pengaruh aktivasi BFA terhadap kapasitas pemungutan ion logam cadmium (Cd^{2+}). Konsentrasi kesetimbangan di dalam cairan dan media penjerap kemudian didekati dengan berbagai model kesetimbangan. Dengan melakukan penjerapan ini, penyebaran Cd^{2+} di dalam air limbah dapat dibatasi dan Cd^{2+} yang terjerap dapat diisolasi untuk pengolahan lebih lanjut.

Model kesetimbangan

Pada proses adsorpsi terjadi fenomena permukaan di mana terjadi penambahan konsentrasi komponen tertentu pada permukaan dua fase. Hubungan antara massa ion Cd^{2+} di dalam larutan dan dalam padatan untuk sistem *batch* pada keadaan setimbang dapat dituliskan dengan persamaan (1).

$$(C_o - C_e) \cdot V = (q_e - q_o) \cdot w \quad (1)$$

Bila mula-mula BFA tidak mengandung Cd^{2+} , maka persamaan (1) dapat disederhanakan menjadi persamaan (2).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{w} \quad (2)$$

Data kesetimbangan adsorpsi biasanya dinyatakan dalam bentuk *adsorption isotherms*. *Isotherms* menggambarkan jumlah zat yang terjerap saat kesetimbangan tercapai pada suhu tertentu. Pada penelitian ini kesetimbangan antara konsentrasi Cd^{2+} di cairan dan yang terjerap di padatan didekati dengan model Langmuir dan Freundlich *isotherms*.

1. Langmuir *isotherm*

Langmuir *isotherm* didasarkan pada asumsi bahwa terjadi adsorpsi lapisan tunggal pada permukaan padat dan interaksi antar molekul yang terjerap dapat diabaikan. Hubungan antar konsentrasi pada keadaan setimbang dinyatakan dalam persamaan (3).

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot Q_{oL}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Evaluasi tetapan K_L dapat dilakukan dengan cara linierisasi, sehingga diperoleh persamaan (4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{oL}} + \frac{1}{Q_{oL}} C_e \quad (4)$$

Nilai $\frac{1}{K_L \cdot Q_{oL}}$ merupakan titik potong pada ordinat kurva $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e , sedangkan nilai $\frac{1}{Q_{oL}}$ merupakan tangen arah dari kurva tersebut.

2. Freundlich *isotherm*

Hubungan non-linear antara konsentrasi di cairan dan konsentrasi di permukaan padatan dalam model Freundlich didekati seperti dalam persamaan (5).

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (5)$$

Evaluasi tetapan K_F dapat dilakukan dengan cara linierisasi sehingga diperoleh persamaan (6).

$$\ln q_e = \ln K_F + n \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Nilai $\ln K_F$ merupakan titik potong pada ordinat kurva $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, sedangkan nilai n merupakan tangen arah dari kurva tersebut.

Metode Penelitian

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *bagasse fly ash* (BFA) yang diperoleh dari PG Madukismo, Yogyakarta, cadmium klorid ($CdCl_2$) padat diperoleh dari Laboratorium Kimia Farmasi, Fakultas Farmasi, UGM, Yogyakarta, dan bahan pengaktivasi berupa larutan H_2O_2 dan larutan HCl diperoleh dari Laboratorium Konservasi Energi dan Pencegahan Pencemaran, Jurusan Teknik Kimia, UGM, Yogyakarta.

Cara penelitian

1. Aktivasi BFA

Proses aktivasi dilakukan dengan menggunakan larutan HCl 1 N dan larutan H_2O_2 dengan konsentrasi 0,01 N, 0,02 N, dan 0,05 N. Untuk aktivasi dalam larutan HCl digunakan perbandingan 1 gram BFA : 20 mL larutan HCl 1 N pada suhu kamar dengan pengadukan selama 6 jam. Sementara itu, untuk aktivasi dengan larutan H_2O_2 digunakan perbandingan 1 gram BFA : 10 mL larutan H_2O_2 dengan konsentrasi 0,01 N, 0,02 N, dan 0,05 N pada suhu kamar selama 24 jam. Sesudah diaktivasi, campuran dicuci dengan akuades dan disaring dengan kertas saring kasar teknis. Pencucian diulangi sampai diperoleh pH netral. Padatan yang telah dicuci dikeringkan dalam oven pada suhu $110^\circ C$ selama 4 jam.

2. Penjerapan (adsorpsi)

Proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan *raw* BFA, BFA teraktivasi HCl, dan BFA teraktivasi H_2O_2 . Sebanyak 0,3 gram BFA dimasukkan ke dalam erlemeyer berisi 40 mL larutan Cd pada pH 6 dengan konsentrasi awal 50, 100, 300, 500, dan 800 ppm. Cairan dalam erlemeyer diaduk dalam *waterbath* yang dilengkapi *shaker* selama 4 jam pada suhu $45^\circ C$ dan $55^\circ C$ dan kemudian didiamkan selama 24 jam. Cairan dipisahkan dengan cara disaring menggunakan kertas saring kasar teknis.

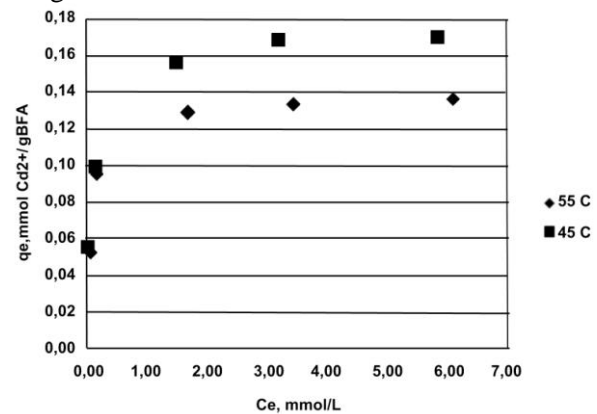
Analisis

Konsentrasi ion logam Cd^{2+} dalam filtrat hasil adsorpsi dianalisis dengan menggunakan AAS (*atomic absorption spectrophotometer*). Hubungan konsentrasi pada keadaan setimbang kemudian digrafikkan menurut persamaan (4) dan (6).

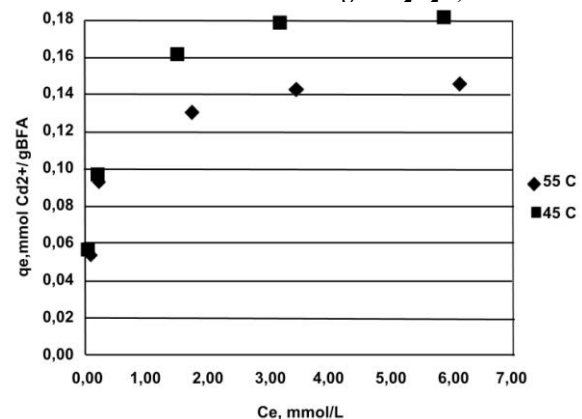
Hasil dan Pembahasan

Pengaruh suhu terhadap kapasitas penjerapan

Hubungan antara konsentrasi ion cadmium di dalam larutan dan padatan penjerap pada keadaan setimbang untuk BFA yang diaktivasi dengan larutan H_2O_2 dapat dilihat pada Gambar 1, 2 dan 3. Sementara Gambar 4 menunjukkan hubungan antara konsentrasi untuk BFA yang diaktivasi dengan larutan HCl.



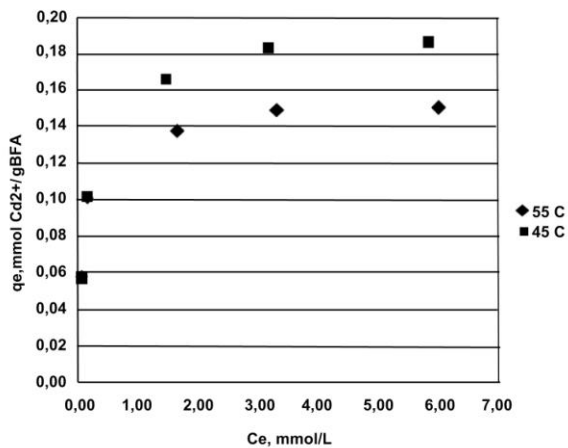
Gambar 1. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan Cd^{2+} di dalam larutan (C_e) pada kesetimbangan untuk BFA teraktivasi dengan H_2O_2 0,01N



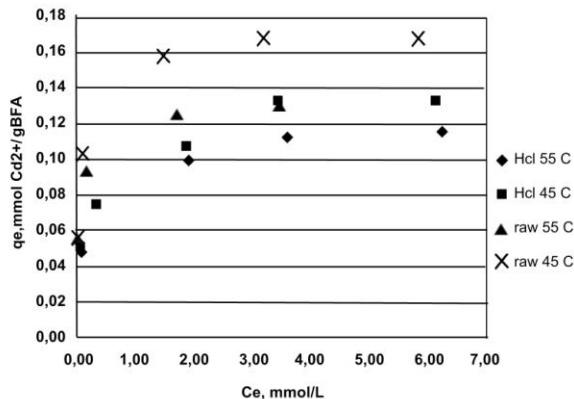
Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan Cd^{2+} di dalam larutan (C_e , mmol/L) pada kesetimbangan untuk BFA teraktivasi dengan H_2O_2 0,02N

Gambar 1, 2, 3, dan 4 menunjukkan bahwa dengan naiknya suhu maka jumlah ion yang terjerap (q_e) akan semakin kecil. Adanya kenaikan suhu menyebabkan energi kinetik semakin besar sehingga gerakan ion semakin cepat. Akibatnya jarak antar ion semakin renggang sehingga penjerapan ion semakin sulit dan hanya sedikit saja yang terjerap. Hal tersebut juga didukung Garindo (2003) dalam penelitiannya tentang *peach stone activated carbon* yang diaktivasi dengan HNO_3 dan H_2O_2 pada suhu 298 K dan 353 K. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa suhu tinggi menyebabkan

kerusakan pada struktur pori yang ditandai dengan penurunan S_{BET} dan V_{mi} . Karbon hasil aktivasi dengan H_2O_2 menunjukkan penurunan BET surface area dari $1004 \text{ m}^2/\text{g}$ menjadi $981 \text{ m}^2/\text{g}$.



Gambar 3. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan Cd^{2+} di dalam larutan (C_e) pada kesetimbangan untuk BFA teraktivasi dengan H_2O_2 0,05N



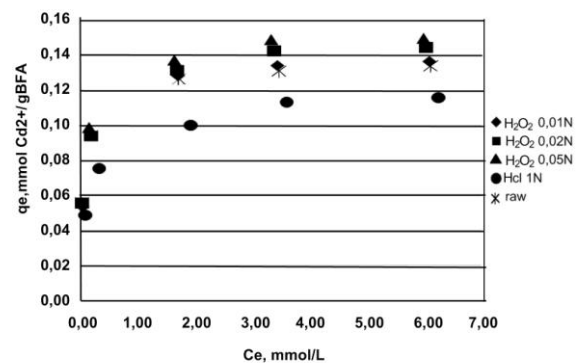
Gambar 4. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan Cd^{2+} di dalam larutan (C_e) pada kesetimbangan untuk BFA teraktivasi dengan HCl 1N dan untuk raw BFA

Hasil tersebut memberikan indikasi bahwa proses adsorpsi Cd^{2+} dengan menggunakan BFA adalah proses yang bersifat eksotermis sehingga lebih baik dilakukan pada suhu yang rendah. Choma (1999) mengatakan bahwa aktivasi karbon pada suhu ruangan tidak menyebabkan perubahan BET surface area, external surface area, volume pori, dan volume mikropori secara signifikan. Perlakuan aktivasi dengan berbagai oksidator pada suhu kamar tidak mengubah tipe isotherm adsorpsi.

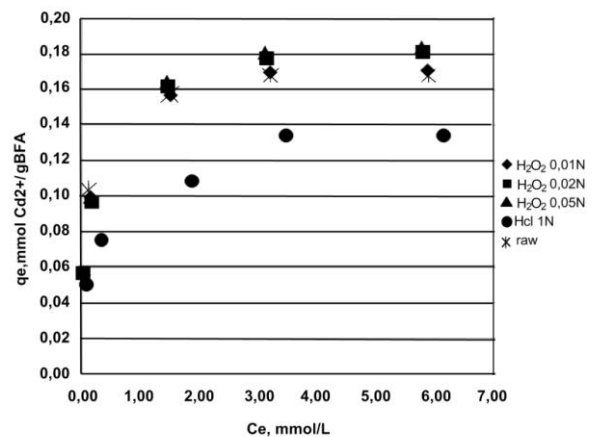
Pengaruh jenis bahan pengaktif

Gambar 5 dan 6 menunjukkan hubungan antara q_e dengan C_e untuk raw BFA, BFA yang

diaktivasi dalam larutan HCl dan H_2O_2 pada berbagai konsentrasi. Dari gambar-gambar tersebut dapat disimpulkan bahwa kualitas adsorpsi Cd^{2+} pada BFA teraktivasi H_2O_2 lebih baik dibandingkan dengan raw BFA. Semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 semakin banyak ion Cd^{2+} yang terjerap. Sedangkan BFA yang diaktivasi dengan HCl mempunyai kualitas adsorpsi yang paling rendah. Hal ini dimungkinkan karena HCl dapat bereaksi dengan logam, yang terkandung dalam BFA seperti SiO_2 , AlO_3 , MgO , CaO , dan juga FeO , menghasilkan gas hidrogen sehingga terjadi kerusakan dalam struktur BFA.



Gambar 5. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan konsentrasi Cd^{2+} di dalam larutan (C_e , mmol/L) pada kesetimbangan untuk berbagai jenis aktivator pada suhu 55°C



Gambar 6. Hubungan antara konsentrasi ion Cd^{2+} dalam penjerap (q_e) dan konsentrasi Cd^{2+} di dalam larutan (C_e , mmol/L) pada kesetimbangan untuk berbagai jenis aktivator pada suhu 45°C

Keka Ohja (2004) melakukan aktivasi coal fly ash menggunakan HCl setelah kalsinasi. Disebutkan perlakuan dalam HCl digunakan untuk menghilangkan undiserable component seperti Al_2O_3 dan besi oksida yang nantinya akan meningkatkan rasio SiO_2/AlO_3 . Untuk penjerap berbasis silika-alumina seperti zeolite semakin

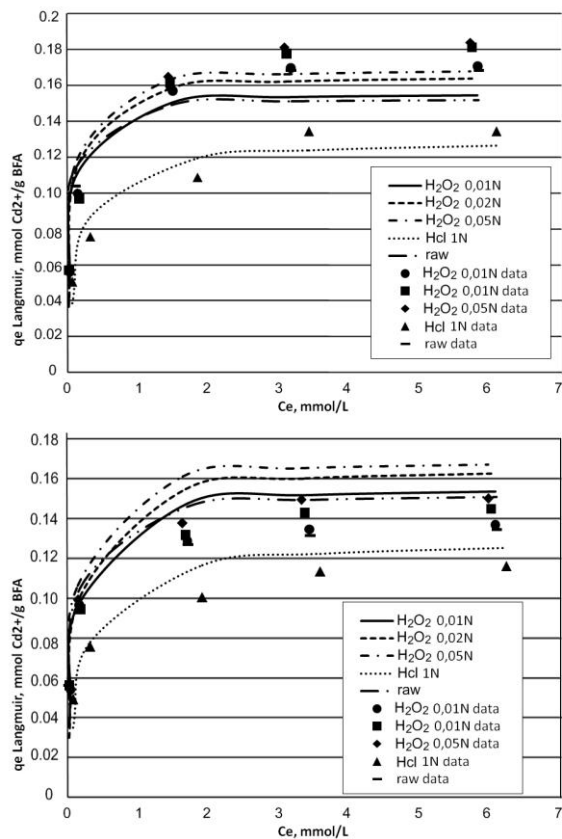
tinggi rasio SiO₂/Al₂O₃ semakin stabil bahan penjerap terhadap suhu tinggi.

Evaluasi model kesetimbangan

Pada penelitian ini, model kesetimbangan Freundlich dan Langmuir dievaluasi berdasarkan data percobaan. Untuk model kesetimbangan Langmuir, perbandingan antara data percobaan dan hasil simulasi dapat dilihat pada Gambar 7. Sementara itu, parameter kesetimbangan model Langmuir disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Tetapan kesetimbangan Langmuir berbagai jenis BFA teraktivasi (pH 6)

Variasi	K _L (L/mmol)	Q _{0L} (mmol/g)
H ₂ O ₂ 0,01N	45°C	17,4910
	55°C	9,9330
H ₂ O ₂ 0,02N	45°C	14,5688
	55°C	8,4186
H ₂ O ₂ 0,05N	45°C	16,7016
	55°C	11,4448
HCl 1N	45°C	6,1904
	55°C	4,6749
raw	45°C	25,5478
	55°C	12,1362



Gambar 7. Perbandingan data percobaan dan hasil simulasi model kesetimbangan Langmuir untuk berbagai jenis BFA pada suhu 55°C (atas) dan pada suhu 45°C (bawah)

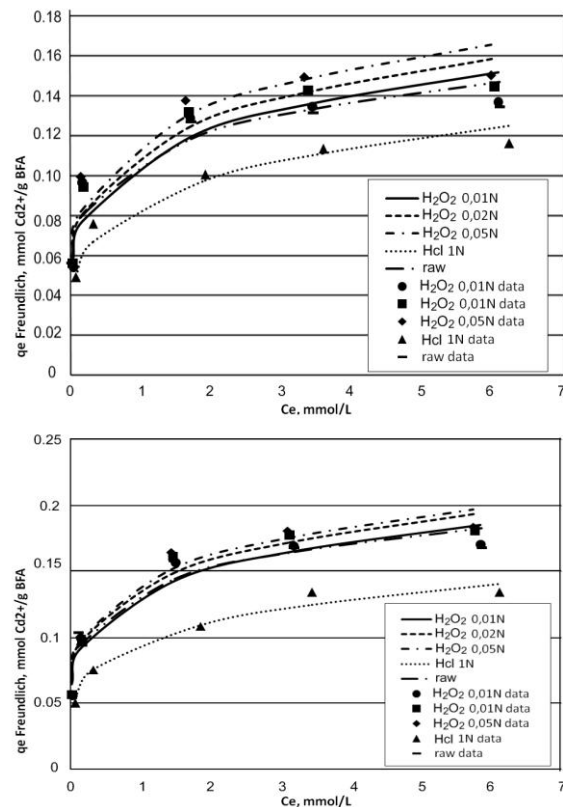
Pada Tabel 2 terlihat bahwa nilai konstanta kesetimbangan (K_L) menurun dengan naiknya

suhu proses adsorpsi. Seperti terlihat pada persamaan (3), nilai K_L yang rendah akan mengakibatkan rendahnya jumlah ion Cd²⁺ yang terjerap di permukaan BFA. Penurunan nilai K_L ini memperkuat kesimpulan bahwa proses penjerapan Cd²⁺ pada BFA bersifat eksotermis.

Hasil simulasi berdasarkan model kesetimbangan Freundlich dapat dilihat pada Gambar 8 dan Tabel 3.

Tabel 3. Konstanta kesetimbangan Freundlich untuk berbagai BFA dan suhu (pH 6)

Variasi	K _F	n
H ₂ O ₂ 0,01N	45°C	0,1327
	55°C	0,1075
H ₂ O ₂ 0,02N	45°C	0,1381
	55°C	0,1121
H ₂ O ₂ 0,05N	45°C	0,1416
	55°C	0,1177
HCl 1N	45°C	0,0960
	55°C	0,0847
Raw	45°C	0,1349
	55°C	0,1076



Gambar 8. Perbandingan data percobaan dan hasil simulasi model kesetimbangan Freundlich untuk berbagai jenis BFA pada suhu 55°C (atas) dan pada suhu 45°C (bawah)

Seperti halnya pada model Langmuir, Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai konstanta kesetimbangan (K_F) Freundlich menurun dengan naiknya suhu proses adsorpsi yang menunjukkan sifat eksotermis peristiwa adsorpsi yang terjadi.

Namun, Gambar 8 menunjukkan bahwa model Freundlich mengalami penyimpangan pada konsentrasi tinggi. Pada kisaran konsentrasi tinggi, data percobaan menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi di cairan tidak meningkatkan kapasitas penjerapan bahan. Sementara itu model Freundlich cenderung memberikan konsentrasi hasil perhitungan yang lebih tinggi dibandingkan data percobaan pada kisaran konsentrasi yang tinggi. Selain itu pada kisaran data percobaan, kapasitas penjerapan hasil simulasi terus menunjukkan kenaikan.

Dengan membandingkan Gambar 7 dan Gambar 8, dapat terlihat bahwa model Langmuir memberikan hasil simulasi yang lebih sesuai dengan data percobaan. Seperti terlihat pada Gambar 7, pada kisaran konsentrasi tinggi, penambahan konsentrasi di larutan tidak memberikan kenaikan kapasitas penjerapan yang cukup signifikan baik pada data percobaan maupun hasil simulasi.

Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kualitas BFA sebagai adsorben ion Cd^{2+} akan meningkat dengan adanya aktivasi dengan menggunakan H_2O_2 . Sementara itu, aktivasi dengan larutan HCl terbukti menurunkan kualitas penjerapan BFA terhadap ion Cd^{2+} . Data percobaan juga menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi BFA terhadap ion Cd^{2+} menurun dengan kenaikan suhu adsorpsi. Dalam hal ini, hubungan kesetimbangan antara konsentrasi di larutan dan jumlah ion yang terjerap di BFA dapat didekati dengan model Langmuir.

Daftar Notasi

BFA	=	<i>Bagasse fly ash</i>
Co	=	konsentrasi awal ion Cd^{2+} , mmol/L
Ct	=	konsentrasi ion Cd^{2+} pada setiap waktu, mmol/L
Ce	=	konsentrasi ion Cd^{2+} dalam kesetimbangan di permukaan padatan, mmol/L
qo	=	jumlah ion Cd^{2+} yang terjerap oleh BFA mula-mula, mmol Cd^{2+} /g BFA
qt	=	jumlah ion Cd^{2+} yang terjerap oleh BFA pada setiap waktu, mmol Cd^{2+} /g BFA
qe	=	kadar penjerapan adsorbat dalam kesetimbangan, mmol adsorbat/g BFA
Qo _L	=	kadar penjerapan adsorbat

		maksimum Langmuir Isotherm, mmol adsorbat/g BFA
Q _{OM}	=	kadar penjerapan adsorbat maksimum Modified Langmuir, mmol adsorbat/g BFA
K _F	=	konstanta kesetimbangan Freundlich, $\frac{\text{mmol adsorbat/g BFA}}{(\text{mmol/L})^n}$
K _L	=	konstanta kesetimbangan Langmuir, L/mmol
K _M	=	konstanta kesetimbangan Modified Langmuir, L/mmol
n	=	pangkat (order) Freundlich
x	=	pangkat (order) Modified Langmuir
T	=	suhu, °C
V	=	volume larutan, L
W	=	berat BFA, gram

Daftar Pustaka

- BPS, 2002. Statistik Indonesia 2002, BPS, Jakarta.
- Buchauer, M.J., 1973. Contamination of Solid and Vegetation Near a Zinc Smelter by Zinc, Cadmium, Copper, and Lead, *Environ. Sci. Technol.* 131-135.
- Choma, J., Burakiewicz-Mortka, W., Jaroniec, M., Li, Z., and Klinik, J., 1999. Monitoring Changes in Surface and Structural Properties of Porous Carbons Modified by Different Oxidizing Agents, *Journal of Colloid and Interface Science* 214, 438-446.
- Garrido, G. S., Aguilar, C., Garcia, R., and Arriagada, R., 2003. A peach Stone Activated Carbon Chemically Modified to Adsorb Aqueous Ammonia, *J. Chil. Chem. Soc.*, Vol. 48, No. 3.
- ISI (Indian Standards Institution), 1991. Drinking Water Specification, IS:10500.
- Kanwil Perindag DIY, Dinas Perindustrian dan Perdagangan, DIY, Indonesia (1999).
- Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 202 Tahun 2004.
- Low, K.S., and Lee, C.K., 1991. Cadmium Uptake by the Moss *Calympers Delesertii*, *Biosour. Technol.*, 38, 1-6.
- Ohja, K., Pradhan, N. C., Samanta, A. N., 2004. Zeolite from fly ash: Synthesis and Characterization, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27, No. 6, 555-564.
- Pessoa, A., Manchilha, I., and Sato, S., 1997. Acid hydrolysis of hemicelluloses from sugar cane bagasse, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14.
- Scheiwetzer, 1979. *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, p.p. 1416-1421, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.