

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penjelasan Umum

Penelitian ini menggunakan lumpur hasil pengolahan air di PDAM Tirta Binangun untuk menurunkan ion kadmium (Cd^{2+}) yang terdapat pada limbah sintesis. Pengujian dilakukan dalam skala laboratorium dengan reaktor *batch*. Penyerapan ion kadmium menggunakan adsorben RSP dan PAS. Adsorben yang mempunyai kemampuan penyerapan ion logam kadmium dienkapsulasi menggunakan Agar dan *alginate gel* untuk menguji variasi konsentrasi. Untuk menentukan keadaan optimum penyerapan, konsentrasi awal kadmium yang digunakan sebesar 10 mg/l dengan volume 50 ml, durasi pengadukan selama 120 menit, derajat keasaman (pH) 6, dan pada temperatur ruang.

Ukuran RSP yang lolos saringan nomor 140 *mesh* digunakan untuk proses adsorpsi. Enkapsulasi menggunakan sodium alginate dilakukan dengan membuat larutan sodium alginate 3% yang dicampurkan dengan adsorben dan meneteskannya ke dalam larutan kalsium klorida (CaCl_2) 10%. Gel didiamkan selama 30 menit kemudian dibilas menggunakan aquades. Enkapsulasi menggunakan Agar dilakukan dengan perbandingan 2,5 : 1 yaitu 2,5 gram adsorben *sludge powder* dengan 1 gram Agar.

4.2 Karakterisasi Adsorben

Karakterisasi dilakukan dengan tujuan mengetahui karakteristik dan sifat adsorben. Dalam penelitian ini, karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *Elemental Analysis*, *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *BET Analysis*, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dan ICP-AES. Beberapa pengujian tersebut dilakukan untuk mengetahui karakteristik adsorben *Raw Sludge Powder* (RSP) dan *Powder Activated Sludge* (PAS).

4.2.1 *Elemental Analysis*

Komposisi C, H, N dan O dari adsorben sebelum dan sesudah dimodifikasi menggunakan asam phospat ditunjukkan pada Tabel 4.1. Adsorben RSP mempunyai presentase C, H, N, O lebih tinggi jika dibandingkan dengan adsorben PAS. Setelah modifikasi kimia terjadi penurunan presentase unsur C, H, N, O dan *ash*.

Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi Elemental Analisis dari adsorben RSP dan PAS

Unsur (%w/w)	Adsorben	
	<i>Raw Sludge Powder (RSP)</i>	<i>Powder Activated Sludge (PAS)</i>
Karbon (C)	0,74%	0,57%
Hidrogen (H)	0,42%	0,32%
Nitrogen (N)	0,09%	0,06%
Oksigen (O)	19,91%	17,07%
<i>Ash</i>	78,85%	81,98%

(Sumber : *Data Primer, 2016*)

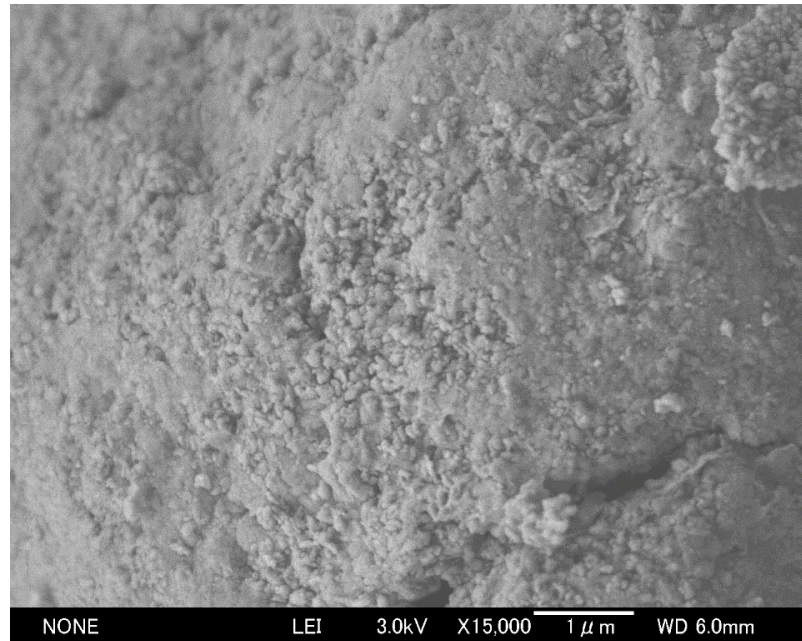
Modifikasi menggunakan asam phospat akan bereaksi dengan kandungan organik dari lumpur PDAM. Adanya reaksi antara asam phospat dan kandungan organik mengakibatkan karbon pada lumpur menurun dan meningkatkan keasaman pada adsorben (Lochananon dan Chatsiriwech, 2008). Kandungan *ash* mempunyai presentase yang tinggi dan hampir sama antara adsorben PAS dan RSP dikarenakan adanya mineral yang berasal dari tanah.

4.2.2 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

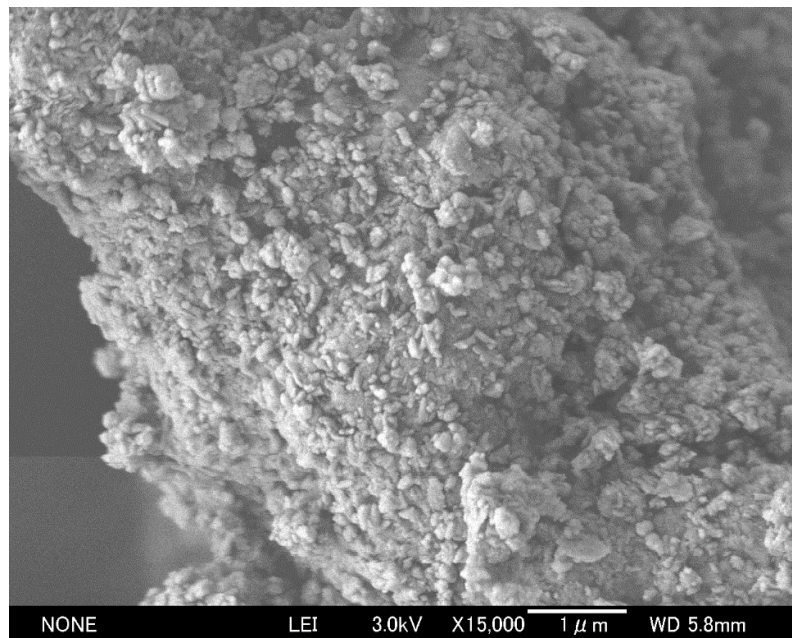
Karakterisasi menggunakan alat *Scanning Electron Microscopes* berfungsi untuk mengetahui karakteristik dari suatu zat dengan metode X-ray. Pada teknik ini informasi yang didapat berupa gambar pori pada permukaan adsorben. Hasil uji SEM dengan perbesaran 15.000 kali dapat dilihat pada Gambar 4.1.

Terlihat adanya sedikit perbedaan bentuk permukaan adsorben setelah dimodifikasi (PAS) dan sebelum dimodifikasi (RSP). Pada adsorben PAS terlihat

adanya pori yang lebih banyak pada permukaan adsorben jika dibandingkan dengan adsorben RSP.



(a)



(b)

Gambar 4.1 Hasil Uji SEM Pada Perbesaran 15.000x adsorben (a) RSP (b) PAS

(Sumber : Data Primer, 2016)

Menurut (Lochananon dan Chatsiriwech, 2008) luas permukaan dari karbon pada adsorben dapat meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi asam phospat. Hal ini menunjukkan bahwa perbedaan pori yang lebih banyak pada adsorben diakibatkan karena adanya reaksi dengan asam phospat. SEM *photograph* menunjukkan korelasi dengan hasil karakterisasi menggunakan BET, yakni luas permukaan adsorben RSP dan PAS berturut-turut $83,168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dan $87,147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Peningkatan luas permukaan area pada adsorben setelah proses modifikasi kimia dapat meningkatkan kapasitas penyerapan pada proses adsorpsi.

4.2.3 *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)*

Karakterisasi menggunakan ICP-AES digunakan untuk mengetahui kandungan logam yang terdapat pada lumpur PDAM. Hasil karakterisasi ditunjukkan pada Tabel 4.2. Lumpur PDAM mempunyai kandungan logam yang sangat bervariasi. Logam Aluminium dan Besi mempunyai konsentrasi yang paling besar dibandingkan dengan logam yang lainnya.

Tabel 4.2 Hasil Karakterisasi ICP-MS lumpur PDAM

No	Logam	Satuan	Konsentrasi
1	Al	mg/kg	70000
2	Fe	mg/kg	30000
3	Ca	mg/kg	5000
4	Mg	mg/kg	2000
5	Mn	mg/kg	1000
6	Si	mg/kg	100
7	Cu	mg/kg	100
8	Zn	mg/kg	50
9	Cd	mg/kg	20
10	Co	mg/kg	20
11	Cr	mg/kg	20
12	Hg	ug/kg	5000
13	Ni	mg/kg	10
14	Pb	mg/kg	nd
15	As	ug/kg	nd

(Sumber : Data Primer, 2016)

Konsentrasi Aluminium mempunyai konsentrasi yang terbesar hal ini disebabkan oleh koagulan yang dipakai untuk proses pengolahan air. Unit pelayanan PDAM Tirta Binangun di Sentolo mengolah air yang berasal dari Sungai Progo. Oleh karena itu, karakteristik air pada sungai tersebut mempengaruhi berbagai kandungan logam yang ada pada lumpur.

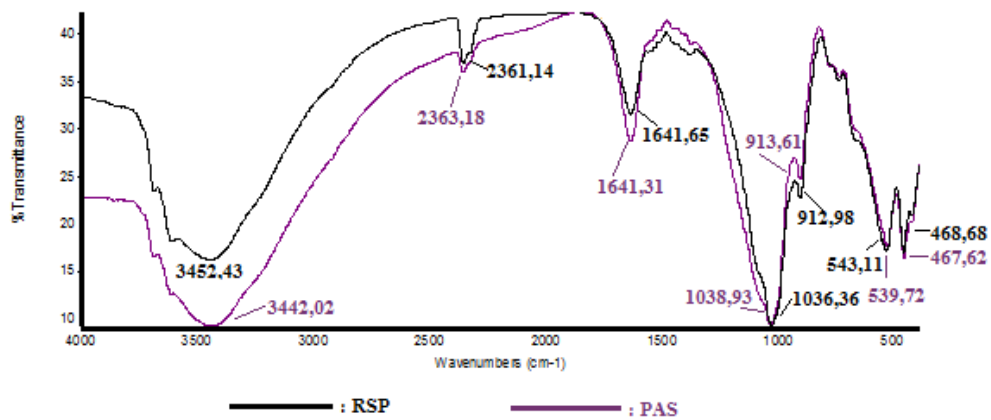
4.2.4 Brunauer, Emmett, and Teller (BET)

Luas permukaan adsorben RSP dan PAS dianalisis menggunakan BET dengan hasil berturut-turut $83,168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dan $87,147 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Volume pori adsorben PAS yaitu $1,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ sedangkan adsorben RSP sebesar $1,8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Peningkatan permukaan area pada adsorben setelah proses modifikasi kimia (PAS) dapat meningkatkan kemampuan adsorben untuk menyerap ion logam kadmium lebih besar.

Data karakterisasi BET menunjukkan korelasi dengan hasil karakterisasi menggunakan SEM. SEM *photograph* pada adsorben PAS menunjukkan semakin banyaknya pori yang terlihat, hal ini didukung dengan data yang dihasilkan pada analisis BET bahwa adsorben PAS mempunyai volume pori yang lebih besar apabila dibandingkan dengan adsorben RSP. Adanya pori-pori pada permukaan adsorben diperlukan untuk menghilangkan ion logam berat dalam air (Rao dkk, 2006).

4.2.5 Fourier Transform Infrared (FTIR)

FTIR digunakan untuk mengetahui gugus kimia pada adsorben sebelum dan sesudah dimodifikasi menggunakan asam fosfat. Karakterisasi FTIR digunakan untuk memastikan apakah proses modifikasi dengan asam fosfat mempunyai perbedaan atau tidak. Gambar 4.2 menunjukkan hasil FTIR adsorben PAS dan RSP.



Gambar 4.2 FTIR adsorben *Powder Activated Sludge* (PAS) dan *Raw Sludge Powder* (RSP)

(Sumber : Data Primer, 2016)

Pembacaan sampel menggunakan FTIR ditunjukkan dengan grafik hubungan antara panjang gelombang (sumbu x) dan *transmittance* (sumbu y). Karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan bahwa tidak terdapat gugus baru setelah proses modifikasi. Modifikasi menggunakan asam fosfat mengakibatkan meningkatnya konsentrasi terhadap beberapa gugus fungsi yang terdapat pada adsorben, yaitu dengan ditunjukkannya nilai *transmittance* yang semakin besar. Pada panjang gelombang 3800-3400 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus fungsi -OH, sedangkan panjang gelombang 1680-1640 cm^{-1} terdapat gugus fungsi C=O (Stuart, 2004). Gelombang yang muncul pada kisaran 1040-930 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi P-OH (Stuart, 2004). Kemampuan senyawa humat berinteraksi dengan kation logam disebabkan oleh sebagian besar gugus-gugus fungsional asam humat mengandung atom oksigen seperti -COOH, fenolat, enolat, -OH alkoholat dan C=O (Rahmawati, 2011).

Karakterisasi adsorben bertujuan untuk memastikan bahwa dalam adsorben terdapat gugus fungsi, unsur, dan luas permukaan, yang diharapkan dapat membantu atau meningkatkan proses adsorpsi.

4.3 Pengujian Adsorpsi

4.3.1 Pembuatan Larutan Standar Kadmium

Larutan standar kadmium dibuat dari larutan induk *cadmium standard* (CdCl_2 in H_2O) Titrisol. Larutan standar dibuat setiap kali akan melakukan pengujian, dengan hasil koefisien korelasi mendekati 1 yang menandakan terbentuknya garis lurus linear pada rentang konsentrasi yang dibuat. Larutan standar dibuat untuk menghasilkan kurva standar, yang digunakan untuk mengetahui konsentrasi larutan sampel dari hasil pengukuran.

4.3.2 Pengujian Variasi Massa Adsorben

Pengujian variasi massa dilakukan untuk mengetahui massa adsorben optimum yang digunakan untuk menyerap ion logam kadmium. Konsentrasi kadmium yang digunakan sebesar 10 mg/l dengan volume sebanyak 50 ml. Kondisi pH awal yang digunakan adalah 6 serta dilakukan pengadukan selama 2 jam dengan kecepatan perputaran 150 rpm. Hasil penelitian ditunjukkan pada Gambar 4.3.

Kemampuan penyerapan untuk massa adsorben 100 hingga 400 mg sudah hampir konstan, oleh karena itu massa 100 mg baik sebagai massa ideal untuk adsorben. Bertambahnya massa adsorben yang digunakan untuk proses adsorpsi maka semakin banyak pula pori-pori adsorben, sehingga kemampuan penyerapan ion kadmium semakin tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi ion kadmium dikarenakan oleh adanya adsorben yang digunakan.

Data hasil penelitian adsorpsi menggunakan adsorben PAS dan RSP ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Data Variasi Massa Adsorben PAS (a) dan RSP (b)

Sampel (mg)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
Initial	6,80	6,80	0,3332	1,47	10	14,67	-
Kontrol	6,13	5,91	0,3262	1,44	10	14,36	-
50	6,01	5,76	0,1306	0,58	10	5,82	60
100	6,05	5,80	0,0559	0,26	10	2,55	83
200	6,09	5,83	0,2827	1,25	1	1,25	92
300	6,03	5,82	0,187	0,83	1	0,83	94
400	6,05	5,76	0,1674	0,74	1	0,74	95

(a)

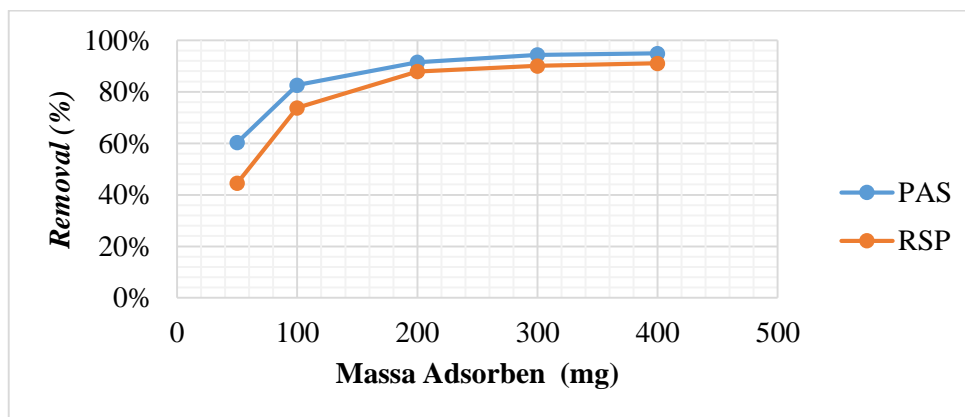
Sampel (mg)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
Initial	6,80	6,80	0,3332	1,47	10	14,67	-
Kontrol	6,13	5,91	0,3262	1,44	10	14,36	-
50	6,05	6,24	0,1306	0,82	10	8,14	45
100	6,03	6,04	0,0853	0,38	10	3,84	74
200	6,02	6,06	0,4036	1,77	1	1,77	88
300	6,00	6,00	0,3316	1,46	1	1,46	90
400	6,00	6,00	0,2982	1,31	1	1,31	91

(b)

(Sumber : Data Primer, 2016)

Adsorben PAS mempunyai kemampuan yang tergolong tinggi karena mampu menghasilkan efisiensi removal sebesar 95%. Tidak berbeda jauh dengan adsorben RSP yang mampu menghasilkan removal sebesar 91%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyerapan ion kadmium meningkat dengan bertambahnya jumlah adsorben karena semakin besarnya luas permukaan yang tersedia untuk pengikatan ion logam (Khosravan dan Lashkari, 2011).

Terlihat bahwa pH akhir pada proses adsorpsi menggunakan adsorben PAS mengalami penurunan, hal ini disebabkan oleh adsorben yang masih bersifat asam setelah proses modifikasi. Modifikasi dilakukan menggunakan asam fosfat sehingga pH adsorben menjadi asam. Sedangkan pH akhir pada proses adsorpsi menggunakan adsorben RSP meningkat jika dibandingkan dengan pH awal, disebabkan pH adsorben cenderung bersifat basa.



Gambar 4.3. Variasi Massa Adsorben pada Adsorpsi Cd

(Sumber : Data Primer, 2016)

4.3.3 Pengujian Variasi pH

Kondisi pH sangat menentukan proses adsorpsi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat. Pengujian variasi pH dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH terhadap kemampuan adsorpsi optimum, sebab tidak semua pH mendukung untuk proses adsorpsi. Konsentrasi kadmium yang digunakan 10 mg/l sebanyak 50 ml dengan kecepatan pengadukan 150 rpm selama 2 jam. Dosis optimum adsorben digunakan sebesar 100 mg dan variasi pH yang diuji yaitu 2 hingga 8. Data hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 4.4. Larutan NaOH dan HNO₃ digunakan untuk mengatur pH dari larutan sampel.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyerapan ion kadmium bergantung pada pH larutan. Gambar 4.4 menunjukkan hubungan antara pH dengan konsentrasi ion kadmium yang tersisa. Pada kondisi pH 2 hingga 5, presentase penyerapan konsentrasi ion logam kadmium tidak terlalu signifikan. Pada kondisi pH 5 adsorben PAS hanya mampu menghilangkan konsentrasi kadmium sebesar 54,19% dan 52,79% pada adsorben RSP. Pada pH 6, 7, dan 8 presentase penyerapan ion logam kadmium oleh adsorben PAS mengalami peningkatan berturut-turut 89,85%, 99,73% dan 99,83%, begitu pula dengan adsorben RSP yaitu sebesar 83,81%, 94,49%, dan 96,37%.

Tabel 4.4 Data Pengujian Variasi pH menggunakan Adsorben PAS (a) dan adsorben RSP (b)

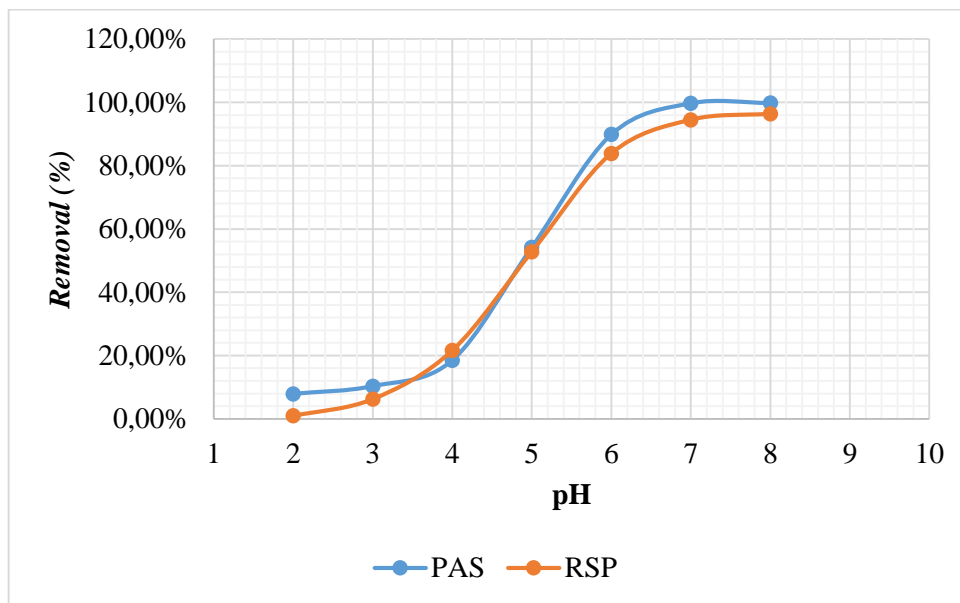
Massa (mg)	pH Rencana	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
<i>Initial</i>		6,8	6,8	0,4591	1,15	10	11,46	
100	2	2,20	1,95	0,4254	1,06	10	10,56	7,85
100	3	3,02	3,00	0,4150	1,03	10	10,28	10,30
100	4	4,03	4,04	0,3799	0,93	10	9,34	18,50
100	5	5,05	5,00	0,2277	0,53	10	5,25	54,19
100	6	6,09	6,04	0,4652	1,16	1	1,16	89,85
100	7	7,00	7,16	0,0433	0,03	1	0,03	99,73
100	8	8,05	8,06	0,0393	0,02	1	0,02	99,83

(a)

Massa (mg)	pH Rencana	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
<i>Initial</i>		6,8	6,8	0,4591	1,15	10	11,46	
100	2	2,23	2,07	0,4550	1,13	10	11,35	0,96
100	3	3,02	3,05	0,4321	1,07	10	10,74	6,28
100	4	4,06	4,05	0,3664	0,89	10	8,98	21,64
100	5	5,07	5,12	0,2337	0,54	10	5,41	52,79
100	6	6,13	6,46	0,7232	1,85	1	1,85	83,81
100	7	7,15	7,32	0,2672	0,63	1	0,63	94,49
100	8	8,00	7,92	0,1870	0,42	1	0,42	96,37

(b)

(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.4 Variasi Kondisi pH pada Adsorpsi Cd

(Sumber : Data Primer, 2016)

Hasil penelitian menunjukkan semakin tinggi pH semakin tinggi pula kemampuan penyerapan ion logam kadmium. Apabila pH semakin rendah maka semakin menurun pula kemampuan penyerapan ion logam kadmium. Pada pH rendah, konsentrasi ion H^+ tinggi oleh karena itu proton bersaing dengan ion logam untuk berikatan di permukaan adsorben (Matheickal dkk, 1999).

Adsorpsi Cd (II) pada pH yang terlalu rendah akan menyebabkan terjadinya kompetisi Cd (II) dengan ion H^+ , sehingga proses adsorpsi logam Cd (II) tidak optimal (Rohyami, 2013). Peningkatan presentase penyerapan ion logam kadmium sebagai akibat dari meningkatnya pH disebabkan oleh menurunnya H^+ pada permukaan adsorben sehingga tolakan dalam mengadsorb ion logam akan berkurang (Kadirvelu dan Namasivayam, 2003).

Kemampuan adsorben RSP dan PAS mempunyai kapasitas maksimum penyerapan yang tidak jauh berbeda, tetapi adsorben PAS memiliki kapasitas penyisihan ion logam kadmium lebih besar apabila dibandingkan dengan adsorben RSP. Diketahui bahwa ion logam kadmium dalam larutan mengendap mulai pada pH 8,5 (Khosravan dan Lashkari, 2011). Kondisi pH yang ideal digunakan untuk

proses adsorpsi pada 10 mg/l larutan kadmium untuk adsorben lumpur PDAM berada pada pH 6 sampai 8 (Siswoyo dkk, 2014b).

4.3.4 Pengujian Variasi Waktu Kontak

Waktu kontak merupakan salah satu hal yang berpengaruh terhadap proses adsorpsi. Kapasitas penyerapan ion logam kadmium terhadap adsorben lumpur PDAM bervariasi tergantung dengan seberapa lama waktu kontak yang dilakukan.

Pengujian variasi waktu kontak menggunakan adsorben PAS dan RSP dilakukan dengan pengadukan selama 15, 30, 60, 90, dan 120 menit, sedangkan pengadukan pada adsorben PAS-AG dan PAS-AR dilakukan dengan variasi waktu 1, 2, 4, 6, 12, dan 24 jam. Massa adsorben PAS, RSP, PAS-AG, dan PAS-AR yang digunakan berturut-turut sebesar 0,1 g, 0,1 g, 0,145 g, 0,14 g, dengan kondisi pH larutan 7. Volume larutan kadmium yang digunakan sebanyak 50 ml dengan konsentrasi 10 mg/l. Pengadukan menggunakan alat *Orbital shaker* dengan kecepatan 150 rpm. Data hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Data Variasi Waktu Pengadukan menggunakan Adsorben PAS (a), RSP (b), PAS-AG (c), PAS-AR (d)

Massa (mg)	Waktu (menit)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
<i>Initial</i>	-	7,03	-	0,4483	1,13	10	11,27	-
100	15	7,05	6,89	0,1124	0,22	1	0,22	98,03
100	30	7,06	6,95	0,0724	0,11	1	0,11	98,99
100	60	7,00	7,03	0,0438	0,04	1	0,04	99,67
100	90	7,08	6,93	0,0419	0,03	1	0,03	99,72
100	120	7,06	7,16	0,0421	0,03	1	0,03	99,72

(a)

Massa (mg)	Waktu (menit)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
<i>Initial</i>	-	7,03	7,03	0,4483	1,13	10	11,27	-
100	15	7,00	7,18	0,4529	1,14	1	1,14	89,88
100	30	7,05	7,28	0,2721	0,65	1	0,65	94,21
100	60	7,06	7,24	0,2405	0,57	1	0,57	94,97
100	90	7,00	7,28	0,2377	0,56	1	0,56	95,03
100	120	7,00	7,38	0,2183	0,51	1	0,51	95,50

(b)

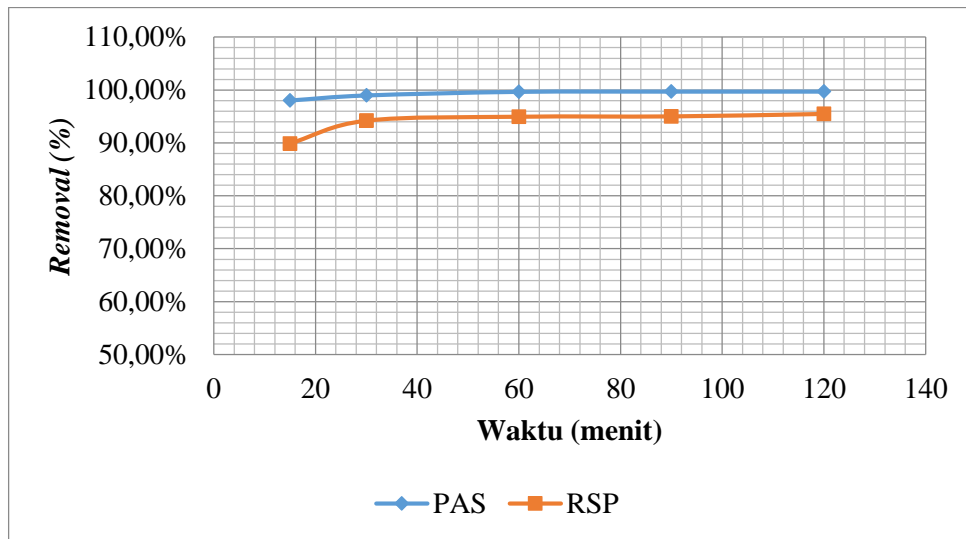
Massa (g)	Waktu (menit)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
0,145	1	7,04	7,17	0,109	4,2	1	4,19	52,92
0,145	2	7,04	6,97	0,0476	0,19	10	1,93	78,31
0,145	4	7,08	7,06	0,4234	1,58	1	1,584	82,20
0,145	6	7,00	6,97	0,183	0,69	1	0,694	92,20
0,145	12	7,08	7,05	0,1516	0,56	1	0,557	93,74
0,145	24	7,00	7,00	0,0202	0,02	10	0,22	97,53

(c)

Massa (g)	Waktu (menit)	pH awal	pH akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
0,14	1	7,03	6,98	0,0647	0,22	10	2,21	76,16
0,14	2	7,07	7,01	0,0532	0,17	10	1,7	81,66
0,14	4	7,00	7,00	0,2783	1,17	1	1,174	87,34
0,14	6	7,06	7,07	0,2142	0,89	1	0,888	90,42
0,14	12	7,00	6,90	0,1686	0,68	1	0,685	92,61
0,14	24	7,03	7,00	0,1572	0,63	1	0,634	93,16

(d)

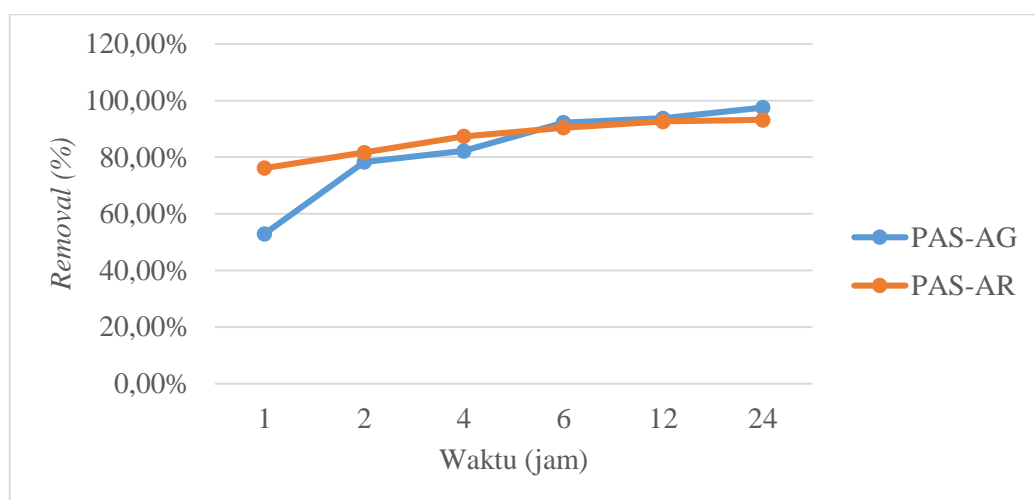
(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.5 Grafik Variasi Waktu Kontak Adsorben PAS dan RSP

(Sumber : Data Primer, 2016)

Data pada Gambar 4.5 menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak tidak selalu meningkatkan presentase penyerapan ion logam kadmium. Presentase penyerapan oleh adsorben PAS dan RSP pada waktu pengadukan selama 30 menit sudah berada pada kisaran 85 sampai 100 persen dan konstan hingga waktu pengadukan selama 120 menit. Oleh karena itu, waktu kontak selama 30 menit sudah mampu menyerap ion logam kadmium konsentrasi 10 ppm dengan optimum.



Gambar 4.6 Grafik Variasi Waktu Kontak Adsorben PAS-AG dan PAS-AR

(Sumber : Data Primer, 2016)

Pada adsorben PAS-AG, pengadukan selama 1 jam hanya mampu menyisihkan konsentrasi ion kadmium sebesar 52,92%. Pengadukan selama 2 jam hingga 6 jam terjadi peningkatan kapasitas penyerapan ion logam kadmium secara signifikan dan hampir konstan pada waktu pengadukan 6 jam hingga 24 jam. Presentase penyisihan ion logam kadmium oleh adsorben PAS-AG dan PAS-AR pada waktu pengadukan selama 6 jam sudah mencapai 92,20% dan 90,42%, dan hampir konstan hingga waktu pengadukan 24 jam. Oleh karena itu pengadukan selama 6 jam pada adsorben PAS-AG dan PAS-AR sudah mampu menyerap ion logam kadmium konsentrasi 10 ppm dengan optimum.

Waktu kontak yang dibutuhkan untuk mencapai presentase penyisihan optimum membutuhkan waktu yang lebih lama jika dibandingkan dengan adsorben dalam bentuk *powder*. Waktu optimum merupakan salah satu pertimbangan penting untuk aplikasi pada unit pengolahan air limbah (Khalifa and Bagane, 2011).

4.3.5 Pengujian Variasi Konsentrasi Kadmium

Kemampuan penyerapan adsorben bergantung pada konsentrasi adsorbat yang diujikan. Variasi konsentrasi digunakan untuk mengetahui presentase penyerapan adsorben, sekaligus untuk membandingkan kemampuan adsorben RSP, PAS, PAS-AG dan PAS-AR.

Pengujian variasi konsentrasi yang diuji diantaranya 10, 25, 50, 150, 200 dan 250 mg/l untuk adsorben PAS, RSP, PAS-AG dan PAS-AR. Massa adsorben PAS, RSP, PAS-AG, dan PAS-AR yang digunakan berturut-turut sebesar 0,1 g, 0,1 g, 0,145 g, 0,14 g dengan kondisi pH larutan 7. Pengadukan dilakukan menggunakan alat *Orbital shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 2 jam untuk adsorben PAS dan RSP, sedangkan 6 jam untuk adsorben PAS-AG dan PAS-AR. Data hasil penelitian ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Data Pengujian Variasi Konsentrasi aktivasi menggunakan Adsorben PAS (a), RSP (b), PAS-AG (c), PAS-AR (d)

Cd Rencana (mg/L)	Inlet (mg/L)	Massa Adsorben (g)	pH Awal	pH Akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
10	11,84	0,1	7,02	6,78	0,0711	0,27	1	0,27	98
25	29,98	0,1	7,08	6,80	0,2928	1,28	1	1,28	96
50	61,04	0,1	7,01	6,62	0,0882	0,35	25	8,7	86
150	208,80	0,1	7,05	6,54	0,2132	0,92	100	91,8	56
200	229,88	0,1	7,05	6,45	0,3113	1,37	100	136,5	41
250	300,00	0,1	7,03	6,43	0,3446	1,52	125	190,25	37

(a)

Cd Rencana (mg/L)	Inlet (mg/L)	Massa Adsorben (g)	pH Awal	pH Akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
10	11,84	0,1	7,02	7,03	0,3093	1,36	1	1,36	89
25	29,98	0,1	7,00	7,01	0,0836	0,33	25	8,18	73
50	61,04	0,1	7,00	6,98	0,2325	1,01	25	25,15	59
150	208,80	0,1	7,00	6,96	0,3039	1,33	100	133,10	36
200	229,88	0,1	7,00	6,79	0,4059	1,79	100	179,60	22
250	300,00	0,1	7,03	6,84	0,4170	1,85	125	230,88	23

(b)

Cd Rencana (mg/L)	Inlet (mg/L)	Massa Adsorben (g)	pH Awal	pH Akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
10	13,40	0,145	7,00	7,03	0,198	0,96	1	0,96	92,8
25	22,40	0,145	7,03	6,94	0,464	2,14	1	2,14	90,4
50	46,25	0,145	7,00	7,04	0,062	0,35	25	8,78	81,0
150	142,90	0,145	7,00	7,00	0,089	0,47	100	47,30	66,9
200	187,40	0,145	7,03	7,01	0,128	0,65	100	64,70	65,5
250	241,60	0,145	7,03	7,00	0,162	0,79	125	99,75	58,7

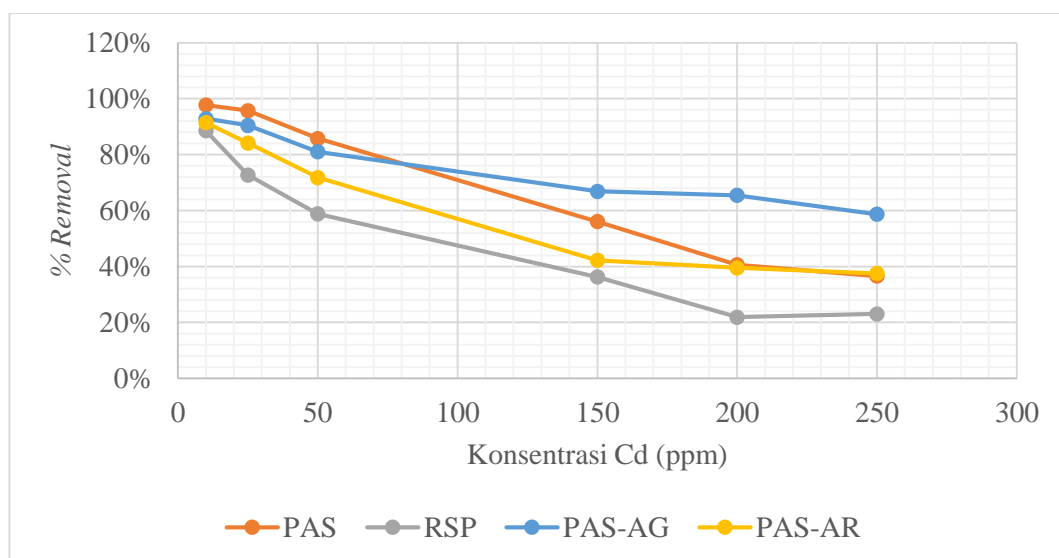
(c)

Cd Rencana (mg/L)	Inlet (mg/L)	Massa Adsorben (g)	pH Awal	pH Akhir	Abs	C (mg/L)	Dilution Factor	Ceq (mg/L)	Percentage Removal (%)
10	9,27	0,14	7,00	7,01	0,161	0,79	1	0,79	91,5
25	22,40	0,14	7,02	6,94	0,046	0,28	12,5	3,55	84,2
50	46,25	0,14	7,05	7,00	0,041	0,26	50	13,05	71,8
150	142,90	0,14	7,00	6,93	0,168	0,83	100	82,60	42,2
200	187,40	0,14	7,00	7,00	0,237	1,13	100	113,30	39,5
250	241,60	0,14	7,00	7,00	0,254	1,21	125	151,00	37,5

(d)

(Sumber : Data Primer, 2016)

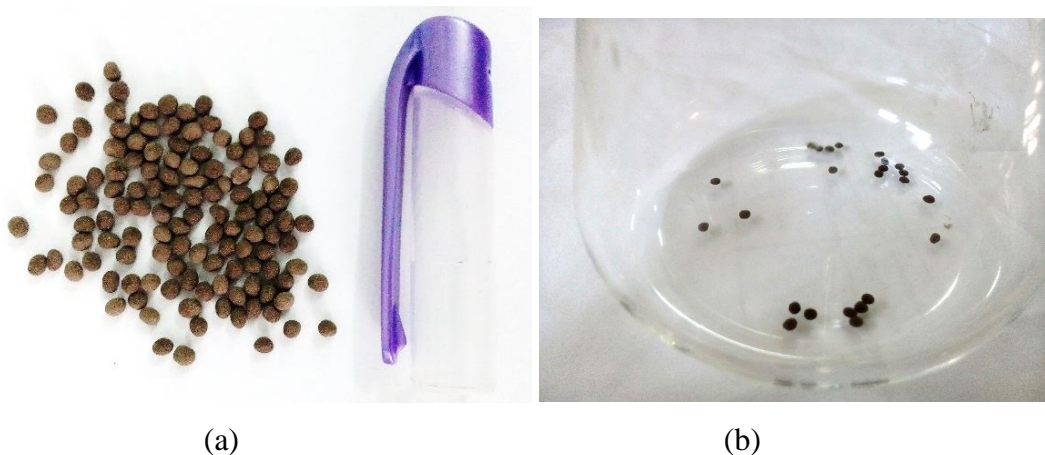
Berdasarkan hasil penelitian, semakin meningkatnya konsentrasi ion logam kadmium dapat menurunkan kapasitas penyerapan ion logam kadmium pada proses adsorpsi, dikarenakan kemampuan adsorben untuk menyerap ion Cd sudah maksimum. Adsorben PAS dienkapsulasi menggunakan sodium alginate gel dan agar, dengan tujuan mempermudah mobilisasi adsorben di dalam air limbah (Gambar 4.8 dan Gambar 4.9). Gambar 4.10 menunjukkan perbandingan menggunakan adsorben *sludge powder*, PAS-AG, dan PAS-AR.



Gambar 4.7 Grafik Hasil Pengujian Variasi Konsentrasi

(Sumber : Data Primer, 2016)

Pada konsentrasi 10 ppm, PAS menghilangkan 98% konsentrasi ion kadmium sedangkan RSP mampu menghilangkan 89%. Pada konsentrasi 25 ppm, PAS menghilangkan 96% konsentrasi ion kadmium, sedangkan RSP menghilangkan 73%. Pada konsentrasi 50 ppm, adsorben modifikasi (PAS) dan RSP mampu menghilangkan 86% dan 59% ion logam kadmium. Pada konsentrasi 250 ppm, PAS mampu menghilangkan 37% konsentrasi ion kadmium, sedangkan RSP hanya menghilangkan 15%. Presentase penyisihan ion logam kadmium oleh adsorben PAS-AG pada konsentrasi 10, 25, 50, 150, 200, dan 250 ppm dengan waktu pengadukan selama 6 jam berturut-turut 92,8%; 90,4%; 81,0%; 66,9%; 65,5%; dan 58,7%, sedangkan adsorben PAS-AR berturut-turut 91,5%; 84,2%; 71,8%; 42,2%; 39,5%; dan 37,5%.



Gambar 4.8 Adsorben PAS-AG (a) dan (b)

(Sumber : Data Primer, 2016)

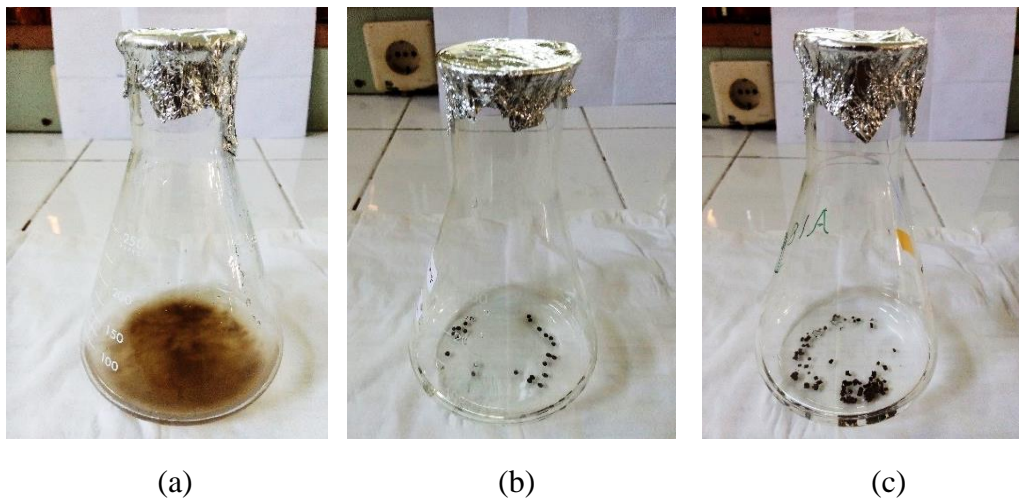


(a)

(b)

Gambar 4.9 Adsorben PAS-AR (a) dan (b)

(Sumber : Data Primer, 2016)



(a)

(b)

(c)

Gambar 4.10 Perbandingan Menggunakan Adsorben (a) PAS, (b) PAS-AG, (c) PAS-AR

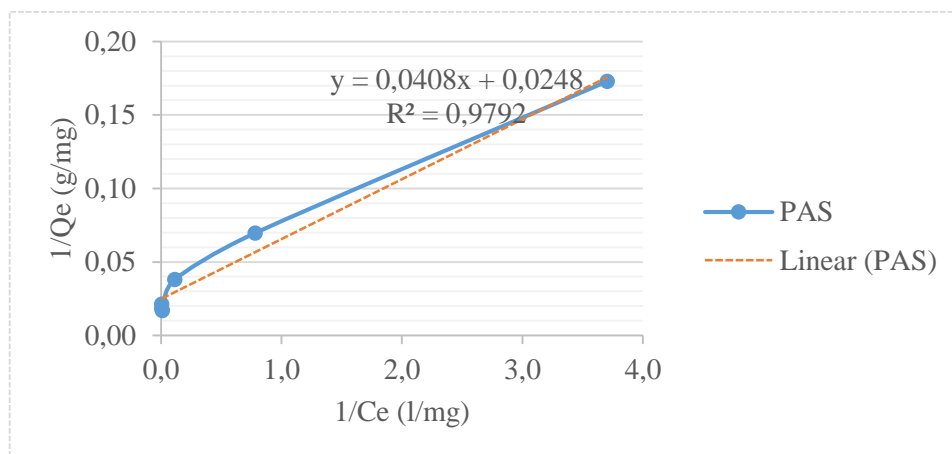
(Sumber : Data Primer, 2016)

4.3.6 Isotermal adsorpsi

Isotermal adsorpsi digunakan untuk memodelkan proses adsorpsi yang terjadi antara adsorben lumpur dengan limbah sistetis yang mengandung kadmium apakah lapisan yang terbentuk monolayar atau multilayer. Model isoterm yang digunakan yaitu Langmuir dan Freundlich dengan membandingkan nilai R^2 yang lebih besar.

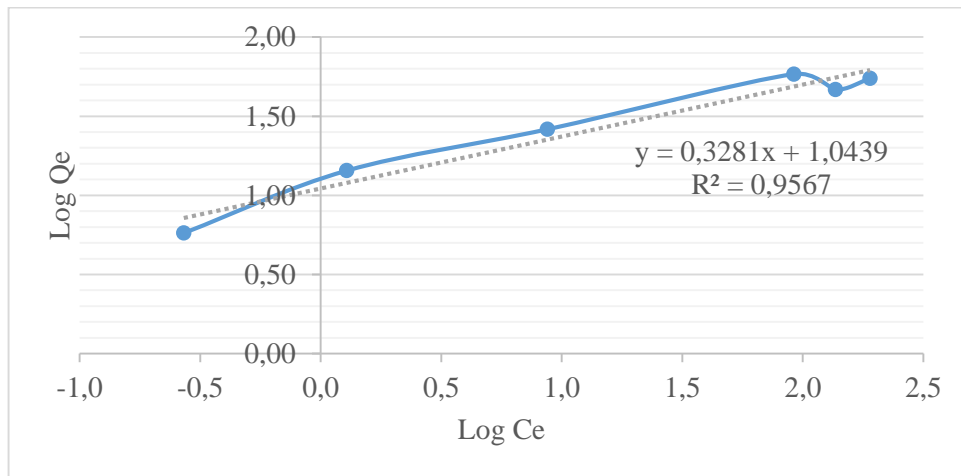
Data isoterm pada adsorben PAS, RSP, PAS-AG, dan PAS-AR ditunjukkan pada Tabel 4.7.

Adsorben PAS mempunyai grafik Langmuir dengan nilai R^2 lebih besar dari nilai R^2 grafik Freundlich. Nilai R^2 pada grafik Langmuir sebesar 0,979 sedangkan pada grafik Freundlich sebesar 0,957. Adsorben PAS masuk ke dalam kriteria Isotermal Langmuir dengan Q_{maks} sebesar 40,3 mg/g dan memiliki konstanta langmuir 0,609. Isotermal langmuir merupakan pemodelan yang menjelaskan bahwa kemampuan *site* hanya dapat menjerap 1 molekul adsorbat, dan tidak ada interaksi antar molekul yang teradsorpsi dengan *site* sekitarnya. Isoterm terjadi akibat adanya lapisan tunggal (*monolayer*) adsorbat permukaan adsorben.



Gambar 4.11 Grafik Isotermal Adsorpsi Langmuir Adsorben PAS

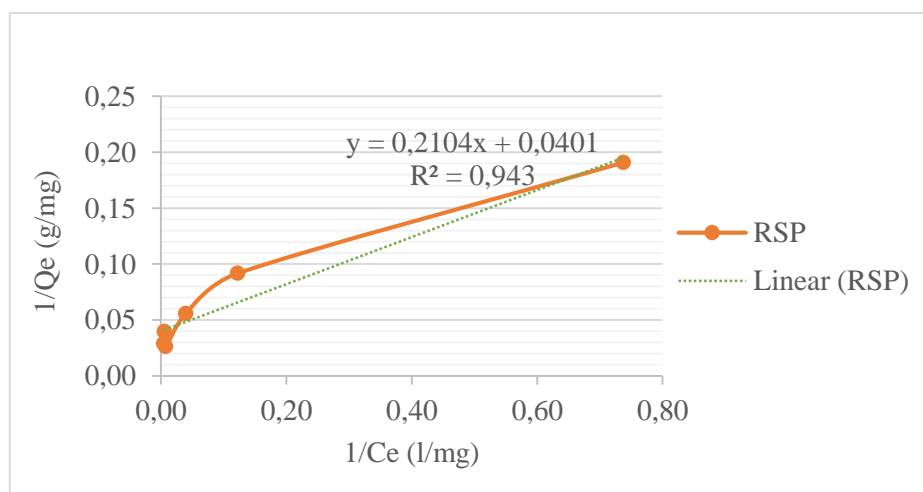
(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.12 Grafik Isotermal Adsorpsi Freundlich Adsorben PAS

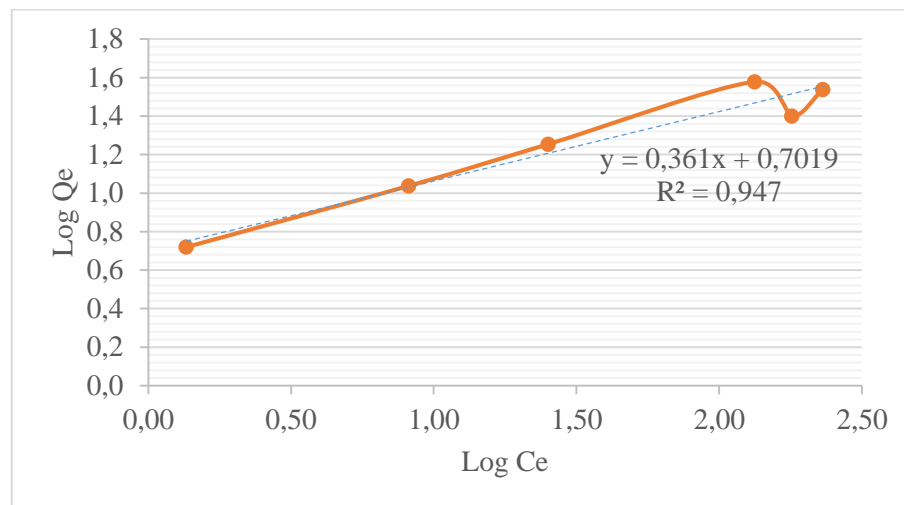
(Sumber : Data Primer, 2016)

Proses adsorpsi dengan adsorben RSP menunjukkan grafik Freundlich dengan nilai R^2 lebih besar dari nilai R^2 grafik Langmuir. Nilai R^2 pada grafik Langmuir sebesar 0,943 sedangkan pada grafik Freundlich sebesar 0,947. Adsorben RSP masuk ke dalam kriteria Isotermal Freundlich dengan konstanta sebesar 2,840 dan memiliki nilai n sebesar 3,048. Model adsorpsi Freundlich menunjukkan bahwa terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (*multilayer*) dan *site* bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap *site*.



Gambar 4.13 Grafik Isotermal Adsorpsi Langmuir Adsorben RSP

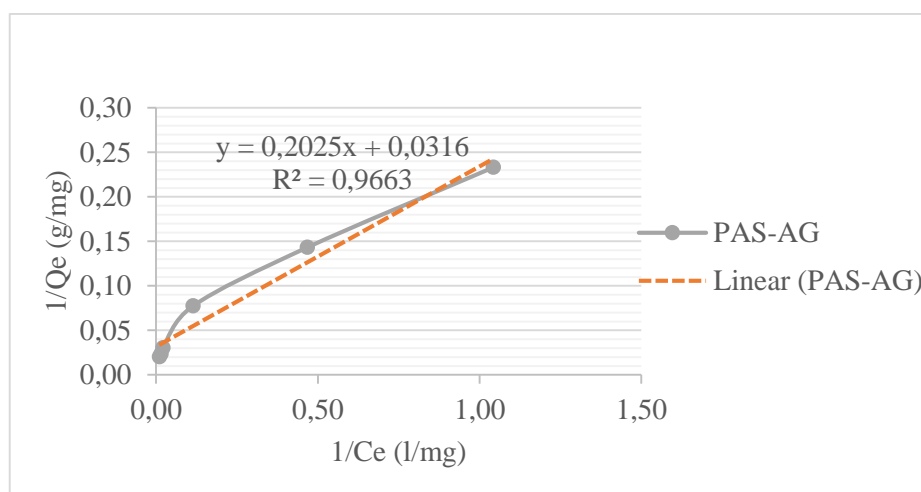
(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.14 Grafik Isotermal Adsorpsi Freundlich Adsorben RSP

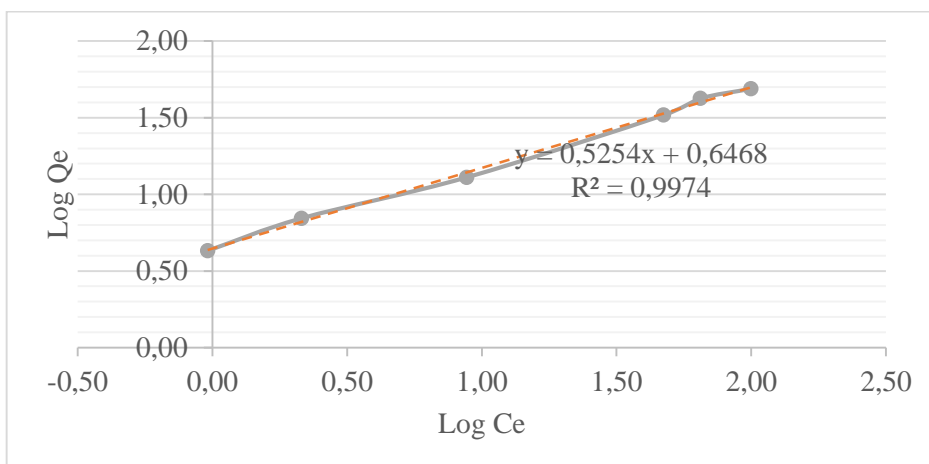
(Sumber : Data Primer, 2016)

Adsorben PAS-AG mempunyai grafik Freundlich dengan nilai R^2 lebih besar dari nilai R^2 grafik Langmuir. Nilai R^2 pada grafik Langmuir sebesar 0,966 sedangkan pada grafik Freundlich sebesar 0,997. Adsorben RSP-AG masuk ke dalam kriteria Isotermal Freundlich dengan konstanta sebesar 1,909 dan memiliki nilai n sebesar 1,903. Model adsorpsi Freundlich menunjukkan bahwa terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (*multilayer*) dan *site* bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap *site*.



Gambar 4.15 Grafik Isotermal Adsorpsi Langmuir Adsorben PAS-AG

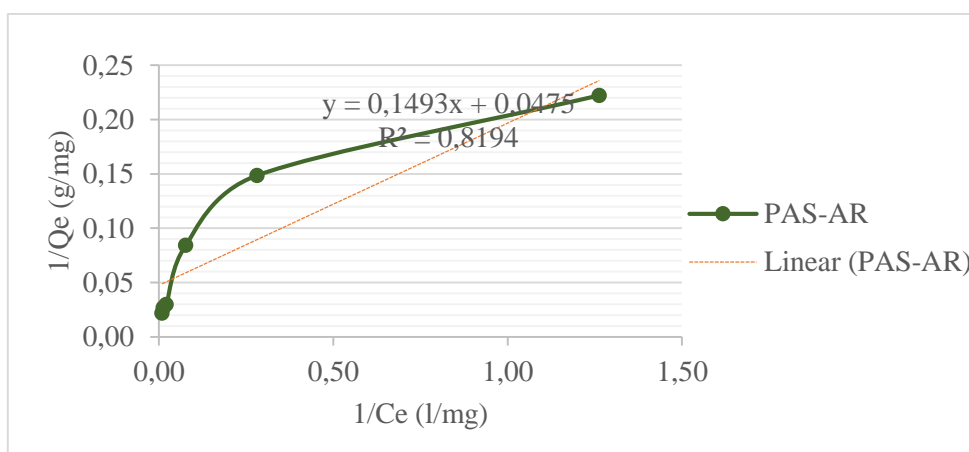
(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.16 Grafik Isotermal Adsorpsi Freundlich Adsorben PAS-AG

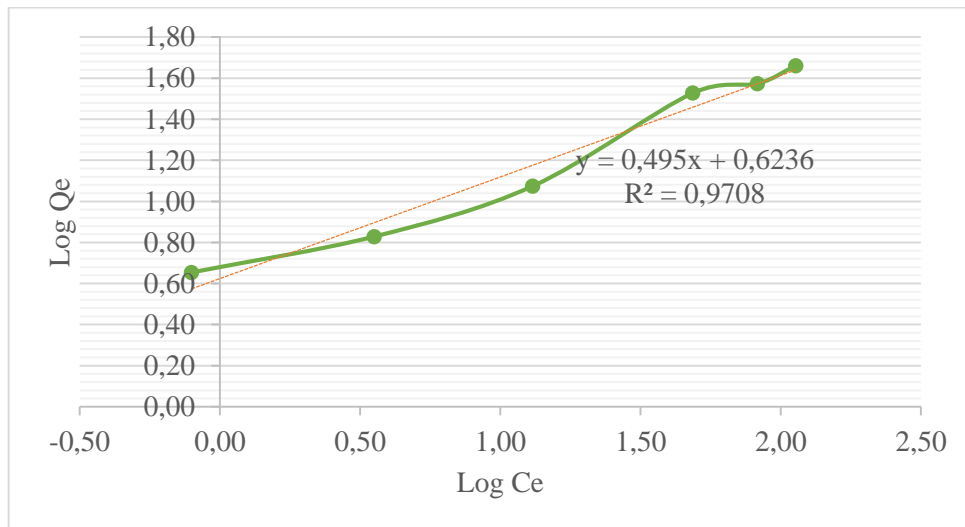
(Sumber : Data Primer, 2016)

Adsorben PAS-AR mempunyai grafik Freundlich dengan nilai R^2 lebih besar dari nilai R^2 grafik Langmuir. Nilai R^2 pada grafik Langmuir sebesar 0,821 sedangkan pada grafik Freundlich sebesar 0,9167. Adsorben RSP-AG masuk ke dalam kriteria Isotermal Freundlich dengan konstanta sebesar 1,866 dan memiliki nilai n sebesar 2,02. Model adsorpsi Freundlich menunjukkan bahwa terdapat lebih dari satu lapisan permukaan (*multilayer*) dan *site* bersifat heterogen, yaitu adanya perbedaan energi pengikatan pada tiap-tiap *site*.



Gambar 4.17 Grafik Isotermal Adsorpsi Langmuir Adsorben PAS-AR

(Sumber : Data Primer, 2016)



Gambar 4.18 Grafik Isotermal Adsorpsi Freundlich Adsorben PAS-AR

(Sumber : Data Primer, 2016)

Adsorben dalam bentuk *powder* yang digunakan dalam proses adsorpsi memiliki kelemahan yakni sulit diambil kembali ketika dicampurkan ke dalam air karena ukurannya yang sangat kecil, sehingga membutuhkan proses penyaringan untuk memisahkan adsorben yang telah dipakai untuk adsorpsi. Dalam penelitian ini dilakukan enkapsulasi adsorben menggunakan Agar dan *Alginate gel*. Keunggulan menggunakan enkapsulasi adsorben yaitu tidak diperlukannya media penyaring untuk memisahkan adsorben dalam bentuk *powder* dan adsorben mudah untuk diambil.

Adsorben PAS mempunyai kandungan gugus hidroksil dan karboksil yang lebih besar setelah proses modifikasi daripada adsorben RSP. Adsorben PAS-AG yaitu adsorben PAS yang dienkapsulasi menggunakan *alginate gel*, sedangkan PAS-AR yaitu adsorben PAS yang dienkapsulasi menggunakan Agar. Adsorben PAS-AG mempunyai bentuk butir, kering, berwarna kecoklatan, sedangkan adsorben PAS-AR mempunyai bentuk kubus, mudah hancur, dan berwarna kecoklatan.

Tabel 4.7 Perbandingan Hasil Isoterm Langmuir dan Freundlich

Adsorben	Langmuir			Freundlich		
	Qm (mg/g)	kL (l/mg)	R ²	Kf (mg/g)	N	R ²
PAS	40,3	0,609	0,979	2,840	3,048	0,957
RSP	24,9	0,190	0,943	2,018	2,770	0,947
PAS-AG	31,6	0,156	0,966	1,909	1,903	0,997
PAS-AR	21,1	0,318	0,821	1,866	2,020	0,917

(Sumber : Data Primer, 2016)

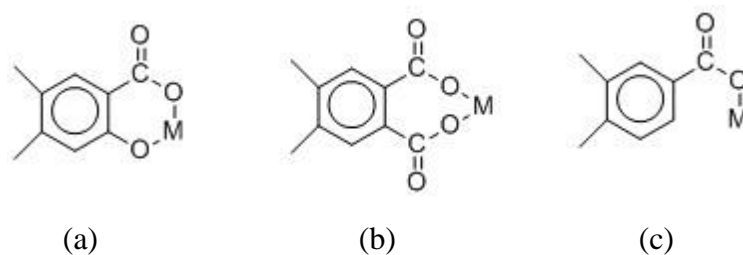
Data pada Tabel 4.7 merupakan perbandingan dari isoterm pada masing-masing adsorben. Adsorben PAS mempunyai kapasitas penyerapan sebesar 40,3 mg/g, sedangkan adsorben RSP mampu menyerap sebesar 24,9 mg/g. Selain itu, kapasitas penyerapan adsorben PAS-AG yakni 31,6 mg/g dan kapasitas penyerapan paling kecil yaitu adsorben PAS-AR sebesar 21,1 mg/g. Kapasitas penyerapan ion kadmium terbesar hingga terkecil berturut-turut yaitu PAS, PAS-AG, RSP, dan PAS-AR. Semakin tinggi nilai kapasitas penyerapan (Qm) maka kemampuan adsorben untuk menyerap ion logam berat semakin tinggi.

Adsorben PAS mempunyai kapasitas penyerapan yang lebih besar dibanding dengan adsorben RSP dikarenakan semakin meningkatnya gugus OH dan C=O pada adsorben PAS setelah proses modifikasi. Gugus yang terdapat pada adsorben PAS dapat menyerap lebih banyak ion logam kadmium karena semakin banyaknya gugus yang dapat mengikat ion positif.

Perbedaan bentuk pada adsorben sangat mempengaruhi kapasitas penyerapan ion logam kadmium. Kapasitas penyerapan ion kadmium oleh adsorben PAS-AG dan PAS-AR justru menurun jika dibandingkan dengan adsorben PAS. Hal ini dikarenakan adsorben dalam bentuk *powder* memiliki *surface area* yg lebih besar sehingga kemampuan adsorbsinya juga lebih besar. Kapasitas penyerapan ion logam kadmium meningkat dengan semakin kecilnya ukuran partikel adsorben, begitu juga sebaliknya semakin besar ukuran partikel adsorben maka semakin kecil penyerapan ion logam yang terjadi (Khosravan dan Lashkari 2011).

Asam humat mempunyai peran penting dalam proses adsorpsi Cd²⁺ karena mengandung beberapa kelompok fungsional seperti hidroksil. Kemampuan senyawa

humat berinteraksi dengan kation logam disebabkan oleh sebagian besar gugus-gugus fungsional asam humat mengandung atom oksigen seperti -COOH , fenolat, enolat, -OH alkoholat dan C=O (Rahmawati, 2011). Pengikatan ion logam (M^{2+}) dengan asam humat yang mungkin terjadi diantaranya ikatan antara karboksil dan hidroksil fenol, ikatan antara dua gugus karboksil, dan ikatan dengan gugus karboksil (Manahan, 2010; Siswoyo dkk, 2014b).



Gambar 4.19 (a) ikatan antara karboksil dengan hidroksil fenol (b) ikatan antara dua gugus karboksil, dan (c) ikatan dengan gugus karboksil

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Siswoyo dkk (2014b), aluminium sulfat memiliki kemampuan yang rendah untuk menyerap ion kadmium karena Al tidak mempunyai peran penting dalam proses adsorpsi ion logam. Oksida besi yang terdapat pada lumpur PDAM sangat berpotensi sebagai adsorben untuk ion logam (Phuengprasop, 2011). Penyerapan ion logam pada permukaan oksida besi dapat terjadi melalui interaksi non elektrostatis, mekanisme adsorpsi ion logam (M^{2+}) pada permukaan oksida besi (SOH) ditunjukkan pada reaksi berikut (Dzombak, 1990; Phuengprasop, 2011) :

