

ADSORPSI AMONIA DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PENYAMAKAN KULIT MENGGUNAKAN ABU TERBANG BAGAS

ADSORPTION OF AMMONIA FROM TANNERY WASTEWATER USING BAGASSE FLY ASH

Rihastiwi Setiya Murti*, Christiana Maria Herry Purwanti, Suyatini
Balai Besar Kulit, Karet, dan Plastik, Yogyakarta
*E-mail: rihastiwi@gmail.com

Diterima: 21 Oktober 2013 Direvisi: 12 Desember 2013 Disetujui: 20 Desember 2013

ABSTRACT

The aim of this study is to reduce ammonia concentration in tannery wastewater using bagasse fly ash in a batch adsorption system. Experiments were conducted to study the effect of various parameters such as adsorbent dose and contact time. Data analysis was performed by calculating the efficiency of adsorption and fitting the data into Freundlich and Langmuir isotherm models. Correlation coefficient and mean squared error were used to evaluate the performance of the models. From the results, it was found that the operating conditions to achieve an optimum removal efficiency of 45.72% are 1 hour contact time and 2 grams of bagasse fly ash. The results also indicate that the data fits Langmuir model well where Langmuir constant Q^0 , b , and correlation coefficient were found to be 0.706 mg/g, 0.209 L/mg, and 0.9424, respectively.

Keywords: Ammonia, adsorption, bagasse fly ash, tannery wastewater

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengurangi kadar amonia dalam limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara *batch*. Variasi percobaan secara *batch* yaitu berat abu terbang bagas dan waktu adsorpsi. Analisis data dilakukan dengan penghitungan efisiensi penjerapan dan memasukkan data ke persamaan *isotherm* Freundlich dan Langmuir. Koefisien korelasi dan *mean squared error* digunakan untuk mengevaluasi model terbaik. Kondisi optimum adsorpsi amonia secara *batch* dalam penelitian ini berada pada waktu kontak 1 jam, berat abu terbang bagas 2 gram, dan efisiensi penjerapan 45,72%. Persamaan yang cocok untuk menggambarkan adsorpsi amonia dalam limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas ini adalah persamaan Langmuir. Konstanta persamaan Langmuir Q^0 , b , dan koefisien korelasi yang diperoleh masing-masing 0,706 mg/g, 0,209 L/mg, dan 0,9424.

Kata kunci: Amonia, adsorpsi, abu terbang bagas, limbah cair industri penyamakan kulit

PENDAHULUAN

Industri penyamakan kulit merupakan industri yang menggunakan bahan kimia dan air dalam jumlah besar. Proses penyamakan kulit dimulai dari proses *soaking*, *liming*, *deliming*, *bating*, *pickling*, *tanning*, *dyeing*, *fatliquoring* dan *finishing*. Dalam proses operasionalnya,

industri penyamakan kulit menghasilkan limbah cair, limbah padat dan gas. Dari ketiga limbah tersebut, limbah cair merupakan limbah yang paling banyak dihasilkan. Berkembangnya industri ini bermanfaat bagi pertumbuhan ekonomi, tetapi di sisi lain membawa dampak negatif yaitu menurunnya kualitas lingkungan

akibat pembuangan limbah yang dihasilkan.

Tahapan proses dalam pengolahan limbah cair industri penyamakan kulit meliputi pengolahan primer, pengolahan sekunder, dan pengolahan tersier. Hasil dari pengolahan limbah primer dan sekunder dapat menurunkan parameter limbah penyamakan kulit seperti BOD, COD, TSS, pH, minyak lemak dan kadar krom total, tetapi kadar amonia dalam limbah cair terolah (*outlet*) industri penyamakan kulit masih tinggi meskipun telah melalui ketiga tahap pengolahan tersebut. Adanya amoniak dalam limbah cair industri penyamakan kulit disebabkan karena dalam proses penyamakan kulit menggunakan amonium sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) yaitu pada proses *deliming* (proses pembuangan kapur). Menurut Rezakazemi *et al.* (2012), amoniak bersifat racun bagi mayoritas ikan dan teroksidasi secara biologis oleh mikroorganisme menjadi nitrit yang berbahaya bagi manusia. Kadar amonia maksimum yang diperbolehkan dalam buangan air limbah industri penyamakan kulit menurut Gubernur Kepala Daerah Istimewa Yogyakarta (2010) adalah sebagai berikut: 0,5 mg/L untuk proses penyamakan kulit menggunakan bahan penyamak nabati; 0,2 mg/L untuk proses penyamakan kulit menggunakan krom dari kulit *wet blue* dan 0,4 mg/L untuk proses penyamakan kulit menggunakan krom dari kulit mentah garaman.

Pengolahan tersier untuk menghilangkan polutan dalam air limbah dapat dilakukan dengan cara proses oksidasi, filtrasi membran dan adsorpsi. Adsorpsi diketahui merupakan metode yang paling efisien untuk menghilangkan warna, bau, minyak, dan organik dari air limbah. Karbon aktif menjadi adsorben yang paling banyak dipakai karena kemampuan adsorpsinya yang sangat bagus, tetapi kelemahannya adalah harganya yang mahal. Untuk itu perlu dicari alternatif adsorben dengan harga yang lebih murah, diantaranya dengan memanfaatkan abu terbang bagas.

Abu terbang bagas adalah limbah industri gula yang dihasilkan dari pembakaran bagas di dalam *boiler*. Limbah ini jumlahnya melimpah dan tidak berharga bagi pabrik gula. Apabila akan memanfaatkan abu terbang bagas, hanya diperlukan biaya pengangkutan. Banyak peneliti telah menggunakan abu terbang bagas sebagai

adsorben berbagai polutan dari limbah cair, diantaranya logam (Luo *et al.*, 2011; Wasewar *et al.*, 2009), organik (Subramanian *et al.*, 2013; Srivastava *et al.*, 2008; Lataye *et al.*, 2008), dan COD (Kushwaha *et al.*, 2010).

Penelitian tentang adsorpsi amonia telah banyak dilakukan dengan menggunakan berbagai adsorben. Handayani dan Widyastuti (2009) telah melakukan penelitian tentang adsorpsi amonium pada zeolit berkarbon yang disintesis dari abu dasar batu bara PT. Ipomi. Penelitian yang lain diantaranya adalah penurunan amonia menggunakan arang aktif dari ampas kopi (Irmanto dan Suyata, 2009), penghilangan amonia menggunakan zeolit tipe Clinoptilolit (Jafarpour *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010), zeolit tipe 13X (Zheng *et al.*, 2008), serbuk gergaji (Wahab *et al.*, 2010), abu terbang batu bara dan sepiolit (Uğurlu and Karaoğlu, 2011).

Sejauh penelusuran pustaka yang telah dilakukan, penelitian pengurangan amonia dalam air limbah industri penyamakan kulit telah dilakukan oleh beberapa peneliti tetapi belum ada yang menggunakan cara adsorpsi dengan abu terbang bagas secara *batch*. Penelitian ini bertujuan untuk mengurangi kadar amonia dalam limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara *batch*.

BAHAN DAN METODE

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah abu terbang bagas dari PT. Madukismo, air limbah penyamakan kulit, asam fosfat (H_3PO_4) (Merck, p.a.), sodium nitropruside (Merck, p.a.), natrium hidroksida (Merck, p.a.), natrium hipoklorit (Merck, p.a.), fenol (Merck, p.a.), akuades, dan trinitrat (Merck, p.a.).

Peralatan Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian yaitu, pH meter, *shaker*, spektrofotometer UV-VIS 1600 PC.

Metode Penelitian

Penentuan waktu kontak dan berat abu terbang bagas optimum

Disiapkan beberapa buah erlenmeyer dan dimasukkan 100 ml limbah yang konsentrasinya

telah diukur. Ke dalam masing-masing larutan dimasukkan adsorben dengan variasi berat 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 gram. Larutan diaduk dengan *shaker*, dilakukan variasi waktu 0; 1; 2; 3; 4; dan 5 jam pada suhu ruang. Penelitian dilakukan pada pH 7. Kadar amonia diuji sebelum dan sesudah adsorpsi menggunakan dengan alat spektrofotometer UV-vis pada $\lambda = 630$ nm dengan menggunakan metode fenat (APHA-AWWA-WEF, 1998).

Analisis Data

Efisiensi penjerapan amonia dihitung dengan membandingkan antara konsentrasi amonia sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan (1) berikut (Lo *et al.*, 2012).

$$\text{Efisiensi} = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

C_o adalah konsentrasi awal amonia (mg/L) dan C_{eq} adalah konsentrasi amonia setelah adsorpsi (mg/L).

Adsorpsi secara *batch* dianalisis dengan pendekatan *isotherm* Langmuir dan Freundlich. Model Freundlich dituliskan dengan Persamaan (2) berikut (Wahab *et al.*, 2010).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

q_{eq} adalah kandungan amonia dalam abu terbang bagas yang berada pada kesetimbangan (mg/g), K_F adalah konstanta persamaan Freundlich, $((\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n})$, dan C_{eq} adalah konsentasi amonia limbah yang berada pada kesetimbangan (mg/L). Model ini termasuk persamaan empiris yang paling awal digunakan untuk mendiskripsikan data kesetimbangan adsorpsi.

Model Langmuir dituliskan dengan Persamaan (3) berikut (Wahab *et al.*, 2010).

$$q_{eq} = \frac{Q^o b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (3)$$

Q^o dan b adalah konstanta persamaan Langmuir. Model ini berasumsi permukaan adsorben seragam, semua molekul teradsorpsi tidak saling berinteraksi, semua molekul teradsorpsi melalui mekanisme yang sama, dan terbentuk monolayer.

Model terbaik dievaluasi dengan mencari

koefisien korelasi (R^2) dan *mean squared error* (MSE) yang dinyatakan dengan persamaan berikut (Assefi *et al.*, 2013):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{p=1}^p (d_p - o_p)^2}{\sum_{p=1}^p o_p^2} \quad (4)$$

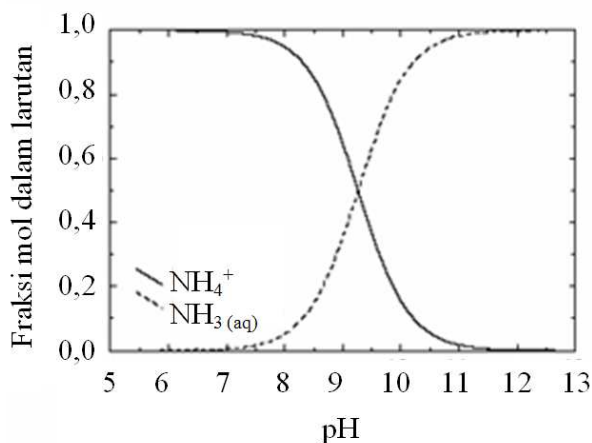
$$\text{MSE} = \frac{1}{p} \sum_{p=1}^p (d_p - o_p)^2 \quad (5)$$

d_p adalah data yang diperoleh dari percobaan dan o_p adalah hasil perhitungan menggunakan model.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Air limbah yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai kadar amonia sekitar 10 mg/L dan pH limbah 7,06. Nilai pH ini sesuai dengan baku mutu limbah cair, yaitu pH 6-9. pH limbah juga merupakan faktor yang penting dalam penjerapan amonia. Penelitian ini pernah dilakukan oleh Thornton *et al.* (2007) yaitu adsorpsi amonium menggunakan zeolit. Penelitian yang dilakukan oleh Thornton *et al.* (2007) juga menunjukkan hasil yang sama bahwa adsorpsi ion amonium (NH_4^+) menggunakan zeolit yang optimum tercapai saat $\text{pH} < 8$. Peningkatan adsorpsi secara cepat ini berhubungan dengan pembentukan hidroksida yang berbeda dengan saat terjadi kenaikan pH larutan.

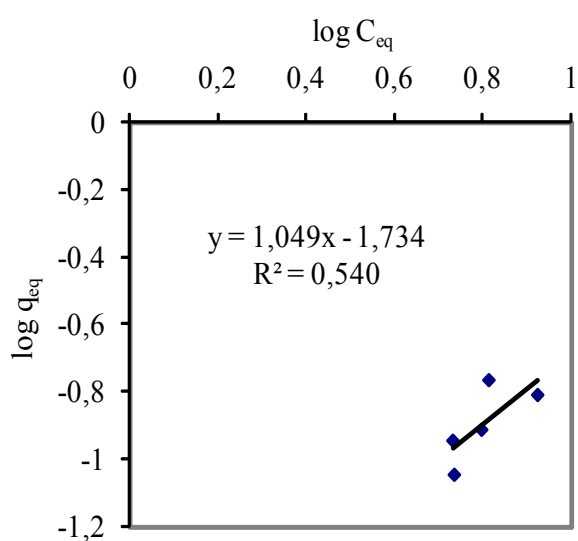
Amonia berada di dalam air dalam dua bentuk yaitu berupa ion amonium (NH_4^+) atau non-ion amonium (NH_3), keseimbangan amonium dalam larutan sangat dipengaruhi oleh pH (Körner *et al.*, 2001). Hal ini menunjukkan bahwa hanya dalam bentuk ionnya amonium dapat dihilangkan dari larutan dengan pertukaran ion. Pada pH 8 dan dibawahnya, kebanyakan amonium berada dalam bentuk ionnya. Oleh karena itu sangat mungkin diasumsikan bahwa kondisi-kondisi ini sangat baik untuk proses penghilangan ion amonium (Thornton *et al.*, 2007). Di atas pH 8, kesetimbangan bergeser dengan cepat ke arah amonium dalam bentuk bukan ionnya (NH_3) dan meningkatnya pH kurang baik untuk proses penghilangan amonium. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa pada pH dibawah 8 terjadi peningkatan jumlah ion hidrogen dalam larutan, sehingga menyediakan cukup banyak rongga untuk



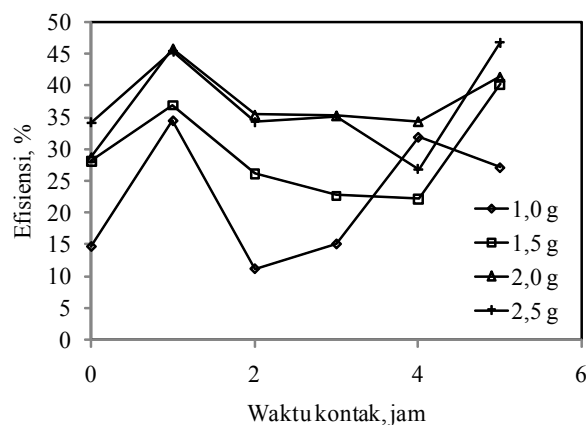
Gambar 1. Diagram perilaku ammonia dalam larutan (Handayani dan Widiastuti, 2009)

kompetisi terjadinya pertukaran (Hedstrom *et al.*, 2001).

Menurut Handayani dan Widyasturi (2009), perilaku amonia dalam larutan yaitu bahwa amonia pada pH 5 sampai 7 berbentuk ion amonium (NH_4^+), yang merupakan spesies utama yang dapat membuat terjadinya pertukaran ion dengan kation-kation yang berada dalam zeolit. Sehingga pada kondisi ini efisiensi penghilangan ammonium tinggi. Namun pada pH di atas 10 dimana NH_3 merupakan spesies dominannya, efisiensi penghilangan ammonium rendah. Hal ini berhubungan dengan kemampuan pertukaran ion dalam bentuk utama NH_3 sangat rendah. Perilaku amonia dalam larutan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 3. Linearisasi persamaan Freundlich ($t = 1$ jam, $V = 100$ ml)



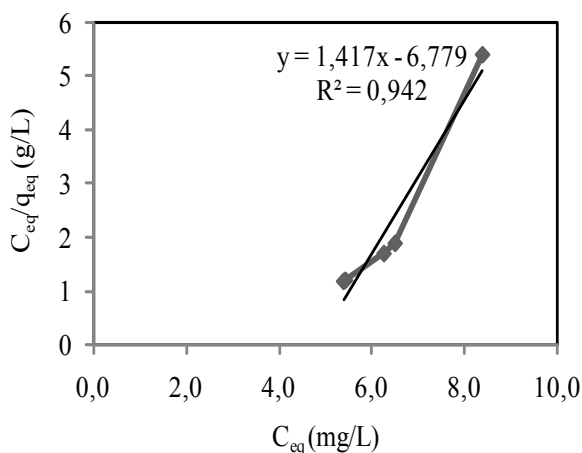
Gambar 2. Efisiensi Penurunan amoniak versus waktu kontak menggunakan variasi berat abu terbang bagas

Penentuan Berat dan Waktu Kontak Optimum Menggunakan Abu Terbang Bagas

Hasil dari penentuan berat dan waktu kontak optimum menggunakan abu terbang bagas disajikan pada Gambar 2. Dari Gambar 2 dapat diketahui bahwa adsorpsi secara *batch* menggunakan abu terbang bagas didapatkan kondisi optimum berat abu terbang bagas 2 gram dengan waktu kontak 1 jam yaitu dengan persentase removal amonia terbesar 45,72%.

Data adsorpsi secara *batch* menggunakan abu terbang bagas kemudian dianalisis dengan melinearkan persamaan (2) dan (3). Hasil analisis menggunakan persamaan Freundlich dan Langmuir disajikan dalam Gambar 3 dan 4.

Dari Gambar 3 dan 4 dapat diketahui bahwa untuk persamaan Freundlich didapatkan



Gambar 4. Linearisasi persamaan Langmuir ($t = 1$ jam, $V = 100$ ml)

koefisien korelasi $R^2=0,540$; nilai $K_F=2,45$; dan $1/n=1,049$ sedangkan untuk persamaan Langmuir didapatkan $R^2=0,9424$; nilai $Q^0=0,706$ mg/g; dan nilai $b=0,209$ L/mg. Dari persamaan (5) diperoleh $MSE=0,45\%$ untuk persamaan Freundlich dan $MSE=9,17\%$ untuk persamaan Langmuir. Nilai koefisien korelasi (R^2) untuk persamaan Langmuir lebih besar daripada persamaan Freundlich. Dengan demikian, untuk penelitian adsorpsi secara *batch* menggunakan abu terbang bagas lebih cocok menggunakan model persamaan Langmuir. Nilai MSE persamaan Langmuir kurang dari 10%, sehingga layak untuk digunakan. Adapun berat optimum abu terbang bagas 2 gram dengan waktu kontak 1 jam.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Adsorpsi amonia dalam limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan abu terbang bagas secara *batch* yang optimum dilakukan dengan menggunakan berat abu terbang bagas 2 gram, waktu kontak 1 jam dengan efisiensi 45,72%. Dari hasil data analisis, model yang paling baik adalah persamaan Langmuir dengan koefisien korelasi (R^2) 0,9424.

Saran

Penelitian ini belum mampu menurunkan kadar amonia sampai memenuhi baku mutu, sehingga perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan menggunakan abu terbang bagas yang diseragamkan ukuran partikelnya dan dikombinasikan dengan adsorben yang lain.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik atas pemberian izin penggunaan fasilitas peralatan laboratorium selama pelaksanaan penelitian. Kepada Bapak Sujarwoko, Bapak Fajar Majidi, Bapak Suharto, Ibu Ira Yuni Pantiwardani, dan Ibu Esti Purwanti kami ucapkan terima kasih atas kerjasamanya.

DAFTAR PUSTAKA

APHA-AWWA-WEF, 1998. *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., American Public

Health Association, Washington.

Assefi, P., Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H. and Momeni, M. S., 2013. Artificial neural network optimization for removal of hazardous dye Eosin Y from aqueous solution using Co_2O_3 -NP-AC: Isotherm and kinetics study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013: 1-9.

Gubernur Kepala Daerah Istimewa Yogyakarta, 2010. *Keputusan Gubernur Kepala Daerah Istimewa Yogyakarta nomor 7/KPTS/2010 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri di Propinsi Daerah Istimewa Yogyakarta*.

Handayani, N. dan Widyastuti, N., 2009. *Adsorpsi ammonium (NH_4^+) pada zeolit berkarbon dan zeolit A yang disintesis dari abu dasar batu bara PT. Ipmomi secara batch*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Hedström, A., 2001. Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review, *Journal of Environmental Engineering*, 127(8): 673-681.

Irmanto dan Suyata, 2009. Penurunan Kadar amonia,, nitrit, dan nitrat limbah cair industri tahu menggunakan arang aktif dari ampas kopi, *Molekul*, 4(2): 105-114.

Jafarpour, M., Foolad, A., Mansouri, M., Nikbakhsh, Z., and Saeedizade, H., 2010. Ammonia removal from nitrogenous industrial waste water using iraninan natural zeolite of clinoptilolite type, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 70(2010): 939-945.

Körner, S., Das, S. K., Veenstra, S., and Vermaat, J. E., 2001. The effect of pH variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*, *Aquatic Botany*, 71(1): 71-78.

Kushwaha, J. P., Srivastava, V. C., and Mall, I. D., 2010. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies, *Bioresource Technology*, 101(10): 3474-3483.

Lataye, D. H., Mishra, I. M., and Mall, I. D., 2008. Adsorption of 2-picoline onto bagasse fly ash from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 138(1): 35-46.

- Li, X., Lin, C., Wang, Y., Zhao, M., and Hou, Y., 2010. Clinoptilolite adsorption capability of ammonia in pig farm, *Procedia Environmental Sciences*, 2: 1598-1612.
- Lo, S. F., Wang, S. Y., Tsai, M. J., and Lin, L. D., 2012. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons, *Chemical Engineering Research and Design*, 90(9): 1397-1406.
- Luo, J., Shen, H., Markström, H., Wang, Z., and Niu, Q., 2011. Removal of Cu^{2+} from aqueous solution using fly ash, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(6): 561-571.
- Rezakazemi, M., Shirazian, S., and Ashrafizadeh, S. N., 2012. Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow-fiber membrane contactor, *Desalination*, 285: 383-392.
- Srivastava, V. C., Prasad, B., Mishra, I. M., Mall, I. D., and Swamy, M. M., 2008. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(5): 1603-1613.
- Subramanian, S., Pande, G., De Weireld, G., Giraudon, J. M., Lamonier, J. F., and Batra, V. S., 2013. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon, *Industrial Crops and Products*, 49: 108-116.
- Thornton, A., Pearce, P., and Parsons, S. A., 2007. Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, 147(3): 883-889.
- Uğurlu, M. and Karaoğlu, M. H., 2011. Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139(1): 173-178.
- Wahab, M. A., Jellali, S., and Jedidi, N., 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling, *Bioresource Technology*, 101(14): 5070-5075.
- Wasewar, K. L., Prasad, B., and Gulipalli, S., 2009. Adsorption of selenium using bagasse fly ash. *Clean-Soil, Air, Water*, 37(7): 534-543.
- Zheng, H., Han, L., Ma, H., Zheng, Y., Zhang, H., Liu, D., and Liang, S., 2008. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X, *Journal of Hazardous Materials*, 158(2): 577-584.