

PEMODELAN ADSORPSI LOGAM BERAT Cr DENGAN BIOMASSA RUMPUT LAUT PADA KOLOM UNGGUN TETAP

YC. Danarto* dan Enny Kriswiyanti Artati*

*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

Abstract: Sorption to non-living *Sargassum sp.* Algae is a promising technology for removal of dissolved heavy metal fraction in aqueous solution waste industry. The reasons to this fact were due to the availability this material in Indonesia and economic considerations. Many experiments has used this material to remove heavy metal solution but less of them was carried out in continuous processes which is usually done in industry. The objective of this work was to study the effect of pH solutions and flow rate upon adsorption of metal ions (Cr^{2+}) from aqueous solutions. Non-living algae biomass was used as adsorbents filled on fixed bed column. This experiment was done in a glass column of 2.5 cm diameter with 4 cm height of the packed bed of adsorbents. The heavy metal solution with specific concentration was introduced at the top of the column. Samples were drawn at the bottom of the column in several times and the remaining metal concentrations were measured with AAS. The results show that pH solutions have slightly effect to mass transfer coefficient (k_c) and axial diffusivity (D_z), otherwise the flowrate had significant effect to axial diffusivity (D_z). The effect of flow rate (U_z) upon mass transfer coefficient (k_c) and axial diffusivity (D_z) can be expressed in the following equation,

$$\frac{k_c d_p}{D_z} = 2807,36 \left(\frac{d_p U_z \rho_L}{\mu} \right)^{0.7836} \left(\frac{\mu}{\rho_L D_z} \right)^{1.6298}$$

with relative error 3.85 %

Keywords : adsorption, heavy metal, non-living algae biomass

PENDAHULUAN

Dengan semakin berkembangnya industri, seperti industri kertas, tekstil, penyamak kulit dan sebagainya, semakin banyak pula logam berat yang dibuang sebagai limbah. Logam yang dimaksud adalah timbal (Pb), kromium (Cr), tembaga (Cu), kadmium (Cd), nikel (Ni), dan seng (Zn). Limbah ini akan menyebabkan pencemaran serius terhadap lingkungan jika kandungan logam berat yang terdapat di dalamnya melebihi ambang batas dan akan menyebabkan penyakit serius bagi manusia apabila terakumulasi di dalam tubuh. Beberapa metode kimia maupun biologis telah dicoba untuk mengambil logam berat yang terdapat di dalam limbah, diantaranya adsorpsi, pertukaran ion, pemisahan dengan membran. Proses adsorpsi lebih banyak dipakai dalam industri karena lebih ekonomis.

Kebanyakan adsorben yang digunakan dalam proses adsorpsi

adalah alumina, karbon aktif, silica gel, dan zeolit. Adsorben tersebut mempunyai kemampuan adsorpsi yang baik tetapi tidak ekonomis. Dewasa ini sedang digalakkan penelitian mengenai penggunaan adsorben alternatif yang berasal dari alam, dimana selain memiliki kemampuan adsorpsi yang baik juga ekonomis. Chandrasekhar et al (2002) menggunakan buah *Garcinia Cambogia* sebagai adsorben untuk mengambil logam Cr. Penggunaan adsorben karbon aktif alternatif juga sudah diteliti seperti Krishnan and Anirudhan (2002) dan Juang et al (2002) menggunakan adsorben karbon aktif yang berasal dari ampas pabrik gula (bagasse) sedang Galiatsatsou et al (2002) meneliti pengambilan logam Zn dengan adsorben karbon aktif dari *olive pulp*.

Salah satu adsorben alternatif yang menjanjikan adalah alga (rumput laut) karena disamping tersedia luas di hampir setiap tempat juga harganya

yang relatif murah. Penelitian-penelitian mengenai biosorpsi sudah banyak dilakukan. Jalali, et.al (2002) menyelidiki beberapa jenis rumput laut untuk mengambil logam Pb dan menunjukkan hasil yang menjanjikan. Adhiya, et.al (2002) menggunakan biomassa *Chlamydomonas reinhardtii* untuk mengikat logam Cd dalam larutan sedang Aldor et.al (1995) meneliti mengenai proses desorpsi logam Cd dengan adsorben *Sargassum sp.*

Kebanyakan penelitian-penelitian di atas hanya mempelajari kesetimbangan dan kinetika adsorpsi pada proses batch sehingga data-data yang diperoleh kadang kala tidak dapat diterapkan dalam industri yang menggunakan proses kontinyu. Walaupun digunakan proses kontinyu, penelitian di atas juga mengabaikan transfer massa logam berat dalam cairan ke adsorben, padahal menurut Volensky (2000) dan Varadarajan et al (1999) transfer massa logam berat dalam cairan ke adsorben sangat mempengaruhi kecepatan adsorpsi secara keseluruhan.

Pencemaran limbah logam berat perlu diatasi, salah satu caranya dengan adsorpsi. Kebanyakan penelitian proses adsorpsi logam berat menggunakan proses batch dan walaupun digunakan proses kontinyu, penelitian tersebut mengabaikan transfer massa logam berat dalam cairan ke adsorben.

Penelitian ini akan menggunakan biomassa rumput laut *Sargassum sp.* pada kolom unggun tetap untuk menjerap logam berat secara kontinyu. Disini transfer massa akan mempengaruhi kecepatan adsorpsi secara keseluruhan.

DASAR TEORI

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah adsorben. Menurut Do (1998) adsorben yang baik harus memiliki sifat sebagai berikut :

1. Adsorben harus memiliki luas permukaan efektif yang besar
2. Adsorben harus memiliki sejumlah besar jaringan pori-pori sebagai

jalan bagi molekul menuju ke dalam adsorben

Rumput laut dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki afinitas yang besar terhadap kation logam. Hal ini disebabkan karena sebagian besar permukaan rumput laut bermuatan negatif. (Chmielewska and Medved, 2001)

Proses adsorpsi terjadi pada permukaan pori-pori dalam adsorben, sehingga untuk bisa teradsorpsi, logam dalam cairan mengalami proses-proses seri sebagai berikut :

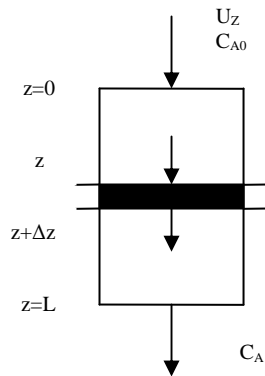
1. Perpindahan massa logam dari cairan ke permukaan adsorben
2. Difusi dari permukaan adsorben ke dalam adsorben melalui pori
3. Perpindahan massa logam dari cairan dalam pori ke dinding pori adsorben
4. Adsorpsi logam pada dinding pori adsorben

Perpindahan massa logam dari cairan dalam pori ke dinding pori adsorben umumnya berlangsung sangat cepat sehingga proses ini tidak mengontrol kecepatan adsorpsi secara keseluruhan. (Sediawan dan Prasetya, 1997)

Asumsi-asumsi yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. Aliran dianggap plug flow
2. Serbuk adsorben dianggap berbentuk butiran dengan ukuran, porositas, dan densitas yang seragam
3. Ukuran butir sangat kecil sehingga difusi dari permukaan butir ke dalam butir dapat diabaikan.
4. Tidak ada hambatan film antara cairan dengan butir-butir adsorben
5. Proses adsorpsi berjalan secara *irreversible*
6. Difusi aksial diabaikan

Proses adsorpsi pada kolom unggun tetap dapat dinyatakan dalam bagan sederhana seperti terlihat pada gambar 1.



Gambar 1. Bagan proses adsorpsi pada kolom unggun tetap

Neraca massa logam pada fasa cair dalam elemen volume setebal Δz

$$\varepsilon \frac{\partial C_m}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - U_z \frac{\partial C_m}{\partial z} - \frac{3k_c}{R_p} (C_m - C_m^*) \quad (1)$$

Neraca massa logam teradsorpsi dalam adsorben dalam elemen volume Δz

$$\rho_b \frac{\partial q_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_b D_q \frac{\partial q_p}{\partial r} + r^2 \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (2)$$

karena ukuran butir sangat kecil maka difusi dari permukaan butir ke dalam butir diabaikan sehingga konsentrasi C_p di dalam butir seragam. Persamaan (2) akan berubah menjadi

$$\rho_b \frac{\partial q_p}{\partial t} = \frac{3k_c}{R_p} (C_m - C_m^*) \quad (3)$$

Konsentrasi logam yang terjerap dalam adsorben berada dalam kesetimbangan dengan konsentrasi logam dalam cairan di pori-pori adsorben. Hubungan q_p dengan C_m dapat dinyatakan dengan persamaan yang analog dengan persamaan Henry,

$$C_m = H \cdot q_p \quad (4)$$

Kondisi awal dan kondisi batas untuk persamaan-persamaan di atas adalah:

$$\begin{aligned} t = 0, C_m &= 0 & (0 < z \leq L) \\ z = 0, C_m &= C_{m0} & (t > 0) \\ t = 0, q_p &= 0 & (0 \leq z \leq L) \\ z = 0, q_p &= 0, & (t > 0) \end{aligned}$$

Persamaan (1), (3), dan (4) merupakan persamaan differensial parsial simultan terhadap C_m dan q_p . Persamaan-persamaan tersebut

diselesaikan dengan metode *finite difference*.

Koefisien transfer massa k_c dan koefisien difusi aksial (D_z) dapat diperoleh dengan membandingkan data-data hasil simulasi dengan data-data eksperimen, dengan minimasi jumlah kuadrat kesalahan (SSE) sebagai *objective function* menggunakan metode Hooke-Jeeves:

$$SSE = \sum_{i=1}^N (C_m^{model} - C_m^{eksperimen})^2 \quad (5)$$

Untuk mengetahui hubungan laju alir fluida dengan koefisien transfer massa film, k_c , dan difusi aksial D_z , dapat dilakukan analisis dimensi. Hubungan laju alir fluida dengan k_c dan D_z dapat dinyatakan sebagai kelompok tak berdimensi

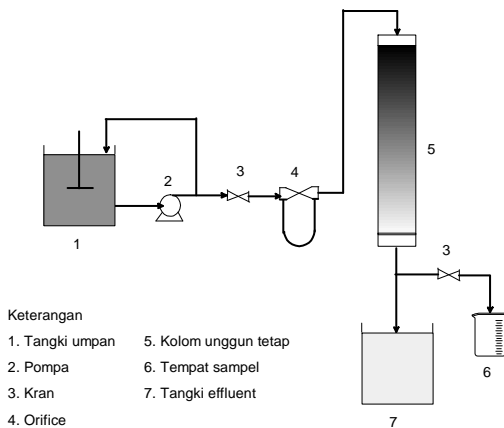
$$\frac{k_c d_p}{D_l} = a \left(\frac{d_p U_s \rho_L}{\mu} \right)^b \left(\frac{\mu}{\rho_L D_l} \right)^c \quad (6)$$

METODOLOGI PENELITIAN

Logam berat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Cr^{2+} . Larutan induk Cr^{2+} dibuat dengan melarutkan CrO ke dalam aquadest hingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 50 mg/L. Selama percobaan, larutan induk diencerkan sampai konsentrasi yang diinginkan (sekitar 5 ppm)

Sargassum sp. yang akan dipakai dalam penelitian dicuci untuk menghilangkan kotoran, kemudian dikeringkan dalam oven. Selanjutnya dilakukan proses pencucian dengan menggunakan larutan 0,1N HCl untuk mengganti ion-ion yang ada dalam rumput laut dengan proton. Setelah itu dilakukan proses pencucian dengan air dan dikeringkan dalam oven pada suhu sekitar 60 °C selama 24 jam.

Rangkaian peralatan adsorpsi logam berat Cr^{2+} dengan adsorben biomassa rumput laut dapat dilihat pada gambar 2. Kolom unggun tetap dibuat dari bahan fleksiglass dengan diameter dalam 2,5 cm dan panjang kolom 20 cm



Gambar 2. Rangkaian alat adsorpsi pada kolom unggun tetap

Adsorpsi logam berat diteliti dengan cara melewatkan larutan yang mengandung logam Cr^{2+} pada kolom unggun tetap yang telah berisi adsorben. Larutan umpan disiapkan dalam tangki gelas 20 L yang dilengkapi dengan pengaduk untuk mencegah pengendapan logam. Larutan umpan dipompakan ke dalam kolom adsorben dengan laju alir yang diinginkan. Effluen adsorben diambil dan dianalisa tiap selang waktu tertentu untuk mengetahui konsentrasi Cr^{2+} dengan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS). Peubah-peubah yang digunakan dalam penelitian ini adalah laju umpan dan pH larutan logam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

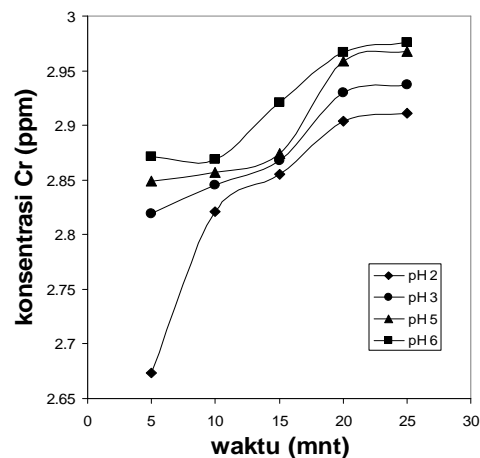
Hasil penelitian adsorpsi logam Cr^{2+} dengan menggunakan adsorben biomassa rumput laut pada berbagai variasi pH larutan logam dan waktu adsorpsi dapat dilihat pada tabel I dan gambar 3.

Dari gambar 3 dapat dilihat bahwa makin lama waktu adsorpsi pada kolom unggun tetap maka konsentrasi logam Cr^{2+} yang keluar dari kolom semakin besar, hal ini disebabkan semakin banyaknya logam Cr^{2+} yang terjerap di dalam adsorben sehingga daya adsorpsinya semakin lama semakin berkurang.

Tabel I. Konsentrasi logam Cr^{2+} pada berbagai pH larutan dan waktu adsorpsi pada laju alir umpan 0,04815 cm/s

pH larutan 2		pH larutan 3	
Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)	Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)
5	2,673	5	2,819
10	2,821	10	2,845
15	2,855	15	2,868
20	2,904	20	2,930
25	2,911	25	2,937

pH larutan 5		pH larutan 6	
Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)	Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)
5	2,849	5	2,871
10	2,857	10	2,869
15	2,874	15	2,921
20	2,959	20	2,967
25	2,968	25	2,976



Gambar 3. Grafik hubungan konsentrasi Cr versus waktu pada $U_z = 0,04815$ cm/s

Gambar 3 juga memperlihatkan bahwa untuk waktu adsorpsi yang sama, semakin kecil pH larutan maka konsentrasi logam Cr^{2+} yang keluar dari kolom semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin rendah pH larutan umpan maka konsentrasi ion H^+ pada larutan semakin besar sehingga terjadi kompetisi antara ion Cr^{2+} dengan ion H^+ yang menyebabkan koefisien transfer massa Cr^{2+} menjadi semakin kecil.

Hubungan pH larutan logam berat dengan k_c dan D_z dapat dilihat pada tabel II.

Tabel II. Hubungan pH larutan dengan k_c dan D_z pada $U_z = 0,04815$ cm/s

pH	k_c (cm/s)	D_z (cm/s ²)
2	5,163086	2,314453
3	5,211134	2,275391
5	5,208693	2,255859
6	5,209767	2,246094

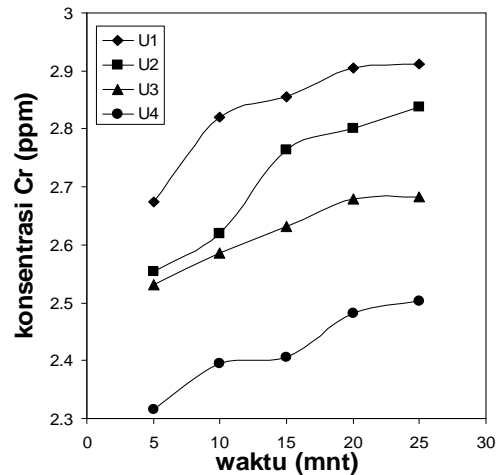
Berdasarkan tabel II di atas dapat dilihat bahwa pH larutan umpan berbanding lurus dengan koefisien transfer massa (k_c), dan berbanding terbalik dengan koefisien difusi aksial (D_z).

Hasil penelitian adsorpsi logam Cr^{2+} dengan menggunakan adsorben biomassa rumput laut pada berbagai variasi laju alir umpan dan waktu adsorpsi dapat dilihat pada tabel III dan gambar 4.

Tabel I. Konsentrasi logam Cr^{2+} pada berbagai laju alir umpan U_z dan waktu adsorpsi pada pH larutan 2

$U_z = 0,08657$ cm/s		$U_z = 0,07355$ cm/s	
Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)	Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)
5	2,315	5	2,531
10	2,395	10	2,586
15	2,405	15	2,631
20	2,481	20	2,679
25	2,503	25	2,682

$U_z = 0,06088$ cm/s		$U_z = 0,04815$ cm/s	
Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)	Wkt (mnt)	Konsentrasi Cr^{2+} (ppm)
5	2,554	5	2,673
10	2,619	10	2,821
15	2,763	15	2,855
20	2,800	20	2,904
25	2,837	25	2,911



Gambar 4. Grafik hubungan konsentrasi Cr versus waktu pada pH 2 ($U_1=0,04815$ cm/s; $U_2=0,06088$ cm/s; $U_3=0,07355$ cm/s; $U_4=0,08657$ cm/s)

Dari gambar 4 dapat dilihat bahwa semakin tinggi laju alir umpan, konsentrasi ion Cr^{2+} dalam larutan semakin kecil. Ini berarti ion Cr^{2+} yang terjerap dalam adsorben semakin besar.

Pada gambar 4 terlihat kecenderungan yang sama untuk pengaruh waktu adsorpsi terhadap konsentrasi logam Cr^{2+} yang keluar dari kolom.

Hubungan laju alir umpan (U_z) dengan k_c dan D_z dapat dilihat pada tabel IV.

Tabel IV. Hubungan laju alir umpan (U_z) dengan k_c dan D_z pada pH 2

U_z (cm/s)	k_c (cm/s)	D_z (cm/s ²)
0,08657	5,05	5
0,07355	5,237813	3,867188
0,06088	5,207501	3,085938
0,04815	5,163086	2,314453

Berdasarkan tabel IV di atas dapat dilihat bahwa koefisien transfer massa (k_c) berbanding lurus dengan laju alir umpan (U_z). Hal ini menunjukkan bahwa semakin besar laju alir umpan yang masuk ke dalam kolom maka logam yang terserap ke dalam rumput laut adalah semakin besar. Menurut Mc. Cabe dkk. laju alir yang semakin besar akan memberikan gaya

dorong yang besar sehingga perpindahan massa berlangsung dengan cepat. Sedangkan difusivitas (D_z) berbanding lurus dengan laju alir umpan (U_z).

Dari table II dan IV dapat dilihat bahwa nilai k_c relatif tidak dipengaruhi oleh pH larutan dan laju alir umpan U_z . Sedangkan nilai difusi aksial D_z sangat dipengaruhi oleh laju alir umpan U_z .

Hubungan laju alir umpan (U_z) dengan k_c dan D_z dapat dinyatakan dengan persamaan bilangan tak berdimensi sebagai berikut,

$$\frac{k_c d_p}{D_z} = 2807,36 \left(\frac{d_p U_z \rho_L}{\mu} \right)^{0,7836} \left(\frac{\mu}{\rho_L D_z} \right)^{1,6298} \quad (7).$$

dengan kesalahan rata-rata 3,85 %

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat diambil kesimpulan bahwa nilai k_c relatif tidak dipengaruhi oleh pH larutan dan laju alir umpan U_z . Sedangkan nilai difusi aksial D_z sangat dipengaruhi oleh laju alir umpan U_z

Sedangkan pengaruh diameter adsorben (d_p) dan kecepatan alir umpan (U_z) terhadap nilai koefisien transfer massa (k_c) dan koefisien difusi aksial (D_z) dapat dinyatakan dengan persamaan berikut,

$$\frac{k_c d_p}{D_z} = 2807,36 \left(\frac{d_p U_z \rho_L}{\mu} \right)^{0,7836} \left(\frac{\mu}{\rho_L D_z} \right)^{1,6298}$$

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Gustap Rahyudi dan Wawan Ardi S atas bantuannya dalam penelitian ini.

DAFTAR LAMBANG

C_m	konsentrasi Cr^{2+} pada fase liquid, mg/L
C_{mo}	konsentrasi Cr^{2+} umpan pada kolom adsorber, mg/L
C_m^*	konsentrasi Cr^{2+} pada fase liquid di lapisan film, mg/L
C_p	konsentrasi Cr^{2+} pada fase liquid di dalam pori-pori adsorben, mg/L
D_p	koefisien difusi Cr^{2+} pada permukaan adsorben, cm/detik ²

D_q	koefisien difusi Cr^{2+} pada pori-pori adsorben, cm/detik ²
D_z	koefisien difusi aksial, cm/detik ²
d_p	diameter adsorber, cm
H	konstanta adsorpsi menurut kesetimbangan Henry, (mg/L)/(mg/g)
k_c	koefisien transfer massa logam ke permukaan adsorben, cm/detik
L	tinggi tumpukan, cm
q_p	jumlah Cr^{2+} terjerap di dalam adsorben, mg/g
R_p	jari-jari adsorben
t	waktu, detik
U_z	kecepatan superfisial fluida, cm/detik
z	jarak arah aksial dari pemasukan, cm
ε	porositas tumpukan kolom
ε_p	porositas partikel adsorben
ρ_l	densitas cairan, g/L
ρ_p	densitas adsorben, g/L
μ	viskositas fluida, g/cm s

DAFTAR PUSTAKA

- Adhiya, J., Chai, X., Sayre, R.T., and Traina, S.J., 2002, "Binding of Aqueous Cadmium by the Lyophilized Biomass of *Chlamydomonas reinhardtii*", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **210**, 1-11
- Aldor, I., Fourest, E., and Volesky, B., 1992, "Desorption of Cadmium from Algal Biosorbent", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 516-522
- Chandrasekhar, K., Chary, N.S., Kamala, C.T., Supriya, K.R., and Rao, T.R., 2002, "Application of *Garcinia cambogia*, A Plant Biomass for Chromium Removal and Speciation Studies", *The International Journal of Environmental Studies*, **5**, 1-9
- Chmielewska, E., and Medved, J., 2001, "Bioaccumulation of Heavy Metals by Green Algae *Cladophora glomerata* in a Refinery Sewage Lagoon", *Croatia Chemica Acta*, **74**, 135-145

- Galiatsatou, P., Metaxas, M., and Rigopoulou, V.K., 2002, "Adsorption of Zinc by Activated Carbon Prepared from Solvent Extracted Olive Pulp", *Journal of Hazardous Materials*, **B91**, 187-203
- Jalali, R., Ghafourian, H., Davarpanah, S.J., and Sepehr, S., 2002, "Removal and Recovery of Lead Using Nonliving Biomass of Marine Algae", *Journal of Hazardous Material*, **B92**, 253-262
- Juang, R.S., Wu, F.C., and Tseng, R.L., 2002, "Characterization and Use of Activated Carbon from Bagasse for Liquid-phase Adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **201**, 191-199
- Krishnan, K.A. and Anirudhan, T.S., 2002, "Removal of Mercury(II) from Aqueous Solutions and Chlor-alkali Industry Effluent by Steam Activated and Sulphurised Activated Carbon Prepared from Bagasse Pith: Kinetics and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, **B92**, 161-183
- McCabe, W., Smith, J., Harriot, P., 1993, "Unit Operation of Chemical Engineering", 5th ed, McGraw-Hill, Inc., New York
- Ravindran, V., Stevens, M.R., Badriyha, B.N., and Pirbazari, M., 1999, "Modelling the Sorption of Toxic Metals on Chelant-Impregnated Adsorbent", *AIChE Journal*, **45**, 1135-1146
- Sediawan, W.B. dan Prasetya, A., 1997, "Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia dengan Pemrograman Bahasa Basic dan Fortran", Andi, Yogyakarta
- Volesky, B., 2000, "Biosorption: Application Aspects-Process Simulation Tools", Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal