

KOEFESIEN TRANSFER MASSA VOLUMETRIS ADSORPSI CADMIUM (Cd) DARI LIMBAH CAIR DENGAN MENGGUNAKAN CHITIN SECARA BATCH

Nunik Sri Wahjuni* dan Mujtahid Kaavessina*

*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia FT-UNS

Abstract : Based on PT. Bina karya report for production unit IV Pertamina Cilacap that Cadmium metal in wastewater is still about the concentration limit. One of the treatments of wastewater is an adsorption method, and many adsorbents can be used. The aim of this research was to know volumetric mass transfer coefficient (K_{ca}) on Cadmium metal adsorption in Batch system with chitin as adsorbent. Chitin was got from shrimp skin with reducing protein and mineral. In this research 5-gram of chitin were mixed with 450-ml wastewater. Every periods of time the liquid was analyzed using AAS and results of the Cadmium concentrations based on the research's results. The variable, which was observed in this research, was temperature that were 30°C, 40 °C, and 50°C. The results of the research were $1,1317 \cdot 10^{-2} \text{ minute}^{-1}$, $1,1451 \cdot 10^{-2} \text{ minute}^{-1}$, $1,6926 \cdot 10^{-2} \text{ minute}^{-1}$.

Keywords : mass transfer coefficient, adsorption, cadmium

PENDAHULUAN

Laporan PT. Bina Karya cabang Semarang untuk Unit Produksi IV Cilacap menyebutkan bahwa kadar Cadmium dalam air permukaan sungai Donan Cilacap melampaui baku mutu yang dipersyaratkan. Limbah dengan kandungan Cadmium diklasifikasikan sebagai limbah B3 karena bersifat karsinogenik, mutagenik dan terbiodegradasi. (PT. Bina Karya, 2000).

Salah satu cara untuk mengurangi kadar Cadmium dalam air adalah dengan penjerapan. Banyak bahan yang digunakan sebagai penjerap ion. Supaya dapat digunakan secara komersial, penjerap harus mempunyai karakter antara lain efisiensi penjerapan yang tinggi, berumur panjang serta mempunyai selektivitas yang tinggi (Hardjono, 1990).

Chitin merupakan polimer golongan polisakarida yang tersusun atas monomer β -(1-4)-2-asetamida-2-deoksi-D-glukosa. Chitin ini potensial digunakan sebagai penjerap ion logam berat dalam pengolahan limbah. Chitin dapat diperoleh dari cangkang limbah udang, yang harganya relatif murah, dengan cara deproteinisasi dan demineralisasi. Limbah udang ini belum banyak dimanfaatkan dan hanya sebatas sebagai bahan pembuatan trasi ataupun pakan ikan, yang belum sebanding dengan jumlah limbah udang yang dihasilkan (Poernomo, 1993).

DASAR TEORI

Peristiwa adsorpsi merupakan suatu fenomena permukaan dimana terjadi akumulasi suatu spesies pada batas muka padatan-fluida. Adsorpsi dapat terjadi karena gaya tarik menarik secara elektrostatis saja. Penyebab lain adalah gaya tarik menarik yang diperbesar dengan ikatan koordinasi hidrogen atau ikatan van der Waals. Jika adsorbat dan permukaan adsorben berikatan hanya dengan gaya van der Waals, maka yang dibicarakan adalah adsorpsi fisis atau van der Waals. Molekul yang teradsorpsi terikat secara lemah dipermukaan dan panas adsorpsinya rendah (Treyball, 1981).

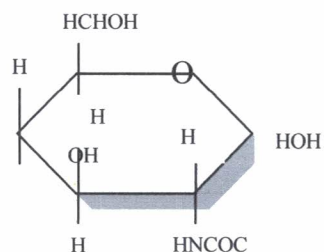
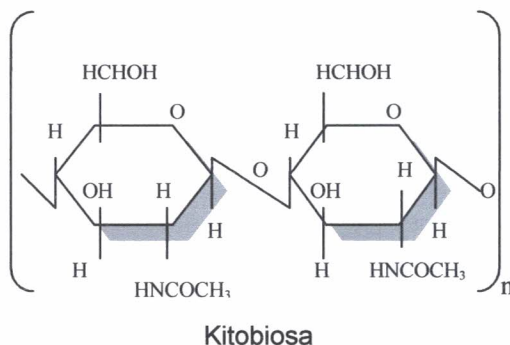
Jika molekul yang teradsorpsi bereaksi secara kimiawi dengan permukaan, maka fenomena yang terjadi disebut *Chemisorption*. Karena adanya ikatan kimia yang terputus dan terbentuk selama proses, maka panas adsorpsinya mempunyai nilai yang hampir sama dengan panas reaksi kimia (Treyball, 1981).

Pencemaran air dapat dibagi menjadi beberapa klasifikasi, salah satunya adalah *trace element*, yang berarti terdapat dalam jumlah sedikit sekali di dalam air. Beberapa logam berat seperti timbal merupakan bahan pencemar yang paling berbahaya. Logam seperti Cadmium mempunyai afinitas yang tinggi terhadap belerang dengan menyaring ikatan belerang di dalam

enzim. Gugus asam karboksilat dan amin pada protein juga berikatan dengan logam berat. Kadmium, tembaga, timbal, dan merkuri menyebabkan anemia, kerusakan pada ginjal dan sistem syaraf yang dapat menyebabkan penurunan mental pada anak (Manahan,1990).

Cadmium terdapat di air dalam bentuk oksida II. Limbah Cadmium bersifat karsinogenik, mutagenik dan tak terbiodegradasi. (PT.Bina Karya,2000).

Chitin secara kimiawi adalah suatu polimer golongan polisakarida yang tersusun atas monomer β -(1-4)-asetamida-2-deoksi-D-glukosa, yang dapat dipertimbangkan sebagai suatu senyawa turunan selulosa, dengan gugus hidroksil pada atom C-2 digantikan oleh gugus asetamida. Monomer dari chitin ini adalah disakarida dari *N*-asetil-D-glukosamin yang disebut *kitobiosa*. Rumus bangun dari kitobiosa dan monosakaridanya yang berupa *N*-asetil-D-glukosamin adalah (Suhardi,1992).



Gambar 1. Kitobiosa dan *N*-asetil-D-glukosamin

Uji keberadaan chitin dapat dilakukan dengan cara penambahan kalium iodida (KI) 1N yang dapat mengubah warna chitin menjadi coklat,

kemudian dengan penambahan asam sulfat (H_2SO_4) 1N warna tersebut menjadi merah ungu (Purnomo, 1993).

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

- Perpindahan massa Cadmium dari cairan ke permukaan butir melalui lapisan film tipis.
- Difusi dari permukaan butir ke dalam butir melalui pori.
- Perpindahan massa dari cairan dalam pori ke dinding pori.
- Adsorpsi pada dinding pori.

Perpindahan massa pada proses c dan d berlangsung sangat cepat, sehingga tidak mengontrol proses adsorpsi. Pada penelitian ini butir-butir chitin yang digunakan sangat kecil (serbuk) sehingga difusi dari permukaan ke dalam butir (proses b) berlangsung relatif sangat cepat sehingga tidak mengontrol. Akibatnya yang mengontrol adalah perpindahan massa Cadmium dari cairan ke permukaan butir melalui lapisan film tipis.

Kecepatan perpindahan massa tersebut dapat ditulis dengan persamaan :

$$N_A = k_c \cdot a \cdot (C_{Cd} - C_{Cd}^*) \quad (1)$$

dengan

C_{Cd} = konsentrasi Cd dalam cairan, mg/cm^3

C_{Cd}^* = konsentrasi Cd dalam cairan yang setimbang dengan permukaan butir adsorben, mg/cm^3

N_A = kecepatan perpindahan massa volumetris, $mg/cm^3 \cdot menit$

$K_c \cdot a$ = koefisien perpindahan massa volumetris, 1/menit

Hubungan kesetimbangan lokal pada setiap tempat terjadinya adsorpsi dapat didekati dengan persamaan yang mirip hukum Henry.

$$C_{Cd}^* = H \cdot X_{Cd} \quad (2)$$

dengan

$X_{Cd} = mg \text{ Cd teradsorpsi} / g \text{ adsorben}$

Neraca massa Cadmium dalam fase cair adalah sebagai berikut :

$$R_{\text{Input}} - R_{\text{output}} = R_{\text{accumulatin}}$$

$$0 - N_{Cd} \cdot V = \frac{d(C_{Cd} \cdot V)}{dt}$$

(3)

Dalam penelitian ini volume larutan dianggap tetap, sehingga persamaan (3) menjadi :

$$N_{Cd} = - \frac{d(C_{Cd})}{dt}$$

Jika persamaan (1) disubstitusikan ke persamaan (3) didapatkan persamaan :

$$k_c \cdot a \cdot (C_{Cd} - C_{Cd}^*) = - \frac{d(C_{Cd})}{dt}$$

(4)

Kemudian persamaan (2) disubstitusikan ke persamaan (4) didapatkan :

$$-k_c \cdot a \cdot dt = \frac{d(C_{Cd})}{(C_{Cd} - H \cdot X_{Cd})}$$

(5)

Hubungan antara konsentrasi Cadmium dalam chitin dengan konsentrasi Cadmium dalam larutan *bulk*, diperoleh dengan menuliskan neraca massa total Cadmium di dalam sistem :

massa awal Cadmium di chitin +
massa awal Cadmium di larutan
bulk = massa akhir Cadmium di
chitin + massa akhir Cadmium di
larutan *bulk*

$$W \cdot X_{Cd,0} + V \cdot C_{Cd,0} = W \cdot X_{Cd} + V \cdot C_{Cd}$$

(6)

Pada kondisi awal chitin sebagai adsorben tidak mengandung Cadmium sehingga diperoleh persamaan (7) :

$$V (C_{Cd,0} - C_{Cd}) = W X_{Cd}$$

(7)

Jika persamaan (7) dimasukkan ke persamaan (5) didapatkan persamaan :

$$-k_c \cdot a \cdot dt = \frac{d(C_{Cd})}{(C_{Cd} - H \cdot \frac{V}{W} (C_{Cd,0} - C_{Cd}))}$$

(8)

Persamaan diselesaikan dengan kondisi batas :

1. Pada saat $t = 0$, maka $C_{Cd} = C_{Cd,0}$
2. Pada saat $t = t$, maka $C_{Cd} = C_{Cd}$

Sehingga persamaan (8) dapat diselesaikan dengan memasukkan kondisi batasnya, sehingga diperoleh hubungan antara C_{Cd} dengan waktu adsorpsi :

$$C_{Cd} = \frac{C_{Cd,0} (\exp(K_c \cdot a \cdot t \cdot (1 + V \cdot H / W)) + V \cdot H / W)}{1 + V \cdot H / W}$$

(9)

Nilai konstanta kesetimbangan diperoleh langsung, yaitu dengan melakukan proses adsorpsi dalam jangka waktu yang relatif lama sampai konsentrasi Cadmium dalam larutan tetap. Nilai koefisien transfer massa volumetris tidak diukur langsung, melainkan diperoleh dari *curve fitting* antara data percobaan dengan hasil simulasi model.

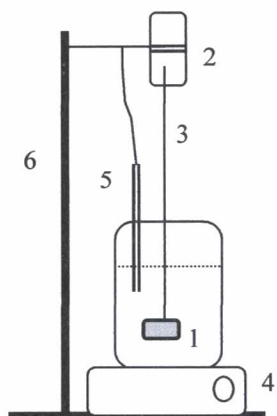
METODE PENELITIAN

A. Bahan Baku

1. Chitin diperoleh dengan proses deproteinisasi dan demineralisasi limbah udang yang berupa cangkang.
2. Cadmium nitrat dengan kadar p.a sebagai sumber Cadmium diperoleh dari Laboratorium Kimia Pusat UNS.

B. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini berupa tangki yang dilengkapi dengan pengaduk



Gambar 2. Rangkaian Alat Penelitian
Keterangan Gambar :

1. Tangki
2. Motor
3. Pengaduk
4. Pemanas
5. Termometer
6. Statif

C. Jalan Penelitian

Langkah pertama dalam penelitian ini adalah pembuatan chitin dari limbah udang. Limbah udang yang berupa cangkang udang dibersihkan dengan air dan dikeringkan dibawah sinar matahari selama 9 jam atau dalam oven pada suhu 80° C selama 5 jam. Kemudian dilakukan proses deproteinisasi limbah udang sebanyak 125 gram ke dalam 500 mL larutan NaOH 1 N selama waktu proses 4 jam. Proses deproteinisasi ini mampu menurunkan kadar protein dalam limbah dari sekitar 38% menjadi 15% (Suhardi,1992).

Chitin kasar hasil deproteinisasi cangkang udang dicuci dengan air dan dikeringkan dibawah sinar matahari selama 9 jam atau dalam oven pada suhu 80°C selama 5 jam. Kemudian sebanyak 125 gram chitin kasar dilakukan proses demineralisasi ke dalam 500 mL larutan HCl 1 N selama waktu proses 4 jam. Proses ini mampu menurunkan kadar abu dalam chitin dari 54 % menjadi 1% (Suhardi,1992).

Chitin yang telah diperoleh dilakukan penggilingan dengan menggunakan *blender* dan pengayakan menggunakan *screening* untuk memperoleh variasi ukuran yang tertentu. Selanjutnya dilakukan uji keberadaan

chitin dengan pengamatan pada penambahan Kalium Iodida (KI) dan Asam Sulfat (H₂SO₄).

Setelah chitin diperoleh dari limbah udang, kemudian melakukan penjerapan Cadmium menggunakan chitin tersebut. Larutan dengan konsentrasi cadmium tertentu sebanyak 500 ml dimasukkan ke dalam tangki. Diukur pH larutannya. Sejumlah 10 gram chitin dengan ukuran tertentu dimasukkan ke dalamnya. Dilakukan pengadukan dengan kecepatan 200 rpm. Suhu diset pada suhu 40°C. Setiap interval 10 menit, diambil cuplikan sebanyak 5 ml. Cuplikan kemudian disaring untuk memisahkan antara larutan dan chitin. Proses diulangi pada berbagai pH dan suhu yang berbeda dengan menggunakan chitin yang baru (belum digunakan pada proses penjerapan).

Proses selanjutnya, sejumlah 5 ml cairan diambil untuk dianalisis kandungan logam beratnya dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum dilakukan percobaan mengenai pengaruh diameter dan konsentrasi ion logam, terlebih dahulu dilakukan pengujian keberadaan chitin. Chitin sebanyak 5 gram yang diperoleh dari proses deproteinisasi dan demineralisasi cangkang udang ditambahkan 10 mL KI 1N, proses ini menghasilkan perubahan warna chitin dari putih kekuningan menjadi coklat. Kemudian ditambahkan 10 mL H₂SO₄ 1N yang mengubah warna coklat menjadi merah keunguan. Berdasarkan hasil pengujian dapat disimpulkan bahwa proses deproteinisasi dan demineralisasi cangkang udang menghasilkan chitin (Purnomo,1993).

Diameter adsorben yang digunakan adalah lolos ayakan 20 mesh dan tertahan 40 mesh. Diameter ini dipilih atas dasar diameter optimum (Mursito,2000). Bila diameter terlalu besar maka luas transfer massanya relatif kecil dan bila diameternya terlalu kecil maka ketika proses penjerapan banyak adsorben yang mengapung.

Pengaruh Suhu terhadap koefisien transfer massa volumetris

Hasil penelitian dan perhitungan harga konsentrasi Cadmium pada suatu waktu dapat disajikan dalam bentuk grafik sebagai berikut :

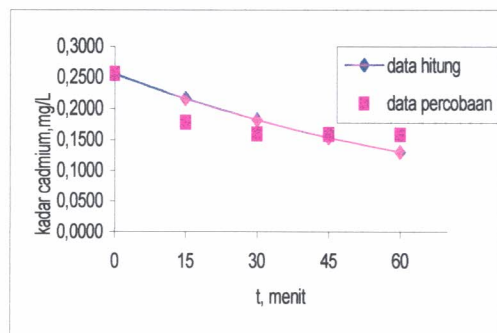
1. Pada suhu 30°C

Pada kontak antara chitin dan dengan larutan Cadmium yang relatif lama, konsentrasi Cadmium sebesar 0,1532 mg/L. Dari data tersebut diperoleh nilai konstanta kesetimbangan (H) sebesar 66,0416.

Hasil simulasi model dengan menggunakan nilai konstanta kesetimbangan tersebut dapat dilihat di tabel 1 dan gambar 3

Tabel 1. Hubungan antara kadar Cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

t	C data	C hitung	ralat, %
0	0.2563	0.2563	0.00
15	0.1780	0.2163	17.70
30	0.1597	0.1825	12.66
45	0.1589	0.1540	3.16
60	0.1578	0.1299	21.41



Gambar 3. Grafik hubungan antara kadar Cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

Dari hasil perhitungan diperoleh Kca sebesar $1,1317 \cdot 10^{-2}$ dengan ralat rerata sebesar 10,98 %

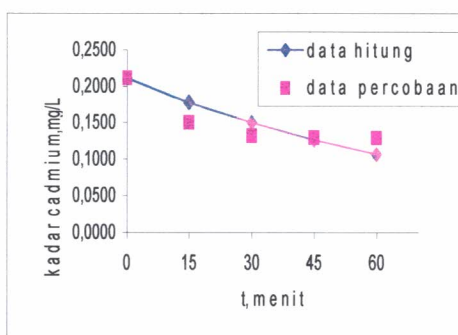
2. Pada suhu 40°C

Pada kontak antara chitin dan dengan larutan Cadmium yang relatif lama, konsentrasi Cadmium sebesar 0,1207 mg/L. dari data tersebut diperoleh nilai konstanta kesetimbangan (H) sebesar

59,2102. Hasil simulasi model dengan menggunakan nilai konstanta kesetimbangan tersebut dapat dilihat di tabel 2 dan gambar 4

Tabel 2. Hubungan antara kadar Cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

t	C data	C hitung	ralat, %
0	0.2113	0.2113	0.00
15	0.1501	0.1779	15.65
30	0.1314	0.1498	12.32
45	0.1291	0.1262	2.28
60	0.1284	0.1062	20.79



Gambar 4. Grafik hubungan antara kadar Cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

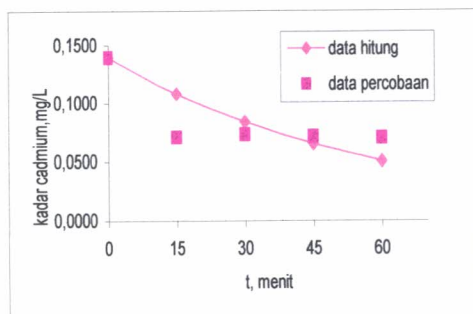
Dari hasil perhitungan diperoleh Kca sebesar $1,1451 \cdot 10^{-2}$ dengan ralat rerata sebesar 10,21%

3. Pada suhu 50°C

Pada kontak antara chitin dan dengan larutan Cadmium yang relatif lama, konsentrasi Cadmium sebesar 0,0688 mg/L. dari data tersebut diperoleh nilai konstanta kesetimbangan (H) sebesar 43,3113. Hasil simulasi model dengan menggunakan nilai konstanta kesetimbangan tersebut dapat dilihat di tabel 3 dan gambar 5

Tabel 3. Hubungan antara kadar cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

t	C data	C hitung	ralat, %
0	0.1394	0.1394	0.00
15	0.0707	0.1081	29.07
30	0.0730	0.0839	12.98
45	0.0714	0.0651	9.70
60	0.0703	0.0505	39.23



Gambar 5. Grafik hubungan antara kadar Cadmium dalam larutan dengan waktu adsorpsi

Dari hasil perhitungan diperoleh Kca sebesar $1,6926 \cdot 10^{-2}$ dengan ralat rerata sebesar 18,19%

Tabel 4 menunjukkan semakin besar suhu adsorpsi diperoleh koefisien transfer massa volumetris yang semakin besar. Meskipun demikian harus diperhatikan bahwa chitin akan rusak pada suhu yang terlalu tinggi (diatas 90°C) (Suhardi,1992). Dengan kesalahan rata-rata dalam penelitian 13,12%.

Tabel 4. Koefisien Transfer Massa Volumetris Variasi Suhu

(pH = 3, Rasio = 5 g chitin / 450ml, Kecepatan Pengaduk = 500 rpm)

No	Suhu, C	Kca, 1/menit
1	30	1,1317 E-2
2	40	1,1451 E-2
3	50	1,6926 E-2

PENUTUP Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :
Koefisien transfer massa volumetris dipengaruhi suhu, semakin tinggi suhu reaksi semakin besar pula koefisien transfer massa volumetris.

Saran

1. Penelitian ini masih perlu dikembangkan lebih jauh dengan menggunakan peubah-peubah yang lain
2. Perlu adanya penelitian tentang kadar chitin yang diperoleh dari proses deproteinisasi dan demineralisasi

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Nashikin dan Ary atas bantuannya dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR DAN ARTI LAMBANG

- Kc : Koefisien perpindahan massa, cm/menit
a : Luas tempat terjadinya transfer massa, cm^2/cm^3
Kca : Koefisien perpindahan massa volumetric, 1/menit
Ca : Konsentrasi Cadmium dalam larutan, mg/cm^3
 C_{Ao} : Konsentrasi awal Cadmium dalam larutan, mg/cm^3
 C_A^* : Konsentrasi Cadmium dalam larutan pada kesetimbangan, mg/cm^3
 X_A : Konsentrasi Cadmium dalam adsorben pada kesetimbangan, mg/g
H : Konstanta kesetimbangan, cm^3/g
 N_A : Kecepatan perpindahan massa volumetric, $\text{mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{menit}$
V : Volume larutan, cm^3
W : Massa karbon aktif,g

DAFTAR PUSTAKA

- Barrow, G.M., 1979, "Physical Chemistry", 4 ed, pp. 738-746, Mc Graw-Hill International Book Company, Tokyo
Manahan, S.E., 1990, " Environmental Chemistry ", 4 ed., pp. 17-18, 149, Lewis Publisher, Michigan
Mulyono,P.,1996,"Analisis dengan Instrumen dalam Teknik Kimia", Laboratorium ADIN Teknik Kimia UGM, Yogyakarta
Perry, R.H and Green, D., 1997, " Perry's Chemical Engineer's Handbook ", 6ed., McGraw-Hill Book Company,Inc.,Singapura

Purnomo, S., " Limbah Udang Potensial untuk Industri ", Artikel Teknologi Tepat Guna Surat Kabar Harian Jawa Pos, 22 April 1993, Surabaya
Suhardi, U., Santoso dan Sudarmanto, 1992, " Limbah Pengolahan Udang untuk Produksi Chitin ", Laporan Penelitian, BAPPINDO-FTP UGM, Yogyakarta
Sediawan, W.B. dan Prasetyo, A 1997, "Pemodelan Matematis dan

Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia", Andi Offset, Yogyakarta
Treyball, R.E. 1981, " Mass Transfer Operations " , International Student Edition, pp. 565-567, 641, McGraw-Hill Book Company, Inc., Singapura.