



Optimalisasi Regenerasi Dan Pemakaian Kembali Karbon Aktif Untuk Pemungutan Krom Dari Limbah Penyamakan Kulit

Neni Rahayu^{1*}, Joko Wintoko¹, Muslikhin Hidayat¹

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada Jl. Grafika No.2 Yogyakarta, 55281, Indonesia

*Email : nenirahayu1992@mail.ugm.ac.id

Abstract

In the wastewater treatment of leather tanning processes, commercial activated carbon from palm shells is usually used as an adsorbent. Therefore, a study is needed to evaluate the effectiveness of activated carbon that has been repeatedly regenerated and used as a total chromium adsorbent medium in wastewater. This study aims to examine the leaching process that uses acids and bases to analyze the adsorption and regeneration processes of activated carbon. Adsorption time variations of 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes, and 120 minutes were used to evaluate how activated carbon interacts with wastewater. Then, the effluent was analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) to determine the amount of total chromium remaining in the sample. The activated carbon which had been used as an adsorbent was contacted with 0.1 M H₂SO₄ solution for 4 hours and stirred at 400 rpm using a magnetic stirrer to regenerate the surface of the activated carbon. It is neutralized with an alkaline solution. The Freundlich model is used to determine the value of the adsorption equilibrium constant. After testing 5 times, commercial activated carbon can still be used effectively as a adsorbent medium for total chromium (total Cr) repeatedly. Optimum adsorption contact time was 90 minutes. The optimum absorption efficiency during the fifth stage of the adsorption process was 43.93%.

Keywords: Activated Carbon; Waste Water; Chromium; Adsorbent; Regeneration.

Pendahuluan

Limbah cair industri penyamakan kulit menjadi masalah utama dalam kegiatan produksi penyamakan kulit. Selain jumlah limbahnya yang cukup banyak, beban pencemaran ke lingkungan yang diberikan cukup tinggi. Salah satu logam yang berbahaya yang terkandung dalam limbah penyamakan adalah krom (Cr). Krom (Cr) dalam lingkungan perairan dengan konsentrasi tertentu dapat menimbulkan masalah. Tingginya kadar krom yang tersisa dan terbawa dalam limbah dapat menyebabkan toksisitas akut dan kronis terhadap lingkungan dan sangat berbahaya terhadap makhluk hidup.

Penanggulangan dampak negatif yang ditimbulkan oleh limbah cair dari proses penyamakan kulit yang mengandung krom (Cr), perlu dilakukan penanganan secara tepat, efektif dan efisien. Pemanfaatan limbah krom dengan cara daur ulang untuk dijadikan sebagai bahan proses penyamakan kulit merupakan teknologi yang ramah lingkungan. Namun, dalam penerapannya masih banyak kandungan krom (Cr) yang masih ikut terbuang dalam sisa air daur ulang.

Berdasarkan penelitian Hua Wang., *Et all* (2023), Eliminasi Cr(VI) secara signifikan dipengaruhi oleh nilai pH. Tingkat pH 2 ideal untuk menghilangkan Cr(VI). Saat pH naik, laju eliminasi Cr(VI) menurun secara nyata. Cr(VI) dapat dihilangkan secara efektif dari larutan berair menggunakan arang aktif dari kayu. Gugus fungsi reduksi bahan memiliki peran yang baik dalam proses penyisihan Cr(VI).

Yi Fang., *Et all* (2021) melaporkan bahwa adsorpsi Cr(VI) pada pH mendekati netral menyebabkan pembentukan Cr(OH)₃(s) pada karbon aktif. Cr(OH)₃(s) dapat dengan mudah dihilangkan dengan pencucian asam melalui permukaan karbon aktif yang diregenerasi dan dengan demikian mendapatkan kembali kapasitas adsorpsi aslinya, dan dapat didaur ulang ke langkah adsorpsi Cr(VI). Setelah bahan adsorben diregenerasi, dapat digunakan hingga tiga tahap tanpa kehilangan kapasitas penyerapannya secara signifikan.

Arang aktif komersial dari tempurung kelapa sawit banyak beredar di pasaran dengan kadar air 10-11% dan pH sekitar 6 sampai dengan 8 dan sangat mudah ditemukan. Pada industri penyamakan kulit khususnya, pemakaian arang aktif sebagai adsorben sudah tidak asing lagi. Namun, penelitian tentang seberapa efektif pemakaian arang aktif yang digunakan secara berulang belum banyak dilakukan. Untuk mengetahui seberapa efektif kemampuan arang aktif komersial yang diregenerasi dan digunakan secara berulang untuk menurunkan kadar krom (Cr) total dalam limbah cair krom (Cr) di industri penyamakan kulit sebagai upaya meminimasi pembuangan limbah berbahaya ke lingkungan.



Metode Penelitian

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah limbah cair sisa *recovery* krom industri penyamakan kulit PT Budi Makmur Jaya Murni Yogyakarta, arang aktif komersial dari tempurung kelapa sawit berbentuk granul (ukuran 4-8 *mesh*), kertas saring *Whatman* nomor 42, asam sulfat (H_2SO_4) 0,1 M, natrium hidroksida (NaOH) teknis kadar 10%, dan aquades.

Persiapan Bahan Baku

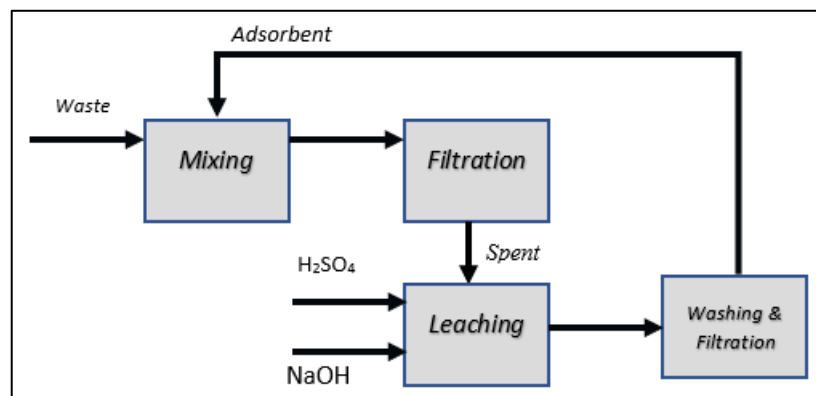
Arang aktif komersial dari tempurung kelapa sawit berbentuk granul (ukuran 4-8 *mesh*) dicuci menggunakan aquades untuk menghilangkan sisa kotoran yang menempel. Selanjutnya arang aktif dijemur dibawah sinar matahari hingga kering dan diperoleh berat yang stabil.

Adsorpsi Krom Total

Arang aktif komersial diinteraksikan dengan air limbah yang telah diukur pH terlebih dahulu dengan rasio 1:20 dengan variasi waktu 30 menit, 60 menit, 90 menit dan 120 menit. Kemudian disaring menggunakan kertas saring *Whatman* nomor 42 dan selanjutnya dianalisa menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) untuk mengetahui konsentrasi krom total yang tersisa dalam sampel.

Regenerasi dan Penggunaan Kembali Karbon Aktif Dengan *Leaching* Asam Dan Basa.

Regenerasi dan penggunaan kembali karbon aktif komersil sebagai adsorben dilakukan secara berturut-turut untuk mengetahui efektifitas penggunaan kembali karbon aktif komersil pada adsorpsi krom dalam air limbah. Arang aktif yang telah digunakan diregenerasi dengan asam sulfat (H_2SO_4) 0,1 M dengan rasio 1:10 selama 4 jam dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 400 rpm untuk meregenerasi permukaan karbon aktif yang mengandung krom. Karbon aktif kemudian dicuci dengan menggunakan aquades dan dinetralkan pHnya. Selanjutnya karbon aktif dikeringkan dengan sinar matahari hingga diperoleh berat kering yang stabil. Karbon aktif komersil yang telah diregenerasi kemudian digunakan kembali dalam uji adsorpsi krom total berikutnya hingga 5 kali pengulangan.



Gambar 1. Diagram Proses Penelitian

Analisis Hasil

Analisis konsentrasi krom total (Cr total) dalam air limbah hasil adsorpsi tiap variasi dilakukan dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) di Laboratorium dan Pengujian Terpadu (LPPT) Universitas Gadjah Mada.

Isoterm adsorpsi adalah proses adsorpsi yang berlangsung pada temperatur tetap. Model isoterm adsorpsi yang paling umum dan banyak digunakan dalam adsorpsi adalah model isoterm Langmuir dan model isoterm Freundlich (Hafiyah, 2013).

Persamaan Freundlich :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

(Ho,2004)

Persamaan Langmuir :

$$q_e = q_m \cdot KL \frac{C_e}{1+KL \cdot C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot KL} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

(Ho,2004)

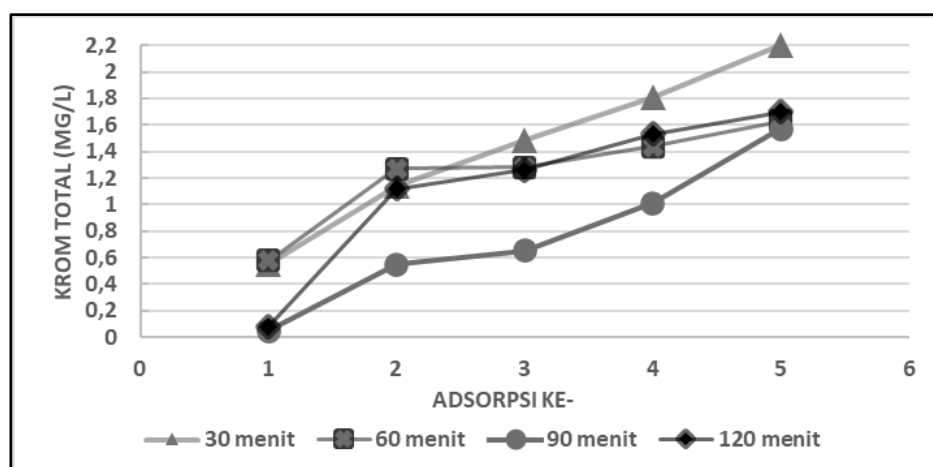
Hasil dan pembahasan

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan rasio massa arang aktif komersil/air limbah yang mengandung krom sebesar 1:20. Kandungan krom total awal pada limbah cair penyamakan kulit yang digunakan sebesar 2,8 mg/l. Pada adsorpsi pertama (1) arang aktif yang digunakan adalah arang aktif komersil murni (tanpa regenerasi). Sedangkan adsorpsi kedua (2), ketiga (3), keempat (4) dan kelima (5) menggunakan arang aktif yang diregenerasi berulang. Data penelitian yang diperoleh dari hasil *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) pada variasi waktu (A) 30 menit, (B) 60 menit, (C) 90 menit dan (D) 120 menit seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisa *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS)

Adsorpsi ke	Cr total (mg/l)			
	A	B	C	D
1	0,55	0,58	0,05	0,09
2	1,14	1,1	0,45	0,87
3	1,48	1,35	0,65	1,26
4	1,81	1,54	1,01	1,38
5	2,2	1,82	1,62	1,7

Dari data di atas terlihat penurunan kadar krom total yang cukup besar pada adsorpsi pertama di setiap varian waktu. Hal ini menunjukkan bahwa arang aktif komersil memiliki kemampuan penyerapan krom total yang bagus. Sedangkan karbon aktif yang telah diregenerasi dengan asam sulfat (H_2SO_4) 0,1 M memiliki kemampuan penyerapan krom total yang cukup baik. Hal ini terlihat dari kadar krom total di setiap ulangan variasi yang menunjukkan penurunan kadar krom yang baik jika dibandingkan konsentrasi krom total awal. Sedangkan jika dilihat dalam bentuk grafik seperti Gambar 2. Grafik Hasil Uji Kandungan Krom Total Dalam Air Hasil Adsorpsi di bawah ini terlihat penurunan kemampuan penyerapan konsentrasi krom total pada ulangan adsorpsi setiap varian.

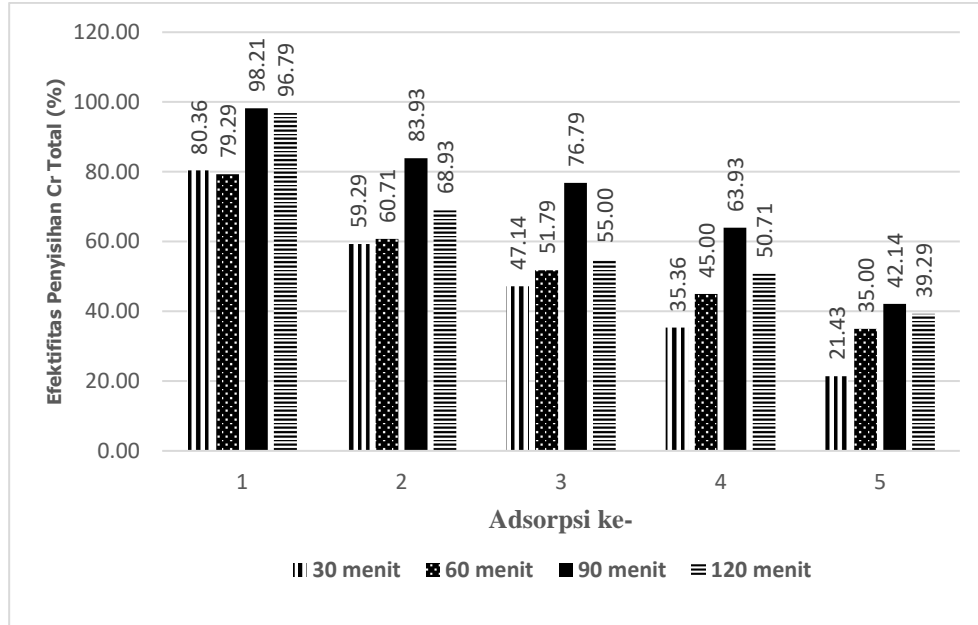


Gambar 2. Grafik Hasil Uji Kandungan Krom Total Dalam Air Hasil Adsorpsi

Berdasarkan gambar grafik di atas terlihat bahwa terjadi penurunan kemampuan penyerapan konsentrasi krom total menggunakan karbon aktif setelah diregenerasi yang ditunjukkan dari naiknya konsentrasi krom total yang cukup signifikan pada setiap ulangan variasi. Hal ini disebabkan karena adsorben mulai mengalami kejenuhan sehingga daya jerap adsorben mulai berkurang.

Efisiensi Penyerapan Krom Total

Apabila dilihat dari segi persentase efisiensi penyerapan krom total dari setiap variasi seperti pada Gambar 3. terlihat bahwa persentase penurunan terbanyak berada pada adsorpsi pertama (1) dengan variasi waktu 120 menit menggunakan karbon aktif komersil murni.

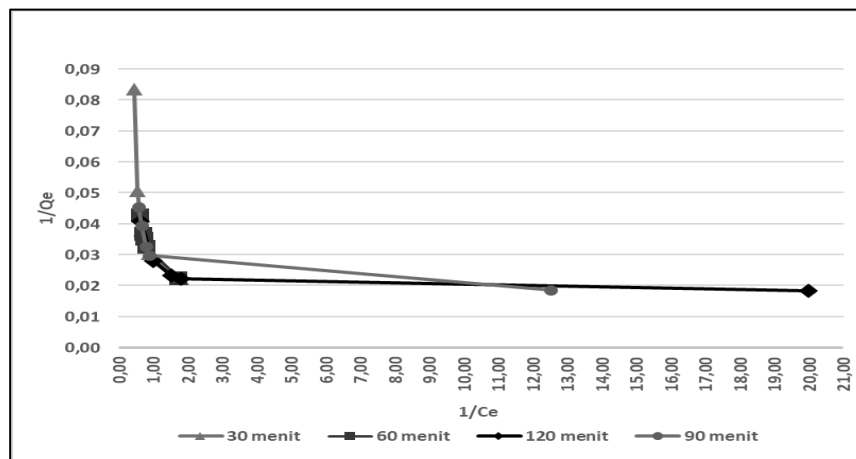


Gambar 3. Diagram Presentase (%) Efektifitas Penyerapan Krom Total

Berdasarkan Gambar 3. di atas dapat diketahui bahwa hasil terbaik dari penggunaan arang aktif yang telah diregenerasi dengan asam sulfat (H_2SO_4) 0,1 M adalah pada variasi waktu 90 menit. Pada variasi waktu 120 menit konsentrasi krom total hasil adsorpsi menggunakan arang aktif yang telah diregenerasi menunjukkan nilai persentase penurunan konsentrasi krom total yang lebih rendah dibandingkan pada adsorpsi dengan varian waktu 90 menit. Hal ini dapat disebabkan karena arang aktif sudah mengalami kejenuhan sehingga krom yang terserap kembali terlepas ke cairan.

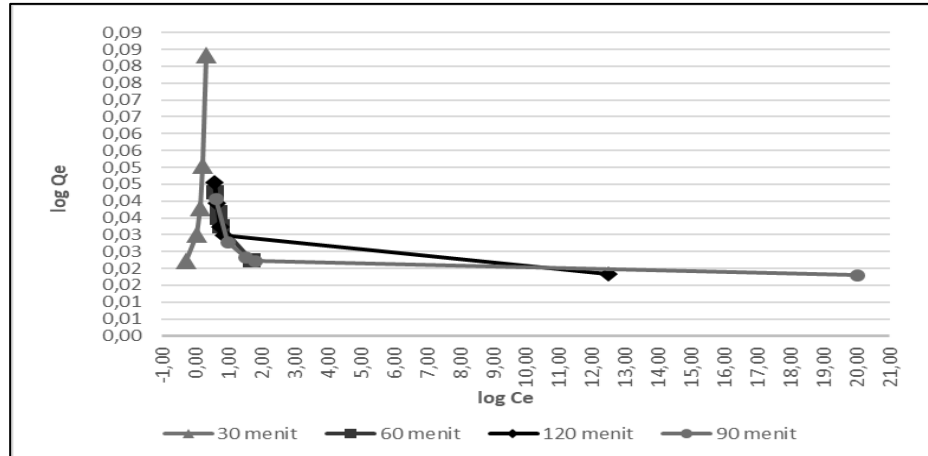
Isoterm Adsorpsi Krom Total (Cr total) Menggunakan Arang Aktif Komersial

Isoterm adsorpsi merupakan proses adsorpsi yang berlangsung pada temperatur tetap. Adsorpsi fase padat-cair pada umumnya menganut tipe isoterm Freundlich dan Langmuir (Atkins,1999). Ikatan yang terjadi antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben dapat terjadi secara fisisorpsi dan kimisorpsi. Isoterm adsorpsi krom total (Cr total) menggunakan arang aktif yang telah diregenerasi dengan asam sulfat berdasarkan persamaan Freundlich dan Langmuir dapat dilihat pada Gambar 4. berikut ini.



Gambar 4. Grafik Isoterm Langmuir

Untuk model adsorpsi Langmuir dibuat grafik hubungan antara $1/C_e$ dan $1/Q_e$. Sedangkan untuk model adsorpsi Freundlich dibuat grafik hubungan antara $\log C_e$ dan $\log Q_e$.



Gambar 5. Grafik Isoterm Freundlich

Berdasarkan perbandingan linieritas dari isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich dari Gambar 4. dan Gambar 5. di atas dapat dilihat bahwa isoterm Freundlich lebih linier dibandingkan isoterm Langmuir. Sehingga pada adsorpsi krom total menggunakan arang aktif komersial yang diregenerasi dengan asam sulfat mengikuti model isoterm Freundlich. Adsorpsi mengikuti tipe isoterm Freundlich sehingga adsorpsi berlangsung secara *fisorpsi multilayer*. Mekanisme *fisorpsi* memungkinkan terjadinya ikatan antar ion logam yang terdapat dalam larutan, selain ikatannya dengan adsorben. Kedua ikatan tersebut hanya terikat oleh gaya *Van Der Waals* sehingga ikatan antara adsorbat dengan adsorben bersifat lemah. Hal ini memungkinkan adsorbat bergerak secara leluasa sehingga terjadi proses adsorpsi banyak lapisan.

Tabel 2. Data Persamaan Langmuir dan Freundlich

Model		30 menit	60 menit	90 menit	120 menit
Langmuir	Qm (mg/g)	13,83	21,05	34,01	26,32
	KL (L/mg)	-2,30	-3,19	-49,00	-23,75
	R ²	0,52	0,86	0,33	0,66
Freundlich	Kf	4,45	4,58	4,65	4,34
	n	-1,16	-1,76	-5,36	-3,87
	R ²	0,84	0,96	0,68	0,87

Dari data Tabel 2. di atas dapat diketahui bahwa nilai koefisien determinasi (R²) dari isoterm Freundlich memiliki nilai yang mendekati 1 yang menandakan bahwa data memiliki tingkat kesesuaian tinggi. Persamaan Model Freundlich (multilayer) dan situs bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap situs. Hal ini menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi maksimum terjadi akibat adanya banyak lapisan (multilayer) adsorbat di permukaan adsorben.

Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa karbon aktif komersial dari tempurung kelapa sawit yang diregenerasi dengan asam sulfat (H₂SO₄) 0,1 M secara berulang masih efektif digunakan sebagai media adsorben kromium total (total Cr). Waktu kontak adsorpsi optimum adalah 90 menit. Didapatkan efisiensi penyerapan optimum hasil adsorpsi kelima (5) terbaik sebesar 43,93%. Pola isoterm adsorpsi krom total menggunakan arang aktif komersial yang diregenerasi dengan asam sulfat mengikuti model isoterm Freundlich.

Daftar Notasi

- Q_e = jumlah adsorbat yang terserap tiap gram adsorbent pada waktu kesetimbangan [mg/g]
- V = volume limbah [L]
- W = massa *adsorbent* [gram]
- % E = Efisiensi adsorpsi
- kl = konstanta laju adsorpsi orde 1 semu



- k_2 = konstanta laju adsorpsi orde 2 semu
 n = faktor heterogenitas
 q_{max} = kapasitas adsorpsi [mg/g]
 C_e = konsentrasi *adsorbat* pada waktu kesetimbangan [ppm]
 C_0 = konsentrasi awal *adsorbat* [ppm]
 K_F = konstanta Freundlich.
 K_L = konstanta kesetimbangan Langmuir.

Daftar Pustaka

- Atkins, P. W. Kimia Fisika Jilid 2. Jakarta: Erlangga.1999.
- Mc.Cabe, W.I. and Smith, J.C. *Unit Operation of Chemical Engineering*. 4th edition. McGraw Hill Book Company. Singapore. 1985.
- Anggriani, M.,U., Abu,Hasan, Indah,Purnamasari. Kinetika Adsorpsi Karbon Aktif dalam Penurunan Konsentrasi Logam Tembaga (Cu) dan Timbal (Pb). *Jurnal Kinetika*. 2021: Vol.12, No.02. 29-37.
- Fang, Yi., Ke Yang, Yipeng Zhang, Changsheng Peng,Aurora Robledo-Cabrera, Alejandro Lopez-Valdivieso. 2021. *Highly Surface Activated Carbon To Remove Cr(VI) From Aqueous Solution With Adsorbent Recycling. Environmental Research*. 2021: 197. 111151.
- Hafiyah, S. Kinetika Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B Menggunakan Karbon Aktif Sekam Padi (Oryza Sativa L.). *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2013: 53(9), 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Hariyanti,P., Razif.. Pemanfaatan Ampas Tebu (*Saccharum Officinarum L*) Sebagai Adsorben Untuk Penurunan Logam Berat Kromium Heksavalen (Cr^{6+}) Pada Limbah Buatan Dengan Menggunakan Metode Batch. 2019: *ISSN (Online): 2715-4599* .
- Ho, Y. S. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions.*Scientometrics*. 2004: 59(1), 171- 177.
- Meirinna, Moh. Fahrurrozi, Sri Juari Santosa. Sistem Penurunan Kadar Krom (III) Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Dengan Kombinasi Presipitasi Menggunakan Natrium Hidroksida Dan Adsorpsi Menggunakan *Bagase Fly Ash*. *Asean Journal Of System Engineering*, 2013; Vol. 1, No.2, Desember. 62-67.
- Wang,Hua, Wencheng Wang, Song Zhou, Xuchun Gao. *Adsorption Mechanism Of Cr(VI) On Woody-Activated Carbons*. *Heliyon*. 2023: 9. e13267.
- X. Xu, H. Huang, Y. Zhang, Z. Xu, X. Cao. *Biochar As Both Electron Donor And Electron Shuttle For The Reduction Transformation Of Cr(VI) During Its Sorption, Environ. Pollut.* 2019: 244. 423–430.
- Y. Wang, C. Peng, E. Padilla-Ortega, A. Robledo-Cabrera, A. Lopez-Valdivieso. 2020. *Cr(VI) Adsorption On Activated Carbon: Mechanisms, Modeling And Limitations In Water Treatment. J. Environ. Chem. Eng.* 2020: 8, 104031.

