

PENGEMBANGAN ADSORBEN DARI LIMBAH LUMPUR INDUSTRI *CRUMB RUBBER* YANG DIAKTIVASI DENGAN H_3PO_4 UNTUK MENYERAP ION Cr(VI)

Developing An Adsorbent from Sludge Waste of Crumb Rubber Industry Which is Activated by H_3PO_4 for Adsorption of Cr(VI)

Salmariza. Sy^{1*}, Mawardi², Resti Hariyani², dan Monik Kasman³

1. Baristand Industri Padang Jl. Raya LIK No. 23 Ulu Gadut, Padang
2. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang Jl. Prof. Dr. Hamka Air Tawar, Padang.
3. Jurusan Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik, Universitas Batanghari Jl. Slamet Riyadi, Broni, Jambi

* email: rizasalma@gmail.com

Diterima: 1 Agustus 2014, revisi akhir: 10 Desember 2014 dan disetujui untuk diterbitkan: 11 Desember 2014

ABSTRAK

Pengembangan adsorben dari limbah lumpur aktif Industri *Crumb Rubber* yang diaktivasi dengan H_3PO_4 telah dilakukan untuk menyerap ion Cr(VI). Pada penelitian dilakukan karakterisasi karbon aktif sesuai dengan Standar Nasional Indonesia (SNI) 06-3730-1995, meliputi penentuan daya serap terhadap iodin, kadar air, dan kadar karbon terikat. Penelitian dilakukan dengan sistem batch terhadap karbon aktif dan adsorben tanpa aktivasi, dengan mengamati pH larutan, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan. Penentuan kapasitas serapan maksimum karbon aktif terhadap Cr(VI) menggunakan persamaan *Isotherm Langmuir*. Hasil penelitian karakterisasi karbon aktif didapatkan daya serap terhadap iodin 482,6 mg/g, kadar air 0,14%, dan kadar karbon terikat 24,925%. Dari hasil penelitian menunjukkan aktivator H_3PO_4 mempengaruhi daya serap terhadap Cr(VI). Penelitian dengan sistem batch didapatkan pH optimum 2, waktu kontak 120 menit, dan konsentrasi optimum 50 mg/L untuk adsorben tanpa aktivasi dan untuk karbon aktif pH optimum 3, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi optimum 50 mg/L. Kapasitas serapan maksimum didapatkan 1,16 mg/g untuk adsorben tanpa aktivasi dan 1,99 mg/g untuk karbon aktif.

Kata Kunci: Adsorben, limbah lumpur aktif, industri crumb rubber, Cr(VI), H_3PO_4

ABSTRACT

Developing an adsorbent from activated sludge waste of crumb rubber industry which activated by H_3PO_4 had been done to Adsorp ion Cr(VI). The research was carried out by characterization of activated carbon in accordance with Indonesia National Standard (SNI) 06-3730-1995, involved determination of iodine absorption, water content, and bonded carbon content. The research was conducted in batch system for activated carbon and adsorbent without activation, by observed pH solution, contact time, and initial concentration of the treatment solution. Determination of maximum absorption capacity of activated carbon on Cr(VI) used the Langmuir isotherm equation. From the characterization study of activated carbon was obtained that adsorption of iodine 482.6 mg/g, water content 0.14%, and bonded carbon content 24.925%. The results revealed that H_3PO_4 activator affected the adsorption of Cr(VI). Research with batch systems were obtained the optimum pH 2, contact time 120 minutes, and the optimum concentration 50 mg/L for adsorbent without activation and for activated carbon at optimum pH 3, contact time 60 minutes, and the optimum concentration 50 mg/L. The maximum adsorption capacity was obtained 1.16 mg/g for adsorbent without activation and 1.99 mg/g for activated carbon.

Keywords: Adsorbent, activated sludge waste, crumb rubber industry, Cr(VI), H_3PO_4

PENDAHULUAN

Peningkatan kebutuhan yang secara terus menerus terhadap komoditas yang diproduksi oleh industri kimia telah memicu akumulasi logam berat dalam ekosistem. Kehadiran logam berat dalam ekosistem perairan menjadi fenomena sangat penting mengingat selain peningkatan konsentrasi mereka dalam limbah, juga peningkatan toksisitas dan pengaruhnya terhadap kehidupan organisme (Iddou *and* Quali, 2008). Chromium merupakan salah satu polutan logam berat yang banyak dibuang ke lingkungan hingga melewati ambang batas yang telah diperbolehkan, terutama berasal dari industri-industri seperti elektroplating, penyamakan kulit, preservasi semen, cat, pigmen, tekstil, pabrik baja dan industri pengalengan sehingga menyebabkan masalah serius dan membahayakan kesehatan manusia (Dubey *and* Gopal, 2007; Bhattacharya *et al.*, 2008; dan Aydin *and* Aksoy, 2009).

Kromium dan turunannya dapat menyebabkan keracunan, mulai dari iritasi kulit sederhana sampai efek karsinogenik. Di alam dikenal tiga bentuk oksidasi dari chromium yaitu Cr(II), Cr(III) dan Cr(VI), tetapi hanya dalam bentuk 2 terakhir yang stabil. Cr(VI) termasuk ke dalam senyawa kulit berat yang dikenal memiliki daya racun yang tinggi dibandingkan Cr(III). Cr(VI) dikenal sangat mobile dalam tanah dan air dan juga 500 kali lebih toksik, mutagenik, dan karsinogenik dari pada Cr(III) (Herdiansyah, 2004; Bhattacharya *et al.*, 2008; Aydin *and* Aksoy, 2009). Menurut World Health Organization (WHO) batas maksimum yang diperbolehkan untuk Cr dalam air limbah yang telah direkomendasikan adalah 0,005 mg/L (Aydin *and* Aksoy, 2009). Sedangkan menurut Surat keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Republik Indonesia, baku mutu limbah yang boleh dialirkan ke air permukaan untuk Cr(VI) sebesar 0,05 - 1 mg/L dan untuk Cr (total) sebesar 0,1 - 2 mg/L (Herdiansyah, 2004). Oleh karena itu kandungan logam berat khususnya Cr dalam limbah industri yang melebihi ambang batas harus diminimalkan sebelum dibuang ke lingkungan.

Berbagai macam metoda yang digunakan untuk mereduksi chromium telah dilaporkan, seperti presipitasi secara kimia, pertukaran ion, elektrodialisis, presipitasi elektrokimia, reduksi, adsorpsi, ekstraksi larutan, separasi membran, konsentrasi, evaporasi, reverse osmose dan biosorpsi serta teknologi emulsi pertraksi (Demirbas *et al.*, 2004; Dubey *and* Gopal, 2007; Bhattacharya *et al.*, 2008; Aydin *and* Aksoy, 2009; dan Wu *et al.*, 2010).

Adsorpsi merupakan metoda paling serbaguna dan efektif untuk mereduksi berbagai kontaminan seperti logam berat. Penggunaan karbon aktif konvensional sebagai adsorben mengakibatkan peningkatan biaya produksi. Oleh karena itu berbagai adsorben murah dari berbagai material limbah telah dikembangkan termasuk dari limbah lumpur. Limbah lumpur adalah produk sampingan utama dari pengolahan air limbah pabrik di seluruh dunia (Boualem *et al.*, 2014). Menurut Smith *et al.*, (2009) limbah Lumpur dapat didefinisikan sebagai residu yang dihasilkan dari pengolahan air limbah. Dua jenis utama lumpur adalah lumpur primer dan lumpur sekunder. Limbah lumpur primer merupakan bahan yang dikumpulkan dari tangki pengendapan pertama yang digunakan dalam pengolahan air limbah (instalasi pengolahan air limbah) sedangkan limbah lumpur sekunder, juga dikenal sebagai lumpur biologi yang merupakan lumpur yang dihasilkan dari bak pengolahan air limbah secara biologis yang diendapkan dalam bak sedimen dan kemudian dikeringkan.

Dari hari ke hari, jumlah produksi lumpur yang dihasilkan dari aktivitas manusia telah meningkat jauh karena gelombang industrialisasi dan urbanisasi. Jumlah limbah lumpur dari berbagai sumber yang tidak dapat dikontrol ditambah dengan adanya peraturan yang sangat ketat untuk pembuangan limbah lumpur dan biaya yang tinggi serta kompleksitas permasalahan pembuangan lumpur yang harus ramah lingkungan, membutuhkan pencarian solusi teknologi yang handal untuk pemecahannya (Smith *et al.*, 2009). Proses pembuangan yang biasa dilakukan adalah aplikasi ke tanah pertanian, *landfill*, dan pembakaran. Namun, karena peraturan lingkungan yang

ketat pencarian alternatif seperti aplikasi limbah lumpur menjadi karbon aktif telah menjadi perhatian yang cukup besar disebabkan karena disamping hal tersebut dapat menjaga kelestarian lingkungan juga karena berbiaya murah (Boualem *et al.*, 2014).

Jumlah penelitian karbon aktif dari limbah lumpur sebagai adsorben yang telah dilaporkan belum sebanyak penelitian adsorben dari limbah agrikultur. Beberapa diantaranya seperti dari limbah lumpur pengolahan air limbah kota (Wu *et al.*, 2010, dan Yang *et al.*, 2010), pabrik tekstil (Hunsom *et al.*, 2013), pabrik kosmetik (Monsalvo *et al.*, 2012), pabrik sawit (Zaini *et al.*, 2013), Pabrik susu (Iddou and Quali, 2008, dan Benaïssa and Elouchdi, 2011), dan pabrik crumb rubber (Salmariza, 2012). Karbon aktif ini dapat dibuat melalui dua tahap, yaitu tahap karbonasi dan aktivasi. Metode aktivasi yang umum digunakan dalam pembuatan karbon aktif ada dua yaitu aktivasi secara fisika dan kimia (Smith *et al.*, 2009).

Aktivasi secara fisika dapat didefinisikan sebagai proses memperluas pori dari karbon aktif dengan bantuan panas, uap dan gas CO₂. Sedangkan aktivasi kimia merupakan aktivasi dengan pemakaian bahan kimia yang dinamakan aktivator. Aktivator yang sering digunakan dalam bentuk garam jenuh, seperti MgCl₂, ZnCl₂, CaCl₂, dan asam atau basa seperti, H₂SO₄, K₂S, H₃PO₄, KOH, NaOH, (Kurniati, 2008 dan Smith *et al.*, 2009). Beberapa penelitian aktivasi adsorben dari limbah lumpur yang dilaporkan antara lain adalah aktivasi secara fisika (Monsalvo *et al.*, 2012), secara kimia dengan KOH (Anfruns *et al.*, 2011; Zaini *et al.*, 2013; dan Monsalvo *et al.*, 2011), NaOH (Anfruns *et al.*, 2011), HCL (Wu *et al.*, 2010), H₃PO₄ (Anfruns *et al.*, 2011). Aktivasi adsorben limbah lumpur aktif dengan H₃PO₄ untuk menyerap logam belum dilaporkan.

Beberapa penelitian dari limbah agrikultur yang menggunakan H₃PO₄ seperti "Pemanfaatan Cangkang Kelapa Sawit sebagai Arang" yang menggunakan konsentrasi aktivator H₃PO₄ dengan variasi dosis 1, 3, 5, 7 dan 9% didapatkan kondisi

optimum pada konsentrasi 9% (Kurniati, 2008). Sedangkan penelitian mengenai "Karakteristik Arang Aktif Tempurung Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn)", konsentrasi aktivator divariasikan 0, 5, dan 10%, yang mendapatkan kondisi optimum penyerapan pada konsentrasi 10% yang menghasilkan kualitas arang aktif yang sesuai dengan SNI 06-3730-1995 (Wibowo, 2009).

Karakteristik karbon aktif yang dibuat mempunyai persyaratan mutu yang harus dipenuhi sesuai dengan SNI 06-3730-1995. Oleh karena itu sebelum karbon aktif digunakan sebagai adsorben, terlebih dahulu dilakukan analisa dan karakterisasi sehingga karbon aktif yang dihasilkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben untuk menyerap logam Cr(VI).

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini pembuatan adsorben dari limbah lumpur industri crumb rubber dilakukan dengan menggunakan aktivasi secara kimia dengan jenis aktivator H₃PO₄ 10%. Kemudian dipelajari kondisi optimum adsorben dari limbah lumpur industri crumb rubber dalam mengadsorb ion Cr(VI) dengan melihat pengaruh variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi awal ion Cr serta kapasitas adsorpsinya.

METODOLOGI PENELITIAN

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas (pyrex), neraca analitis, muffle Furnace Thermoline-6000, desikator, oven, ayakan test siever merek Retsch 5657 Haun W. Germany No.60 mesh dan No.80 mesh, shaker merek Adjustable Reciprocating Orbital Shaker (AROS)-160TM, pH meter, Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) merk AAS GBC 932AA dan kertas saring Whatman 42.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah lumpur proses activated sludge (WAS) dari sistem Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) pada tangki pengeringan di Industri Crumb Rubber PT. Kilang Lima Gunung, H₃PO₄ 10%, HNO₃, K₂Cr₂O₇, HCl, AgNO₃, Na₂S₂O₃.5H₂O, Kalium Iodida, I₂, larutan amilum, dan aquades.

Preparasi Sampel

Limbah padat yang berupa lumpur sisa pengolahan limbah cair dengan system *activated sludge* diambil dari pabrik *crumb rubber* PT. Kilang Lima Gunung Padang. Sampel dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Kemudian dihaluskan dan diayak menggunakan *test siever* No. 60 mesh dan tertahan pada 80 mesh. Lalu ditimbang sebanyak 200 gram dan dilakukan karbonisasi dalam *muffle Furnace Thermoline 6000* pada suhu 600°C selama 1 jam sampai terbentuk karbon/arang. Sampel karbon yang terbentuk dikeluarkan dan ditimbang kembali.

Selanjutnya sampel diaktivasi secara kimia menggunakan H₃PO₄ 10% dengan cara pengadukan dengan *magnetic stirrer* pada suhu 85°C selama 7 jam. Lalu dibilas dengan larutan HCl 1,2 M dan aquades sampai pH netral dan bebas dari Cl. Untuk memastikan karbon bebas dari Cl ditambahkan AgNO₃ 1M sampai tidak terdapat endapan putih. Karbon bebas klorida selanjutnya dikeringkan di dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Sampel didinginkan di dalam desikator selama 30 menit. Setelah terbentuk karbon aktif dilakukan karakterisasi dari karbon aktif meliputi: serapan karbon aktif terhadap iodin, kadar air dan persen karbon terikat. Selanjutnya sampel siap digunakan sebagai adsorben (Pradhan, 2011).

Karakterisasi Karbon Aktif

Penentuan Daya serap (adsorpsi) terhadap Iodine (I₂) SNI 06-3730-1995

Ditimbang kurang lebih 0,2 gram karbon aktif dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer, kemudian ditambahkan 40 ml larutan I₂ yang terlarut dalam KI dan dilakukan pengadukan dengan magnetik stirer selama 4 menit. Selanjutnya disaring dan diambil 10 ml filtratnya, kemudian dititrasi dengan larutan standar Na₂S₂O₃ 0.05 N. Sebagai indikator digunakan larutan amilum 1%, volume pentiter yang digunakan dicatat. Untuk menentukan konsentrasi larutan I₂ mula-mula digunakan larutan blanko dengan cara yang sama. Titrasi dilakukan sebanyak tiga

kali. Daya serap (DS) terhadap I₂ dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$DS = \frac{(a-b) \times 0,05N \times 127 \times 40mL}{mK \times 1000 \times 5} \times 100 \% \dots(1)$$

Dimana mk = massa karbon (gram)
a = volume Na₂S₂O₃ awal, b = volume Na₂S₂O₃ akhir dan 127 = berat atom iodium

Daya serap I₂ = Konsentrasi I₂ mula-mula – konsentrasi I₂ dalam filtrat.

Kadar air SNI 06-3730-1995

Gelas arloji dibersihkan, dipanaskan dalam oven selama 10 menit dengan suhu 110°C didinginkan dalam desikator. Setelah dingin ditimbang hingga konstan. Karbon aktif dimasukkan dalam gelas arloji kemudian ditimbang. Setelah itu dimasukkan ke oven dengan suhu 110°C selama 3 jam. Lalu didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang. Kadar air (KA) dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$KA = \frac{(masa\ mula-mula) - (masa\ bebas\ air)}{masa\ mula-mula} \times 100\% \dots(2)$$

Persen Karbon Terikat SNI 06-3730-1995

Penentuan persen karbon terikat (KT) yang dihasilkan dihitung dengan melihat selisih antara massa karbon hasil pirolisis dengan massa abu. Kemudian dibagi dengan massa limbah padat bebas air dan dikalikan 100%. Karbon aktif ditimbang untuk diketahui beratnya :

$$KT = \frac{Masa\ karbon\ hasil\ pirolisis - Massa\ abu}{Masa\ limbah\ padat\ bebas\ air} \times 100\% \dots(3)$$

Analisis Kandungan Logam

Penentuan penyerapan karbon aktif terhadap konsentrasi logam Cr(VI), dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) merek AAS GBC 932 AA, dengan bahan bakar udara-asetilen pada panjang gelombang 357,5 nm dan 428,9 nm. Jumlah ion yang terserap oleh adsorben adalah selisih antara konsentrasi ion saat setimbang (dalam filtrat) dengan konsentrasi

ion sebenarnya. Jumlah logam yang terserap dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) adsorben yang digunakan (Demirbas, 2004).

Perlakuan penelitian dengan sistem batch

- 1) Pengaruh pH optimum: Ditimbang adsorben sebanyak 1 gram dengan ukuran partikel ≤ 60 mesh. Lalu ditambahkan 50 mL larutan ion logam dengan konsentrasi 10 mg/L dan variasi pH 1, 2, 3, 4, dan 5. Kemudian dishaker dengan waktu kontak 30 menit dengan kecepatan putaran 180 rpm. Setelah itu disaring dan filtrat yang dihasilkan ditampung dan diukur dengan SSA. Hal yang sama juga dilakukan untuk adsorben tanpa aktivasi.
- 2) Pengaruh waktu kontak optimum: Ditimbang adsorben sebanyak 1 gram dengan ukuran partikel ≤ 60 mesh. Lalu ditambahkan 50 mL larutan ion logam dengan konsentrasi 10 mg/L dan pH optimum yang diperoleh dari langkah (a). Kemudian dishaker dengan variasi waktu kontak yaitu : 30, 60, 120, dan 180 menit dengan kecepatan putaran 180 rpm. Setelah itu disaring dan filtrat yang dihasilkan ditampung dan diukur dengan SSA. Hal yang sama juga dilakukan untuk adsorben tanpa aktivasi.
- 3) Penentuan kondisi optimum konsentrasi awal ion $Cr(VI)$: Ditimbang adsorben 1 gram dengan ukuran partikel ≤ 60 mesh. Lalu ditambahkan 50 mL larutan ion logam $Cr(VI)$ dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 mg/L dengan pH optimum yang diperoleh pada langkah (a). Kemudian dishaker selama waktu kontak optimum yang diperoleh pada langkah (b) dengan kecepatan putaran 180 rpm. Setelah itu disaring dan filtrat yang dihasilkan ditampung dan diukur dengan SSA. Hal yang sama juga dilakukan untuk adsorben tanpa aktivasi.

Teknik Analisis Data

Konsentrasi masing-masing logam saat setimbang dan konsentrasi mula-mula ditentukan secara Spektrofotometri Serapan Atom. Banyaknya ion $Cr(VI)$ yang teradsorpsi (mg) per gram adsorben

(karbon aktif, tanpa aktivasi) ditentukan dengan menggunakan persamaan (Demirbas, 2004):

$$W = \frac{(C_o - C_e) \times V}{W_a} \quad \dots (4)$$

Dimana, W = jumlah zat yang teradsorpsi (mg/g), C_o = konsentrasi $Cr(VI)$ awal (ppm), C_e = konsentrasi $Cr(VI)$ akhir (ppm), W_a = berat adsorben (gram) dan V = Volume larutan (mL).

Jumlah serapan maksimum karbon aktif ditentukan dengan persamaan Isoterm Adsorpsi Langmuir yang dapat dituliskan sebagai berikut (Mawardi, 2014):

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C \quad \dots (5)$$

C adalah konsentrasi kesetimbangan, a adalah jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben (mg/g), a_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g) dan K adalah tetapan kesetimbangan (afinitas serapan). Bila data yang diperoleh memenuhi persamaan tersebut di atas, maka plot C/a terhadap C akan menghasilkan garis lurus dengan slope $1/a_m$ dan intersep $1/a_m K$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Karbon Aktif

Penentuan daya serap (adsorpsi) terhadap Iodine (I_2)

Dari hasil penelitian didapatkan data bahwa daya serap terhadap iodine adalah sebesar 482,6 mg/g. Hal ini dapat dibandingkan dengan penelitian adsorben dari biomassa kayu birch, karena belum ditemukan literatur adsorben dari limbah lumpur yang menghitung bilangan iodine dan menggunakan aktivator H_3PO_4 . Bilangan iodine yang dihasilkan dari penelitian lebih rendah jika dibandingkan dengan penelitian adsorben dari biomassa kayu birch yang mendapatkan bilangan iodine sebesar 720-916 mg/g (Budinova *et al.*, 2006). Kemungkinan hal ini disebabkan karena konsentrasi aktivator dan jenis serta cara aktivasi yang digunakan. Adsorben biomassa kayu birch diaktivasi dengan 20-50% yang dikombinasikan dengan aktivasi fisika dengan pirolisis uap. Bilangan iodine meningkat sejalan dengan semakin tingginya konsentrasi H_3PO_4 yang diberikan

dan tambah meningkat setelah dilanjutkan dengan aktivasi pirolisis baik dengan nitrogen maupun dengan uap (Budinova et al., 2006). Walaupun demikian, bilangan iodine hasil penelitian karbon aktif dari limbah lumpur industri crumb rubber yang diaktivasi dengan H_3PO_4 10% lebih tinggi dari rata-rata arang aktif yang dibuat dari tempurung kemiri yaitu 427,85 mg/g (Lempang dkk, 2012) dan dari peneliti awal adsorben dari lumpur pada tahun 1973 yang bernama Bojner dan Buekens and Schoeters pada tahun 1987 (Smith et al., 2009) yang mendapatkan bilangan iodin berturut-turut 100 dan 153 yang sama-sama belum dapat memenuhi SNI 06-3730-1995, dimana daya serap terhadap iodine yang dipersyaratkan minimal 750 mg/g. Daya serap karbon aktif terhadap larutan iodin mengindikasikan kemampuan karbon aktif untuk mengadsorpsi komponen dengan berat molekul rendah. Karbon aktif dengan kemampuan menyerap iodinnya tinggi berarti memiliki luas permukaan yang lebih besar dan memiliki struktur mikro dan mesoporous yang lebih banyak (Budinova et al., 2006).

Peningkatan daya serap terhadap larutan iodine memperlihatkan bahwa atom karbon yang membentuk kristalitik heksagonal makin bertambah sehingga celah atau pori yang terbentuk diantara lapisan kristalitik juga makin besar. Hasil ini sesuai dengan Yu et al., (2003) dalam Hendra, (2006) yang menyimpulkan bahwa adanya senyawa P_2O_5 hasil dekomposisi H_3PO_4 yang terperangkap dalam karbon akan menimbulkan struktur mikropori dan mesopori pada struktur bagian dalam, sehingga akan menghasilkan struktur mesopori yang mempunyai luas permukaan dan volume pori yang lebih luas dan banyak (Hendra, 2006).

Kadar air

Kadar air karbon aktif dengan perlakuan diaktivasi menggunakan H_3PO_4 didapatkan 0,14%. Hal ini menunjukkan bahwa karbon aktif ini memenuhi syarat mutu SNI 06-3730-1995 dimana kadar air karbon yang dipersyaratkan adalah kurang dari 15%. Rendahnya kadar air ini menunjukkan bahwa kandungan air bebas dan air terikat

yang terdapat dalam bahan telah menguap selama proses karbonisasi.

Menurut Lempang dkk, (2012), Kadar air arang aktif yang dikehendaki harus rendah karena akan mempengaruhi daya serapnya terhadap gas maupun cairan. Kadar air arang aktif dipengaruhi oleh sifat higroskopis karbon aktif, jumlah uap air di udara, lama proses pendinginan, penggilingan dan pengayakan. Seperti diketahui bahwa preparasi sampel karbon aktif berupa penghalusan dan pengayakannya dilakukan pada ruang terbuka.

Persen karbon terikat

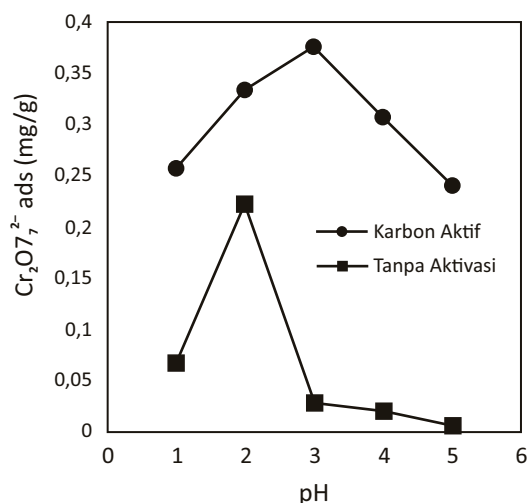
Dari hasil penelitian didapat persen karbon terikat sebesar 24,925%. Rendahnya karbon terikat disebabkan oleh kandungan karbon pada sampel rendah. Tetapi tetap dijadikan untuk karbon aktif dengan aktivator H_3PO_4 10%. Setelah dijadikan sebagai karbon aktif terlihat bagaimana penyerapan karbon aktif terhadap larutan Cr(VI) dengan melihat kondisi optimum pada pH, waktu kontak, dan konsentrasi.

Perlakuan Penelitian dengan Sistem Batch

Penentuan pH optimum

Adsorpsi ion Cr(VI) oleh karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dari limbah lumpur industri crumb rubber pada pH larutan 1 sampai pH 5 dengan konsentrasi awal Cr(VI) 10 mg/L, dosis adsorben 1g dengan ukuran partikel ≤ 60 mesh, dalam 50 mL larutan yang di *shaker* dengan kecepatan 180 rpm selama 30 menit dapat dilihat pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 terlihat bahwa pH mempengaruhi adsorpsi terhadap larutan Cr(VI). Interaksi antara sorbat dan sorben dipengaruhi oleh pH larutan dengan dua cara: pertama, karena ion logam dapat memiliki bentuk spesiasi yang berbeda pada pH yang berbeda. Kedua, permukaan biosorben terdiri dari biopolimer dengan banyak kelompok gugus fungsional, sehingga muatan total pada biosorben, juga tergantung pH (Benaïssa et al., 2011).



Gambar 1. Pengaruh pH larutan Cr(VI) terhadap Serapan Karbon Tanpa Aktivasi dan Karbon Aktif (1g adsorben, 50 mL larutan Cr(VI) 10 mg/L).

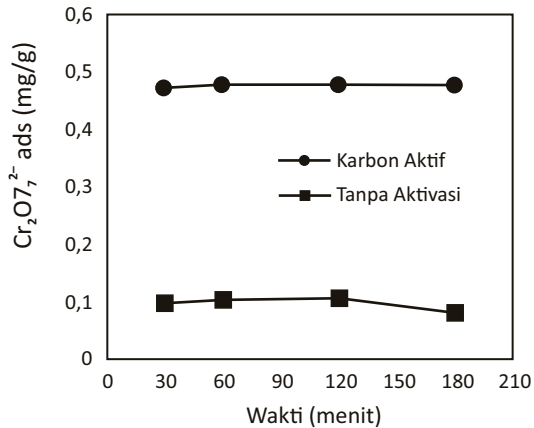
Dari Gambar 1 juga terlihat perbedaan pengaruh pH antara karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif. pH optimum untuk karbon tanpa aktivasi adalah 2 dengan penyerapan 0,22 mg/g dan persentase penyerapan 78,28% sedangkan pada karbon aktif, pH optimum adalah 3 dengan penyerapan 0,37 mg/g Cr(VI) dan persentase penyerapan 99,03%. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan aktivator asam fosfat (H_3PO_4) mempengaruhi penyerapan terhadap larutan Cr(VI). Sesuai dengan Wu *et al.*, (2010) yang menyatakan bahwa *Sludge* merupakan organik kompleks yang khas terutama mempunyai muatan permukaan yang negatif yang bisa dengan mudah berikatan dengan kation positif, sedangkan ion Cr(VI) umumnya sebagai oksianion seperti $Cr_2O_7^{2-}$ dalam medium asam kuat ($pH < 1$), $HCrO_4^-$ dalam lingkungan asam ($pH 2-6$), dan CrO_4^{2-} dalam keadaan netral dan kondisi basa ($pH > 6$). Oleh karena itu, *sludge* murni atau tanpa perlakuan tidak banyak menguntungkan bagi penyerapan Cr(VI). Setelah pretreatment dengan asam klorida, kelompok fungsional terprotonasi dan bermuatan positif, sehingga menjadi tersedia untuk penyerapan anion Cr(VI). Didapatkan hanya 65,0% removal Cr(VI) oleh lumpur murni sedangkan oleh lumpur

yang diaktifasi mencapai hampir 100%. Begitu juga penelitian sebelumnya yang mendapatkan nilai pH optimum pada uji coba pemanfaatan limbah padat lumpur aktif tanpa diaktifasi berada pada rentang pH 2 sampai 6 dengan nilai maksimum pada pH 3. Sedangkan untuk sampel tanpa aktivasi permukaan sel berada dalam keadaan paling aktif berada pada pH 2 (Salmariza, 2012).

Fenomena ini berhubungan dengan protonasi atau deprotonasi permukaan sisi aktif dari adsorben. Dari Gambar 1 terlihat peningkatan yang cukup tajam hingga pH 3, ini terlihat dari daya serap mencapai 99,03%. Ini disebabkan karena pada pH 3 permukaan sisi aktif terjadi protonasi, sehingga daya serap tinggi. Setelah itu terjadi penurunan daya serap di atas pH3, hal ini disebabkan karena adanya kompetisi antara ion Cr(VI) dengan ion OH^- membentuk endapan hidroksida, sehingga kapasitas penyerapannya sukar untuk ditentukan. Aydin *and* Aksoy, (2009) menyatakan bahwa pada pH larutan dibawah pH4, Cr(VI) dominan dalam bentuk $HCrO_4^-$ dan pada pH tersebut gugus fungsi adsorben akan terprotonasi, sehingga terjadi interaksi elektrosatitik antara sorben dengan ion $HCrO_4^-$ yang menyebabkan tingginya removal Cr. Iddou *and* Quali, (2008) menyatakan bahwa kapasitas penyerapan maksimum Cr(VI) didapatkan pada pH 3-4. Dan pada pH diatas pH 4 efisiensi removalnya akan menurun karena adanya kemungkinan fenomena presipitasi permukaan adsorben.

Penentuan waktu kontak optimum

Waktu kontak yang cukup diperlukan karbon aktif agar dapat mengadsorpsi logam secara optimal. Semakin lama waktu kontak, maka semakin banyak logam yang teradsorpsi karena semakin banyak kesempatan partikel karbon aktif untuk bersinggungan dengan logam. Hal ini menyebabkan semakin banyak logam yang terikat dalam pori-pori karbon aktif. Tetapi apabila adsorbennya sudah jenuh, waktu kontak tidak lagi berpengaruh (Wirawan, 2011). Pengaruh waktu kontak terhadap larutan Cr(VI) dapat dilihat pada Gambar 2.

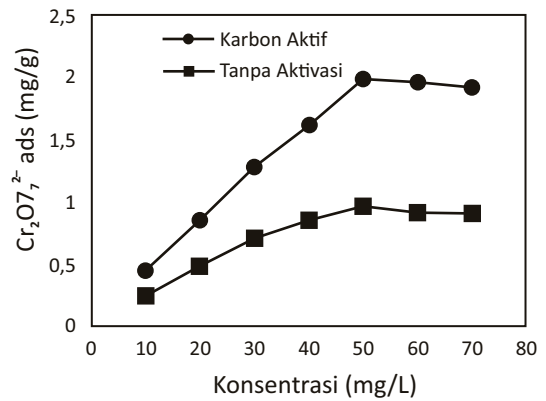


Gambar 2. Pengaruh Waktu Kontak Larutan Cr(VI) Terhadap Serapan Karbon Tanpa Aktivasi Dan Karbon Aktif (1g Karbon Aktif, 50 mL larutan Cr(VI) 10 mg/L)

Dari Gambar 2 terlihat bahwa jumlah Cr(VI) optimum yang terserap oleh karbon tanpa aktivasi adalah pada waktu kontak 120 menit. Cr(VI) yang terserap adalah 0,106 mg/g dengan persentase penyerapan 21,82%. Sedangkan untuk sampel karbon aktif jumlah Cr(VI) optimum yang terserap adalah pada waktu kontak 60 menit dengan Cr(VI) yang terserap adalah 0,4786 mg/g dan persentase penyerapan 99,34%. Hal ini membuktikan bahwa aktivator mempengaruhi penyerapan. Waktu kontak antara Cr dengan karbon aktif memberikan hasil yang bervariasi bergantung pada asal arang aktif dan cara perlakuan peyiapannya. Sesuai dengan Iddou *and* Quali, (2008) adsorpsi berjalan cepat pada menit-menit pertama dan mencapai keseimbangan pada menit ke 30 dan menurut Tangjuank, (2009) dalam Wirawan, (2011), penyerapan optimum berada pada waktu 60 menit.

Penentuan kondisi optimum konsentrasi awal ion Cr(VI)

Setelah didapat pH optimum dan waktu kontak optimum, maka dilakukan variasi konsentrasi ion Cr(VI) antara 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L, dan 70 mg/L. Hasil pengujian pengaruh variasi konsentrasi logam Cr(VI) untuk sampel karbon aktif dan sampel tanpa aktivasi ditunjukkan pada Gambar 3.



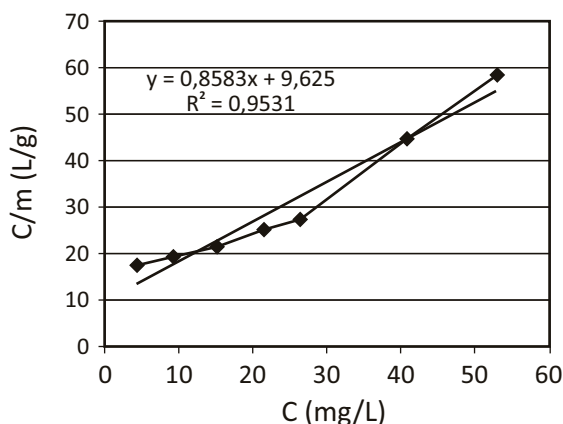
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi larutan Cr(VI) terhadap Serapan Karbon Tanpa Aktivasi dan Karbon Aktif (1g adsorben, 50 mL larutan Cr(VI) 10 - 60 mg/L)

Dari Gambar 3 terlihat bahwa konsentrasi mempengaruhi proses penyerapan logam Cr(VI). Terlihat pada kedua adsorben terjadi kenaikan yang cukup tajam hingga mencapai konsentrasi 50 mg/L, setelah itu menurun hingga konsentrasi 70 mg/L. Penyerapan optimum terjadi pada konsentrasi 50 mg/L dengan masing-masing daya serap 0,969 mg/g untuk karbon tanpa aktivasi dan 1,979 mg/g untuk karbon aktif. Terlihat juga bahwa aktivator mempengaruhi daya serap larutan ion Cr(VI).

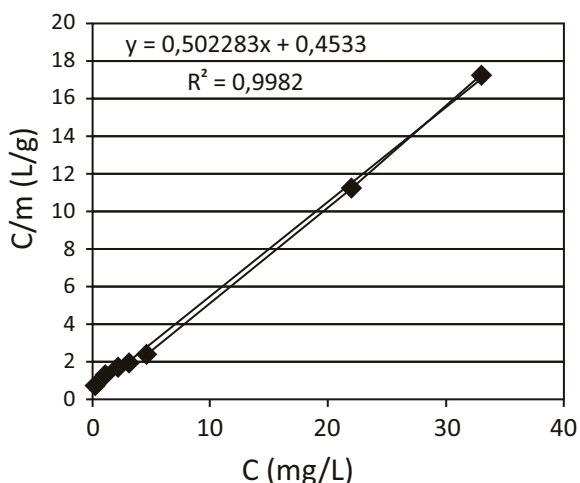
Pada Gambar 3 juga terlihat bahwa pada saat penyerapan telah mencapai kondisi optimum, peningkatan konsentrasi berikutnya tidak lagi meningkatkan kapasitas serapan karbon aktif. Hal ini terjadi karena sisi aktif pada permukaan karbon aktif telah jenuh oleh Cr(VI) dan telah mencapai kesetimbangan dalam sistem. Secara teoritis, jumlah zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben merupakan proses kesetimbangan, sebab laju peristiwa adsorpsi disertai dengan terjadinya desorpsi. Pada awal reaksi, peristiwa adsorpsi lebih dominan dibandingkan dengan peristiwa desorpsi, sehingga adsorpsi berlangsung cepat. Pada waktu tertentu peristiwa adsorpsi cenderung berlangsung lambat dan sebaliknya laju desorpsi cenderung meningkat, sehingga peningkatan kapasitas serapan adsorben relatif tidak terjadi lagi (Demirbas, 2004).

Penentuan Kapasitas Serapan Maksimum logam Cr(VI) oleh Adsorben

Hasil penelitian penentuan kapasitas serapan maksimum adsorben dari limbah lumpur yang telah dilakukan untuk penyerapan logam Cr(VI) dan dimodelkan dengan persamaan adsorpsi *isotherm Langmuir* yang dapat dilihat pada Gambar 4 untuk karbon tanpa aktivasi dan pada Gambar 5 untuk karbon aktif yang diaktivasi dengan H₃PO₄.



Gambar 4. *Isotherm Langmuir* untuk adsorpsi logam Cr(VI) oleh adsorben tanpa aktivasi



Gambar 5. *Isotherm Langmuir* untuk adsorpsi logam Cr(VI) oleh karbon aktif yang diaktivasi oleh H₃PO₄

Pengukuran kadar Cr(VI) yang terserap dilakukan dengan menggunakan

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA), dengan mengukur konsentrasi Cr(VI) sebelum dan sesudah dikontak dengan logam Cr(VI). Untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum logam Cr(VI) oleh karbon tanpa aktivasi dan karbon aktif dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan adsorpsi *isotherm Langmuir*. Apabila data yang diperoleh memenuhi persamaan *Langmuir*, maka plot C/a terhadap C akan menghasilkan garis lurus seperti pada Gambar 5.

Dari hasil penelitian didapatkan bahwa adsorpsi Cr(VI) oleh karbon aktif dan sampel tanpa aktivasi memenuhi persamaan adsorpsi *isotherm Langmuir* dengan koefisien korelasi (R²) mendekati 1, sehingga konstanta afinitas serapan (K) dan kapasitas serapan maksimum (a_m) dapat ditentukan dengan slope 1/a_m dan intersep 1/a_mK. Nilai K, dan a_m yang diperoleh untuk ion Cr(VI) pada karbon aktif berturut-turut adalah 1,11 dan 1,99 mg/g. Sedangkan untuk adsorben tanpa aktivasi nilai K, dan a_m yang diperoleh berturut-turut 0,08 dan 1,16 mg/g. Dari nilai K terbukti bahwa aktivator mempengaruhi penyerapan terhadap larutan Cr(VI).

Dari kedua hasil yang didapatkan terlihat bahwa grafik yang dihasilkan selalu naik mendatar. Hal ini berarti bahwa adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi monolayer, yang mana *Langmuir* menjabarkan bahwa pada situs aktif tersebut hanya dapat mengadsorpsi satu molekul. Ikatan antara adsorben dan zat yang teradsorpsi dapat terjadi secara fisik atau kimia. Ikatan tersebut harus cukup kuat untuk menjaga terjadinya perpindahan molekul yang telah teradsorpsi sepanjang permukaan adsorben Oscik, (1982) dalam Wirawan, (2011). Di sini ikatan yang terjadi yaitu adanya gaya *Van der Waals* dengan ikatan yang lemah.

Adsorpsi yang terjadi bisa secara fisika dan secara kimia. Dari Gambar 4 dan 5 juga terlihat bahwa adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi secara kimia. Adsorpsi kimia terjadi karena terbentuknya ikatan antara situs aktif dari adsorben dengan zat yang teradsorpsi. Ikatan yang terjadi membentuk lapisan adsorpsi tunggal pada permukaan adsorben (*monolayer adsorption*) (Wirawan, 2011).

KESIMPULAN

Dari penelitian adsorpsi ion Cr(VI) dengan adsorben yang dikembangkan dari limbah lumpur industri *crumb rubber* yang diaktivasi dengan H₃PO₄ didapatkan hasil karbon aktif dengan daya serap terhadap I₂ 482,6 mg/g dan kadar air 0,14 %, yang dapat memenuhi SNI 06-3730-1995, dan persen karbon terikat 24,925. Setelah diaktivasi dengan H₃PO₄, karbon aktif mempunyai daya serap yang lebih tinggi dibandingkan tanpa aktivasi. Kondisi optimum karbon tanpa aktivasi aktif didapatkan pada pH 2, waktu kontak 120 menit, dan pada konsentrasi 50 mg/L dengan kapasitas serapan maksimum 1,16 mg/g dan persen penyerapan 42,23%. Untuk karbon aktif didapat kondisi optimum pada pH 3, waktu kontak 60 menit, dan pada konsentrasi 50 mg/L dengan kapasitas serapan maksimum 1,99 mg/g dan persentase penyerapan 89,47%.

DAFTAR PUSTAKA

- Anfruns, A., Martin, M. J., & Montes-Morán, M. A. 2011. Removal of odourous VOCs using sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1022–1031.
- Aydin, Y. A., & Aksoy, N. D. 2009. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 188–194.
- Benaïssa, H., & Elouchdi, M. A. 2011. Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 69–78.
- Bhattacharya, A., Naiya, T., Mandal, S., & Das, S. 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 137. 529-541.
- Boualem, T., Debab, A., Martínez de Yuso, A., & Izquierdo, M. T. 2014. Activated carbons obtained from sewage sludge by chemical activation: Gas-phase environmental applications. *Journal of Environmental Management*, 140, 145–151.
- Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., Goranova M. 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation *Fuel Processing Technology* 87, 899–905.
- Demirbas, E. 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, Vol. 30, No. 4, : 533-539.
- Dubey, S. P., & Gopal, K. 2007. Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 465–470.
- Iddou, A., & Ouali, M. S. 2008. Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66(2), 240–245.
- Kurniati. 2008. Pemanfaatan cangkang kelapa sawit sebagai arang aktif. *Jurnal Penelitian Ilmu Teknik*, Vol.8, No.2, : 96-100.
- Hendra. 2006. Pembuatan arang aktif dari tempurung kelapa sawit dan serbuk kayu gergajian campuran. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. 24 (2): 117-132.
- Herdiansyah. 2004. Laju reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh asam humat menggunakan model multikomponen kontinyu. *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol.4, No.1, 12-25.
- Hunsom, M., & Autthanit, C. 2013. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 229, 334–343.

- Lemgang M., Syafii, W., & Pari, G. 2012. Sifat dan mutu arang aktif tempurung kemiri. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* Vol. 30 No. 2, : 100-113.
- Mawardi, Nazulis. Z. dan Kurniawati, D. 2014. Kajian proses biosorpsi timbal(II) oleh biomass alga *spirogyra subsalsa* melalui modifikasi gugus karboksil dan karbonil. *Bionatura-Jurnal Ilmu-ilmu Hayati dan Fisik*. Vol. 16, No. 2, : 114 – 118.
- Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J. 2011. Activated carbons from sewage sludge Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination* 277. 377–382.
- Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., Rodriguez, J. J. 2012. Adsorption of 4-chlorophenol by inexpensive sewage sludge-based adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design* 90 1807–1814.
- Pradhan, S. 2011. Production and characterization of activated carbon produced from a suitable industrial sludge. India : *Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela*.
- Salmariza. 2012. Pemanfaatan limbah lumpur proses activated sludge industri karet remah sebagai adsorben. *Jurnal Riset Industri* Vol. VI. No 2: 59-66.
- Smith, K. M., Fowler, G. D., Pullket, S., & Graham, N. J. D. 2009. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*. 43; 2569-2594.
- Wibowo, S. 2009. Karakteristik arang aktif tempurung biji nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn). *Jurnal Penelitian Hasil Hutan* Vol. 28 No. 1, 43-54.
- Wirawan, T. 2011. Adsorpsi Krom (Cr) oleh arang aktif termodifikasi dari tempurung jarak pagar (*Jatropha curcas* L. *Mulawarman Scientifie*, Vol. 10, No. 1, 1-10.
- Wu, J., Zhang, H., He, P. J., Yao, Q., & Shao, L. M. 2010. Cr(VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 697–703.
- Yang, C., Wang, J., Lei, M., Xie, G., Zeng, G., & Luo, S. 2010. Biosorption of zinc(II) from aqueous solution by dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 22(5), 675–680.
- Zaini, M. A. A., Zakaria, M., Mohd.-Setapar, S. H., & Che-Yunus, M. A. 2013. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1091–1098.