

PEMODELAN MATEMATIS PENGURANGAN COD DALAM AIR LIMBAH INDUSTRI PENYAMAKAN KULIT SECARA ADSORPSI KONTINYU MENGGUNAKAN ABU TERBANG BAGAS

MATHEMATICAL MODELLING FOR REDUCTION OF COD IN TANNERY WASTEWATER THROUGH CONTINUOUS ADSORPTION USING BAGASSE FLY ASH

Agus Prasetya¹⁾, Sarto¹⁾, Muhammad Sholeh²⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

²⁾Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik, Yogyakarta

Email: sholeh_tahunan@yahoo.com

Diterima: 10 Januari 2013

Direvisi: 20 Maret 2013

Disetujui: 23 April 2013

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain suitable mathematical model for Chemical Oxygen Demand (COD) removal originated from tannery wastewater using bagasse fly ash in continuous system. In the column experiment, effect of flowrate, concentration of wastewater, and bulk density were studied. Three models: Adams-Bohart, Thomas, and Yan were applied to experimental data to predict the breakthrough curve. The best model was evaluated using correlation coefficients. Yan model was found to give the most accurate to describe dynamic behavior of the column experiment. The best result was obtained at flowrate of 100 mL/min, concentration of 400 mg/L, and bulk density of 61 g/L. The Yan kinetic constant (k_y) and the adsorption capacity (q_y) were 0.3210 mL/mg/min and 17.0947 mg/g respectively and the correlation coefficient obtained was 0.9379.

Keywords: Chemical Oxygen Demand, tannery wastewater, bagasse fly ash, adsorption

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan model matematis yang sesuai untuk proses pengurangan COD dalam air limbah industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara kontinyu. Variasi percobaan adsorpsi dalam kolom yang dilakukan yaitu: kecepatan aliran air limbah, konsentrasi air limbah, dan bobot isi. Persamaan Adams-Bohart, Thomas, dan Yan diaplikasikan ke data percobaan untuk memprediksikan kurva *breakthrough*. Koefisien korelasi digunakan untuk mengevaluasi model terbaik. Proses pengurangan COD dengan abu terbang bagas secara kontinyu dalam kolom paling cocok dimodelkan dengan model Yan. Hasil terbaik diperoleh pada kecepatan aliran air limbah 100 mL/menit, konsentrasi air limbah 400 mg/L, dan bobot isi 61 g/L. Parameter konstanta kinetika (k_y) dan kapasitas adsorpsi (q_y) yang diperoleh berturut-turut sebesar 0,3210 mL/mg/menit dan 17,0947 mg/g dengan nilai koefisien korelasi yang didapatkan yaitu 0,9379.

Kata kunci: Chemical Oxygen Demand, air limbah industri penyamakan kulit, abu terbang bagas, adsorpsi

PENDAHULUAN

Industri penyamakan kulit dikenal mengkonsumsi air dalam jumlah besar. Polusi yang ditimbulkan berasal dari berbagai bahan organik dan anorganik yang dipakai selama proses penyamakan, diantaranya bahan penyamak, garam, minyak, surfaktan, cat, fungisida, dan lain-lain. Karena keterbatasan proses pengolahan air limbah primer dan sekunder, alternatif lain proses telah diusulkan, diantaranya elektrokoagulasi (Sengil *et al.*, 2009; Apaydin *et al.*, 2009), wetland (Calheiros *et al.*, 2009), membran (Stoller *et al.*, 2013) dan adsorpsi (Yakubu *et al.*, 2008).

Adsorpsi diketahui merupakan metode yang efisien untuk menghilangkan warna, bau, minyak, dan organik dari air limbah. Hal penting dalam proses ini adalah menggunakan adsorben yang murah namun efektif, diantaranya abu terbang bagas. Abu terbang bagas adalah limbah industri gula yang didapat dari hasil pembakaran bagas untuk boiler. Bahan ini kurang memiliki nilai tambah bagi pabrik gula dan hanya perlu ongkos pengangkutan apabila ingin memanfaatkannya. Beberapa penelitian pemanfaatan abu terbang bagas untuk mengurangi COD dari air limbah telah dilakukan, diantaranya air limbah penyulingan minuman beralkohol (Kulkarni, *et al.*, 2011) dan air limbah industri gula (Lakdawala and Patel, 2012).

Desain *adsorber fixed bed* memerlukan data kesetimbangan adsorpsi, kinetika dan pemodelan matematis yang sesuai berdasarkan kurva *breakthrough* yang diperoleh dari percobaan skala laboratorium. Bentuk kurva *breakthrough* dalam kolom dipengaruhi antara lain oleh kecepatan aliran fluida, konsentrasi adsorbat dalam umpan, dan tinggi *bed*. Model matematis telah banyak dikembangkan untuk mendiskripsikan penyerapan polutan pada *adsorber* berbentuk kolom (Pokhrel and Viraraghavan, 2008; Ghomshe *et al.*, 2011; Sekhula *et al.*, 2012).

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan bentuk model matematis yang sesuai untuk proses pengurangan COD dalam air limbah industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara kontinyu.

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

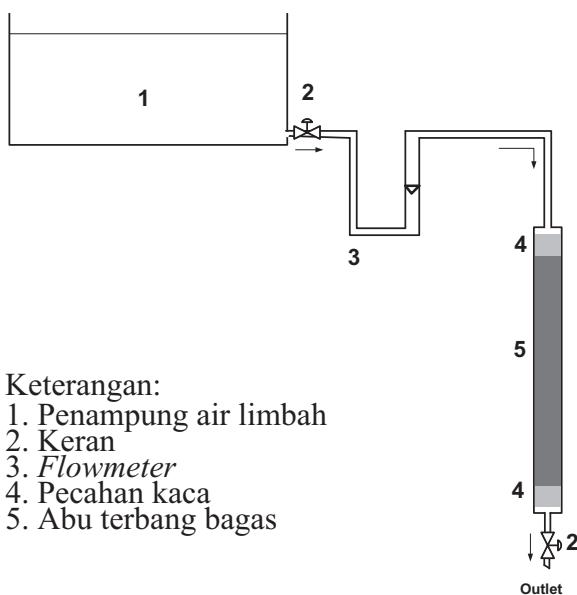
Abu terbang bagas diperoleh dari *dust collector* PT. Madubaru Yogyakarta. Air limbah industri penyamakan kulit diperoleh dari Laboratorium Penyamakan Kulit Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik. H_2SO_4 dan H_2O_2 *analytical grade* (Merck).

Peralatan Penelitian

Rangkaian alat kolom adsorpsi, terlihat pada Gambar 1, terdiri dari kolom adsorpsi dengan diameter 2,5 cm berisi abu terbang bagas dengan ketebalan 40 cm dan pecahan kaca, bak penampung air limbah, *flowmeter* dan keran.

Metode Penelitian

Air limbah dengan konsentrasi tertentu sebanyak 50 L dimasukkan ke dalam bak penampung lalu dialirkan secara gravitasi dengan kecepatan tertentu ke dalam kolom yang telah diisi dengan abu terbang bagas dengan bobot isi tertentu. Abu terbang bagas yang digunakan berukuran -20+35 mesh. Sebelum dan sesudah abu terbang bagas diberi pecahan kaca untuk menghomogenkan aliran limbah. Setiap beberapa menit diambil sampel sebanyak 5 mL lalu diukur kadar CODnya.



Gambar 1. Rangkaian alat adsorpsi secara kontinyu dalam kolom

Aliran dihentikan bila kolom telah jenuh. Variasi yang dilakukan yaitu kecepatan aliran air limbah 20, 50, dan 100 mL/menit, konsentrasi air limbah 200 dan 400 mg/L, dan bobot isi 61 dan 89 g/L.

Kadar COD air limbah diukur sesuai SNI 6989.73:2009 Air dan air limbah – bagian 73: Cara uji kebutuhan oksigen kimiawi (*Chemical Oxygen Demand/COD*) dengan refluks tertutup secara titrimetri (BSN, 2009).

Data dievaluasi menggunakan tiga model, yaitu Adams-Bohart, Thomas, dan Yan. Model Adams-Bohart dituliskan dalam bentuk linier sebagai berikut (Ghomshe *et al.*, 2011):

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB} C_0 t - k_{AB} q_{AB} \frac{z}{U} \quad (1)$$

dimana C adalah konsentrasi COD limbah setelah melewati kolom adsorpsi, mg/L, C_0 adalah konsentrasi COD limbah sebelum adsorpsi, mg/L, k_{AB} adalah konstanta kinetika pada model Adams-Bohart, mL/mg/menit, t adalah waktu pengaliran, menit, q_{AB} adalah kapasitas adsorpsi pada model Adams-Bohart, mg/L, z adalah posisi arah aksial dalam kolom, cm, dan U adalah kecepatan aliran limbah melewati kolom, cm/menit.

Model Thomas dituliskan sebagai berikut (Sekhula *et al.*, 2012)

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{k_{Th}}{Q} q_{Th} W - k_{Th} C_0 t \quad (2)$$

dimana k_{Th} adalah konstanta kinetika pada model Thomas, mL/mg/menit, Q adalah debit cairan melewati kolom, mL/menit, q_{Th} adalah kapasitas adsorpsi pada model Thomas, mg/g, dan W adalah massa abu terbang bagas, g.

Yan *et al.* (2001) dalam Pokhrel and Viraraghavan (2008) mengusulkan suatu persamaan empiris yang bisa mengatasi kelemahan Model Thomas khususnya dalam memprediksi konsentrasi limbah pada waktu nol. Model Yan dituliskan sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = a \ln V - a \ln f \quad (3)$$

$$f = \frac{k_Y q_Y W}{Q} \quad (4)$$

$$a = \frac{k_Y C_0}{Q} \quad (5)$$

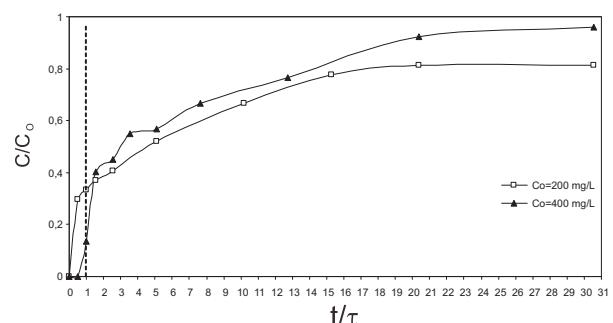
dimana V adalah volume limbah, mL, k_Y adalah konstanta kinetika pada model Yan, mL/mg/menit, dan q_Y adalah kapasitas adsorpsi pada model Yan, mg/g.

HASIL DAN PEMBAHASAN

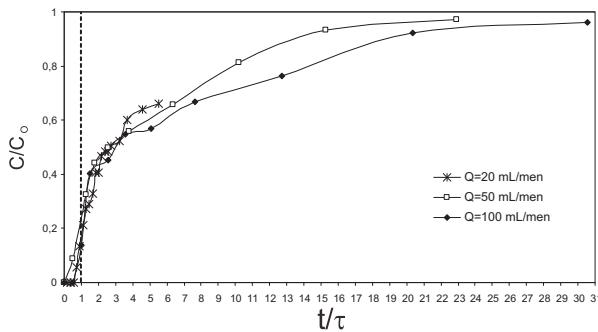
Pengaruh konsentrasi COD umpan

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin kecil konsentrasi COD umpan memberikan kurva *breakthrough* yang semakin landai. Hal ini menunjukkan bahwa volume limbah yang dapat dilewatkan melalui kolom sampai terjadinya kondisi jenuh semakin besar dengan mengecilnya konsentrasi COD umpan. Konsentrasi COD umpan yang semakin besar mempercepat tercapainya kondisi jenuh dari abu terbang bagas. Hal ini karena semakin banyaknya permukaan tempat adsorpsi yang tertutupi oleh polutan (Han *et al.*, 2009 dalam Nidheesh *et al.*, 2013).

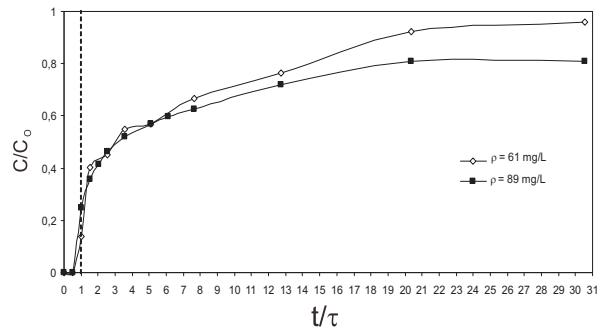
C/C_0 naik secara tajam di awal kurva *breakthrough* sebelum $t/\tau=1$. Hal ini menunjukkan bahwa pada percobaan ini difusi aksial cukup signifikan dan/atau terjadi *channeling*. Fenomena yang sama diperoleh oleh Pokhrel and Viraraghavan (2008). Terjadi perubahan gradien kurva *breakthrough* yang drastis pada $C/C_0 > 0,4$ sehingga pada $t/\tau=30$ adsorben belum mencapai kondisi jenuh. Hal ini disebabkan terjadi *channeling* dan/atau pada percobaan ini proses yang terjadi adalah adsorpsi multikomponen. Setiap senyawa memiliki kecepatan adsorpsi ke dalam abu



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi COD umpan terhadap kurva breakthrough ($Q=100$ mL/menit; ρ = bobot isi = 61 mg/L; τ = waktu tinggal cairan dalam kolom = 2,0 menit)



Gambar 3. Pengaruh kecepatan aliran limbah terhadap kurva *breakthrough* ($C_o=400$ mL/men; $\rho=61$ mg/L)



Gambar 4. Pengaruh bobot isi abu terbang bagas terhadap kurva *breakthrough* ($Q=100$ mL/menit; $C_o=400$ mg/L; $\tau=2,0$ menit)

terbang bagas yang berbeda, sehingga zona transfer massa yang terbentuk menjadi sangat lebar.

Pengaruh kecepatan aliran air limbah

Gambar 3 memperlihatkan bahwa semakin besar kecepatan aliran air limbah menghasilkan kurva *breakthrough* yang semakin landai. Peningkatan kecepatan aliran air limbah menghasilkan kapasitas kolom dalam mengurangi COD yang semakin besar.

Pengaruh bobot isi abu terbang bagas

Gambar 4 memperlihatkan bahwa bobot isi yang semakin besar memberikan kurva *breakthrough* yang semakin landai. Volume limbah yang dapat dilewatkan melalui kolom sampai terjadinya kondisi jenuh semakin besar dengan membesarnya bobot isi abu terbang bagas. Hal ini disebabkan massa abu terbang bagas dalam kolom pada bobot isi 89 mg/L lebih besar sehingga polutan yang terjerap bisa lebih banyak.

Penentuan konstanta pada ketiga model matematis

Model Adams-Bohart diaplikasikan untuk mendeskripsikan bagian awal dari kurva *breakthrough*. Data percobaan dalam kolom digunakan untuk menentukan konstanta dalam persamaan Adams-Bohart yaitu k_{AB} dan q_{AB} dengan membuat grafik hubungan antara t dengan $\ln(C/C_o)$. Linierisasi dilakukan pada rentang nilai C/C_o di atas 0 dan di bawah 0,55. Nilai $C/C_o=0$ secara matematis tidak bisa digunakan untuk

menghitung nilai $\ln(C/C_o)$. Nilai di atas $C/C_o=0,55$ dilihat dari bentuk kurva *breakthrough* yang diperoleh tidak cocok dengan kurva model Adams-Bohart yang berbentuk eksponensial.

Konstanta kinetika Thomas (k_{TH}) dan kapasitas maksimum kolom (q_{TH}) dengan membuat hubungan antara t dengan $\ln(C_o/C-1)$. Linierisasi dilakukan pada rentang nilai C/C_o di atas 0 dan di bawah 1 karena nilai $C/C_o = 0$ dan $C/C_o = 1$ secara matematis tidak bisa digunakan untuk menghitung nilai $\ln(C/C-1)$.

Konstanta kinetika Yan (k_Y) dan kapasitas maksimum kolom (q_Y) ditentukan dengan membuat hubungan antara $\ln V$ dengan $\ln(C/(C_o-C))$. Linierisasi dilakukan pada rentang nilai C/C_o di atas 0 dan di bawah 1 karena nilai $C/C_o = 0$ dan $C/C_o = 1$ secara matematis tidak bisa digunakan untuk menghitung nilai $\ln(C/(C_o-C))$.

Hasil perhitungan k_{AB} dan q_{AB} dari Persamaan (1), k_{TH} dan q_{TH} dari Persamaan (2), serta k_Y dan q_Y dari Persamaan (3) terangkum pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi umpan limbah cair mengakibatkan kapasitas maksimum kolom pada kondisi operasi tersebut (q_{AB} , q_{TH} , dan q_Y) semakin tinggi. Menurut Aksu dan Gonen (2004), fenomena ini terjadi karena perbedaan konsentrasi yang tinggi memberikan *driving force* yang lebih besar sehingga kapasitas yang lebih tinggi dapat dicapai pada kolom dengan konsentrasi umpan yang lebih tinggi.

Tabel 1. Parameter model Adams-Bohart, Thomas, dan Yan pada berbagai variasi percobaan

Model Adams-Bohart

variasi ke	C_o (mg/L)	Q (mL/men)	ρ (g/L)	k_{AB} (mL/mg/men)	q_{AB} (mg/g)	R^2
1	400	100	61	0,273	41,68	0,6603
2	200	100	61	0,346	32,04	0,9844
3	400	50	61	0,312	28,04	0,6608
4	400	20	61	0,168	22,60	0,7257
5	400	100	89	0,351	24,72	0,8562

Model Thomas

variasi ke	C_o (mg/L)	Q (mL/men)	ρ (g/L)	k_{Th} (mL/mg/men)	q_{Th} (mg/g)	R^2
1	400	100	61	0,1939	27,12	0,8777
2	200	100	61	0,1705	25,61	0,8531
3	400	50	61	0,1689	28,63	0,8414
4	400	20	61	0,1340	23,24	0,7213
5	400	100	89	0,1026	21,81	0,7934

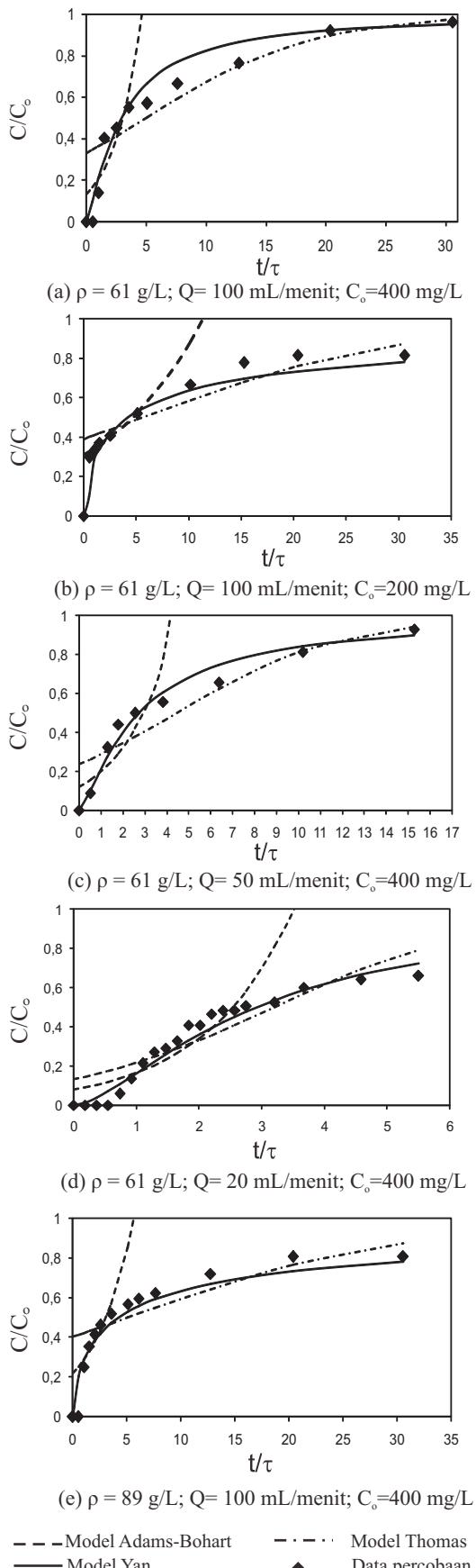
Model Yan

variasi ke	C_o (mg/L)	Q (mL/men)	ρ (g/L)	k_Y (mL/mg/men)	q_Y (mg/g)	R^2
1	400	100	61	0,3210	17,0947	0,9379
2	200	100	61	0,3095	16,4547	0,9539
3	400	50	61	0,1596	13,9749	0,9586
4	400	20	61	0,0687	12,5143	0,9164
5	400	100	89	0,1866	14,6137	0,9796

Harga konstanta kinetika (k_{Th} dan k_Y) menunjukkan kecenderungan semakin tinggi pada konsentrasi awal yang semakin tinggi, namun konstanta kinetika Adams-Bohart (k_{AB}) semakin rendah pada konsentrasi awal yang semakin tinggi. k_{AB} mengalami kecenderungan yang terbalik dengan konstanta kinetika yang lain. Hal ini menunjukkan asumsi kecepatan adsorpsi yang didekati dengan kecepatan kinetika *quasi-chemical* pada model Adams-Bohart tidak dapat digunakan pada sistem ini. Terlihat pada Tabel 1 bahwa nilai koefisien korelasi yang diperoleh pada model Adams-Bohart tidak terlalu besar. Kecepatan aliran air limbah yang semakin tinggi menyebabkan kapasitas kolom semakin tinggi. Hal ini menunjukkan kecepatan yang semakin tinggi meningkatkan *driving force* proses adsorpsi. Harga konstanta kinetika (k_{Th} dan k_Y) juga meningkat seiring

kenaikan kecepatan aliran cairan. Kenaikan harga konstanta kinetika Thomas dan Yan memperlihatkan bahwa tahanan transfer massa di lapisan cairan tidak dapat diabaikan pada kondisi operasi yang dilakukan. Konstanta kinetika Adams-Bohart yang diperoleh tidak memperlihatkan kecenderungan yang jelas. Model ini tampak tidak valid untuk sistem ini meskipun hanya untuk bagian awal dari kurva *breakthrough*. Bobot isi yang semakin besar mengakibatkan kapasitas maksimum kolom dan konstanta kinetika semakin rendah. Hal ini disebabkan karena pada bobot isi yang lebih besar, jarak antar butir abu terbang bagas semakin rapat dan permukaan luar butir yang saling bersinggungan semakin besar sehingga luas permukaan butir yang efektif berkонтак dengan cairan menjadi semakin kecil.

Gambar 5 memperlihatkan kurva



Gambar 5. Kurva breakthrough data eksperimen model Adams-Bohart, model Thomas, dan model Yan

breakthrough tiap variasi percobaan yang diperoleh dari data eksperimen, model Adams-Bohart, model Thomas, dan model Yan. Perbandingan antara data percobaan dengan ketiga model menunjukkan bahwa hanya ada satu yang cocok pada keseluruhan rentang C/C_0 yaitu model Yan. Model Thomas hanya bagus untuk daerah akhir kurva breakthrough ($C/C_0 > 0,55$). Model Adams-Bohart tidak cukup baik untuk menggambarkan daerah awal kurva breakthrough. Daerah dimana $C/C_0 = 0$ yaitu di awal waktu operasi kolom hanya dapat didekati dengan model Yan. Daerah akhir dapat didekati dengan model Thomas dan Yan.

Model Adams-Bohart berasumsi bahwa kecepatan adsorpsi dapat didekati dengan kecepatan kinetika *quasi-chemical* dan tidak ada dispersi aksial (Chu *et al.*, 2010). Penyederhanaan tersebut tidak tepat untuk diaplikasikan pada percobaan ini. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa sifat makroskopis dari abu terbang bagas seperti bobot isi mempengaruhi konstanta kinetika sehingga fase dalam kolom tidak dapat dianggap pseudo homogen. Bentuk kurva breakthrough memperlihatkan kemungkinan dispersi aksial cukup signifikan dan/atau terjadi *channeling*.

Model Thomas berasumsi proses adsorpsi mengikuti model Langmuir dan tidak ada dispersi aksial serta driving force mengikuti kinetika order dua (Aksu dan Gonen, 2004). Menurut Sholeh *et al* (2012) hasil percobaan secara *batch* menunjukkan bahwa *adsorption isotherm* untuk sistem ini lebih cocok digambarkan dengan model Freundlich. Model ini termasuk persamaan empiris yang paling awal digunakan untuk mendeskripsikan data kesetimbangan adsorpsi. Penurunan model Thomas yang berdasarkan kinetika reaksi order dua juga tidak tepat digunakan pada percobaan ini karena tahanan transfer massa di lapisan cairan terbukti tidak dapat diabaikan.

Model Yan merupakan persamaan empiris untuk memperbaiki model Thomas (Pokhrel dan Viraraghavan, 2008). Hasil perhitungan koefisien korelasi menunjukkan bahwa model Yan berhasil memperbaiki hasil buruk model Thomas dalam menggambarkan daerah awal kurva breakthrough.

KESIMPULAN

Proses pengurangan COD dengan abu terbang bagas secara kontinyu dalam kolom paling cocok dimodelkan dengan model Yan. Pada semua variasi percobaan, nilai koefisien korelasi dari model Yan di atas 0,9. Model Thomas hanya bagus untuk daerah akhir kurva *breakthrough* ($C/C_0 > 0,55$). Model Adams-Bohart tidak cukup baik untuk menggambarkan daerah awal kurva *breakthrough*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik atas pemberian izin penggunaan fasilitas peralatan laboratorium selama pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Aksu, Z. and Gonen, F., 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curve, *Process Biochemistry*, 39: 599-613.
- Apaydin, O., Kurt, U. and Gonullu, M. T., 2009. An investigation on the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation, *Global NEST Journal*, 11(4): 546-555.
- BSN (Badan Standardisasi Nasional), 2009. *SNI 6989.73:2009 Air dan air limbah – bagian 73: cara uji kebutuhan oksigen kimia (chemical oxygen demand/ COD) dengan refluks tertutup secara titrimetri*.
- Calheiros, C. S. C., Rangel, A. O. S. S. and Castro, P. M. L, 2009. Treatment of industrial wastewater with two-stage constructed wetlands planted with *Typha latifolia* and *Phragmites australis*, *Bioresource Technology*, 100: 3205-3213.
- Chu, K. H., Feng, X., Kim, E.Y. and Hung, Y., 2011. Biosorption Parameter Estimation with Genetic Algorithm, *Water*, 3:177-195.
- Ghomshe, S. M., Mousavi, S. M., Soltanieh, M. and Kordi, A. K. S., 2011. Batch and column study of haloacetic acids adsorption onto granular activated carbon, *Scientific Research and Essays*, 6(16): 3553-3560.
- Kulkarni, S. J., Patil, S. V. and Bhalerao, Y. P., 2011. Flyash adsorption studies for organic matter removal accompanying increase in dissolved oxygen, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2(6): 434-438.
- Lakdawala, M. M. and Patel, Y. S., 2012, The effect of low cost material bagasse fly ash to the removal of COD Contributing component of combined waste water of sugar industry, *Archives of Applied Science Research*, 4(2): 852-857
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., Ramesh, S. T. and Singh, T. S. A., 2013. Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column, *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 6(1): 18-29.
- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T., 2008. Arsenic removal in an iron oxide-coated fungal biomass column: analysis of breakthrough curves, *Bioresource Technology*, 99: 2067–2071.
- Sekhula, M. M., Okonkwo, J. O., Zvinowanda, C. M., Agyei, N. N. and Chaudhary, A. J., 2012. Fixed bed column adsorption of Cu (II) onto maize tassel-PVA beads, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 3(2): 1-5.
- Sengil, I. A., Kulac, S. and Ozacar, M., 2009. Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Material*, 176: 940-946.
- Sholeh, M., Prasetya, A. dan Sarto, 2012, Pengolahan air limbah industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara batch, *Majalah Kulit, Karet dan Plastik*, 28(1): 25-33.
- Stoller, M., Sacco O., Sannino, D. and Chianese, A., 2013. Successful integration of membrane technologies in a conventional purification process of tannery wastewater streams, *Membranes*, 3: 126-135.
- Yakubu, M. K., Gumel, M. S. and Abdullahi, A. M., 2008. Use of activated carbon

from date seeds to treat textile and tannery effluents, *African Journal of Science and Technology*, 9(1): 39-49.