

Model Kesetimbangan Adsorpsi Zat Warna *Direct Brown* menggunakan Limbah Padat *Pulp* dan Kertas (*Dregs*) dengan Proses Batch

Chandra Marzuki Nababan¹, Rozanna Sri Irianty², Yelmida²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas km 12,5 Pekanbaru 28293

chandra.zukie@gmail.com

ABSTRACT

Particularly, industrial waste color paper mill is one of the causes of environmental problems that require the removal of an effective and efficient. Adsorption is a separation method that is simple and easy to operation. The purpose of this research study the ability of solid waste and paper pulp (dregs) adsorb dye brown and learn direct equilibrium models adsorption against adsorbent mass variations and temperature adsorption operation. The maximum wavelength of the dye Direct Brown 417 nm. The highest removal efficiency of concentration was 93.57%. Equilibrium models corresponding to the direct-brown dye adsorption use solid waste pulp and paper (dregs) was the Langmuir isotherm. The result of correlation factor (R^2) was 0.9488.

Keywords : *Direct dyes, dregs, adsorption, isotherms Lagmuir, correlation factor*

1. Pendahuluan

Zat warna berdasarkan cara pewarnaan pada bahan yang akan diwarnai ada beberapa jenis yaitu zat warna asam, zat warna basa, zat warna langsung (*direct*), zat warna mordan, zat warna belerang, zat warna azoat, zat warna disperse dan zat warna reaktif. Zat warna langsung (*direct*) adalah zat warna yang dapat mewarnai langsung dengan suatu proses penyerapan tanpa bantuan agen pengikat warna (Abdullah, 2010). Zat warna kertas seperti *dye yellow, dye red, dye blue, dye violet dan dye brown* adalah zat warna yang sering digunakan pada industri kertas. Zat warna tersebut umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzena. Gugus benzena sangat sulit didegradasi dan membutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo memiliki struktur umum $R-N=N-R'$, dengan R dan R' adalah rantai organik yang sama atau berbeda. Senyawa ini memiliki struktur $-N=N-$ yang dinamakan azo (Widjajanti dkk, 2011).

Zat warna *Direct Brown* ($C_{18}H_{18}N_8 \cdot 2HCl$) merupakan golongan *direct dye* yang kromofornya bergugus azo golongan anion dengan pH 6.5 – 8.5 dan density 1.0 – 1.2 g/cm³. Zat warna tersebut digunakan untuk industri-industri kertas khususnya untuk kertas berwarna (*color paper*). Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogen dan mutagenik. Oleh karena itu, perlu dicari alternatif efektif untuk menguraikan limbah tersebut.

Beberapa penelitian telah melakukan pemisahan zat warna dari limbah dengan metode adsorpsi menggunakan berbagai jenis adsorben seperti karbon aktif, abu terbang (*fly ash*), serbuk gergaji, tongkol jagung, *barley husk*, kulit jeruk, biomassa, dan adsorben lainnya. Adsorben yang paling banyak digunakan untuk tujuan ini adalah karbon aktif, akan tetapi karbon aktif yang tersedia harganya mahal dan tidak ekonomis untuk pengolahan limbah. Adsorben dengan

harga lebih murah seringkali memiliki kapasitas adsorpsi rendah dan efisiensinya juga rendah.

Said dkk (2008) melakukan penelitian adsorpsi larutan iodium dengan aktivasi zeolit alam yang diaktifasi (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO dan MgO) sebagai adsorben. Sedangkan Abdullah (2010) membuktikan penurunan kadar zat warna *Remazol Yellow FG* dengan menggunakan adsorben semen *Portland* (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , dan MgO). Kandungan CaCO_3 dan Al_2O_3 pada limbah padat *pulp* dan kertas yang cukup besar memungkinkan digunakan sebagai adsorben yang potensial. *Dregs* merupakan limbah yang mempunyai potensi mengadsorpsi zat warna. *Dreg* berbentuk padatan, dengan kandungan CaCO_3 70 – 95%, dan Al_2O_3 3 – 6% (MSDS IKPP, 2010).

Hasil penelitian ini menjadi salah satu cara mengatasi masalah limbah zat warna pada pabrik kertas warna dan mengetahui model kesetimbangan adsorpsinya.

2. Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beaker, gelas ukur, alat spektrofotometer UV-Vis DR5000 & DR 2800, neraca analitik, timbangan, *centrifuge* HERMLE Z300, *shaker* HS 501, *magnetic stirrer*, *hot plate*, oven, desikator, pH meter, pipet volume, bola hisap, pipet 1 ml, labu ukur, erlenmeyer, spatula, stop watch, termometer. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zat warna *direct brown powder* yang digunakan untuk zat warna kertas, aquadest, millikiu (aquabidest), *dregs* yang berasal dari limbah padat *pulp* dan kertas (proses *recausticizing*).

Proses Pembuatan Larutan Induk *Direct Brown*

Pembuatan larutan induk *Direct Brown* ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{2HCl}$) dengan konsentrasi 1000

ppm, dengan cara menimbang 1 gram *Direct Brown* pada neraca analitik lalu melakukan pelarutan pada labu ukur 1000 ml dengan aquadest sampai larut sempurna. Larutan *Direct Brown* diencerkan sampai pada garis batas labu ukur sehingga volume benar-benar tepat 1 Liter. Pembuatan larutan zat warna *Direct Brown* 50 ppm dalam 1000 ml dengan mengencerkan larutan induk *Direct Brown*. Larutan zat warna 50 ppm tersebut digunakan untuk penentuan panjang gelombang, pembuatan larutan standard, waktu kesetimbangan, dan penentuan model kesetimbangan adsorpsi.

Proses Penentuan Panjang Gelombang *Direct Brown*

Pengukuran absorbansi larutan zat warna *Direct Brown* 50 ppm menggunakan spektrofotometer DR5000 pada variasi panjang gelombang 380 – 440 nm (400 nm (Ignat dkk, 2012)) untuk mendapatkan panjang gelombang optimum.

Proses Pembuatan Kurva Kalibrasi

Pembuatan larutan standar zat warna *Direct Brown* 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 ppm untuk kurva kalibrasi dilakukan dengan cara pengenceran larutan zat warna 50 ppm dalam 100 ml. Pengukuran absorbansi larutan standar tersebut dengan spektroskopi UV-Vis DR 2800 pada panjang gelombang optimum.

Proses Penentuan Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan dengan menimbang *dregs* sebanyak 2 gram ke dalam Erlenmeyer 250 ml. Adsorpsi larutan warna *Direct Brown* dengan *dregs* menggunakan *Shaker* pada kecepatan 150 1/min selama 60 menit dengan pengambilan sampel pada interval waktu 5 menit. Pemisahan larutan dan filtrat menggunakan *centrifuge* Hermle Z300 dengan kecepatan 400 rpm/rcf dalam 20 min/sec (Yudendi, 2014).

Analisa nilai absorbansi larutan zat warna *Direct Brown* selama proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis DR 2800. Waktu kesetimbangan diperoleh apabila nilai absorbansi larutan zat warna *Direct Brown* sudah konstan/tidak berubah secara berturut-turut. Penentuan konsentrasi akhir zat warna *Direct Brown* terserap pada waktu kesetimbangan menggunakan kurva kalibrasi atau persamaan linieritas larutan standar zat warna *Direct Brown*.

Proses Penentuan Model Kesetimbangan

Dalam penelitian ini, pengujian model kesetimbangan adsorpsi dengan melakukan pengaruh jumlah massa adsorben dan suhu proses adsorpsi. Larutan warna *Direct Brown* 100 ml (50 ppm) diadsorpsi dengan massa *dregs* (1, 2 dan 3 gram) untuk masing-masing suhu proses adsorpsi (27 °C, 37 °C dan 47 °C) dengan menggunakan *magnetic stirrer hot plate*. Pengukuran suhu berdasarkan set temperatur pada alat *magnetic stirrer hot plate* dan thermometer untuk memastikan aktual suhu proses adsorpsi selama waktu setimbang.

Pemisahan larutan dan filtrat menggunakan *centrifuge* Hermle Z300 dengan kecepatan 400 rpm/rcf dalam 20 min/sec (Yudendi, 2014). Penentuan konsentrasi akhir zat warna *Direct Brown* terserap pada waktu kesetimbangan pada variasi massa adsorben dan suhu adsorpsi secara *batch* menggunakan kurva kalibrasi atau persamaan linieritas larutan standar zat warna *Direct Brown*. Penentuan model kesetimbangan adsorpsi diinterpretasikan menggunakan persamaan garis lurus dari dua model kesetimbangan adsorpsi yaitu :

1. Langmuir

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{x}{m} = \frac{q_m b C}{1 + b C}$$

Dimana,

- x/m = Jumlah dari adsorbat yang diserap (mg/g)
- C = Konsentrasi adsorbat di larutan pada saat kesetimbangan
- b = Konstanta *Langmuir*
- q_m = Maksimum adsorbat yang dapat diserap (mg/g)

2. Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log C$$

Dimana,

- x/m = Jumlah dari adsorbat yang diserap (mg/g)
- C = Konsentrasi adsorbat di larutan pada saat kesetimbangan,
- k = Konstanta *Freundlich*
- $1/n$ = Ketidak linieran (tanpa satuan)

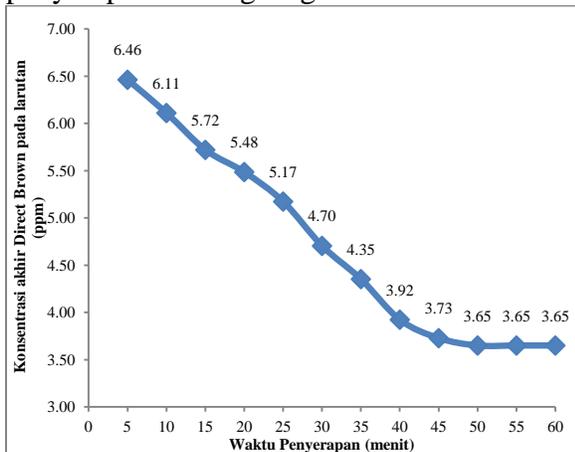
Pengujian *Isoterm Langmuir* dan *Freundlich* dilakukan untuk menggambarkan proses adsorpsi zat warna *Direct Brown* oleh *dregs* tentang kecenderungan untuk berikatan kimia atau secara fisika.

3. Hasil dan Pembahasan

Proses Penentuan Waktu Kesetimbangan

Penentuan waktu kesetimbangan dilakukan untuk mendapatkan konsentrasi yang setimbang proses penyerapan berlangsung. Waktu kesetimbangan adsorpsi dikatakan tercapai apabila konsentrasi *Direct Brown* pada larutan tidak lagi mengalami perubahan. Konsentrasi *Direct Brown* dalam larutan selama proses penyerapan mengalami penurunan selama waktu 55 menit. Gambar 3.1 menunjukkan

bahwa untuk penyerapan menggunakan *dregs* setelah 55 menit tidak terjadi lagi keadaan penurunan penyerapan, dalam hal ini dapat diasumsikan bahwa waktu kesetimbangan tercapai dalam waktu 55 menit. Selanjutnya pada penelitian ini semua data kesetimbangan diambil setelah proses penyerapan berlangsung selama 55 menit.

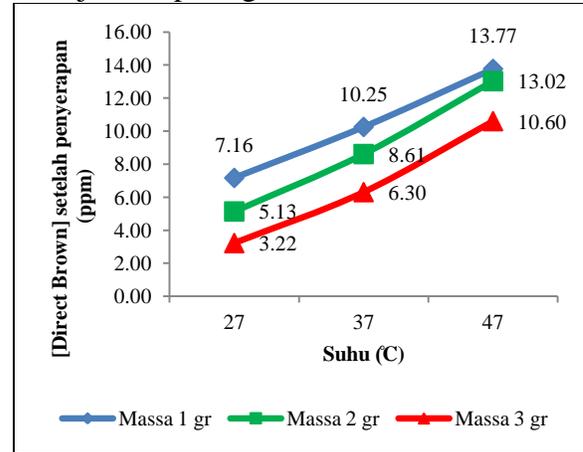


Gambar 3.1 Grafik Waktu Kesetimbangan Adsorpsi *Direct Brown*

Pengaruh Massa Adsorben dan Suhu Adsorpsi Terhadap Konsentrasi *Direct Brown* Pada Larutan Setelah Proses Penyerapan

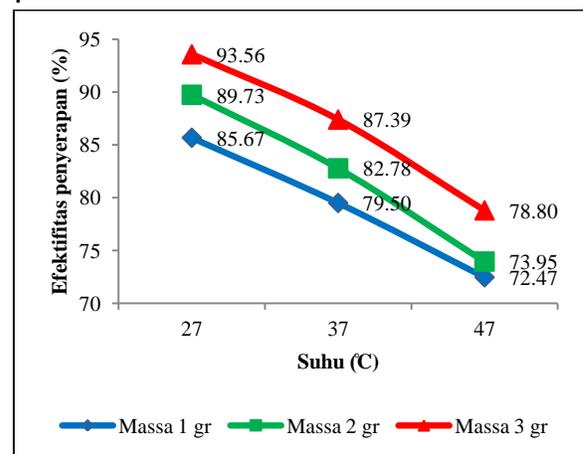
Massa adsorben mempengaruhi konsentrasi *Direct Brown* yang diserap oleh *dregs*. Dari masing-masing gambar 3.2 dan 3.3 terlihat pada kondisi proses suhu 27°C dan massa adsorben 3 gram menunjukkan konsentrasi *Direct Brown* akhir pada larutan yang terkecil, yaitu 3.22 ppm dengan efektifitas penyerapan terbaik sebesar 93.56%. Jumlah adsorben yang semakin banyak (1 gram sampai dengan 3 gram) akan memperbanyak penyerapan pada larutan *Direct Brown* sehingga konsentrasi *Direct Brown* dalam larutan semakin menurun. Hal ini disebabkan karena semakin banyak massa adsorben berarti semakin banyak pula pori-pori dari *dregs* yang menyerap larutan *Direct Brown*. Hal yang sama juga diperoleh dari penelitian Kongsri dkk (2013) bahwa persentase

penyerapan meningkat seiring peningkatan jumlah adsorben yang digunakan pada proses adsorpsi. Pengaruh massa adsorben dan suhu pada proses adsorpsi penelitian ini ditunjukkan pada gambar 3.1 berikut :



Gambar 3.2 Grafik Pengaruh Massa Adsorben dan Suhu Adsorpsi Terhadap Konsentrasi Zat Warna *Direct Brown* Setelah Penyerapan

Gambar 3.3 menunjukkan semakin meningkatnya suhu proses adsorpsi (27°C sampai dengan 47°C), maka konsentrasi larutan *Direct Brown* semakin kecil. Pengaruh massa adsorben dan suhu adsorpsi terhadap efektifitas penyerapan *Direct Brown* ditunjukkan pada gambar 3.3 berikut :



Gambar 3.3 Grafik Pengaruh Massa Adsorben dan Suhu Adsorpsi Terhadap Efektifitas Penyerapan *Direct Brown* oleh *Dregs*

Menurut S. Ismadji dan S.K Bhatia (2000), suhu memainkan peranan penting dalam adsorpsi, umumnya memiliki pengaruh negatif pada jumlah yang terserap. Adsorpsi komponen organik (termasuk zat warna) merupakan proses eksotermis dan ikatan fisika antara komponen organik dan daerah aktif dari adsorben akan melemah seiring dengan naiknya suhu. Seiring dengan naiknya suhu, kelarutan *Direct Brown* juga naik, gaya tarik antara larutan dengan pelarut menjadi lebih kuat daripada larutan dengan adsorben, akibatnya zat terlarut lebih sulit untuk diserap.

Pengujian Model Kesetimbangan Adsorpsi

Penentuan jenis model kesetimbangan adsorpsi bertujuan untuk mengetahui proses penyerapan yang terjadi antara *dregs* sebagai adsorben dan zat warna *Direct Brown* sebagai adsorbat. Untuk menentukan kecocokan model kesetimbangan dapat dilihat dari nilai *Correlation Factor* (R^2) yang diperoleh (Ghahremani dkk, 2013).

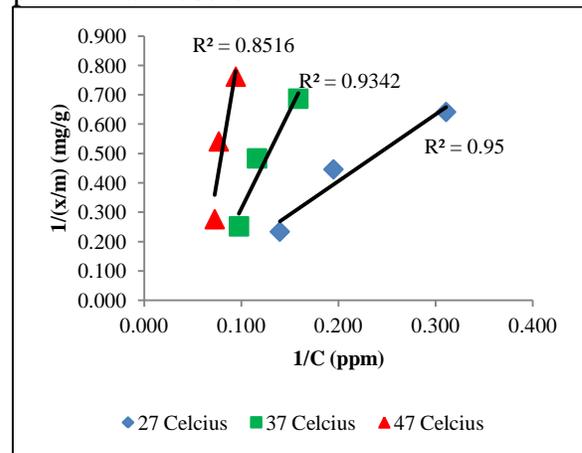
Tabel 3.1 Perbandingan *Correlation Factor* (R^2) Model Kesetimbangan Pada Suhu Konstan 27°C, Suhu 37°C, dan Suhu 47°C

Suhu (°C)	<i>Correlation Factor</i> (R^2)	
	<i>Langmuir</i>	<i>Freundlich</i>
27	0.9500	0.9358
37	0.9342	0.8931
47	0.8516	0.7643

Jika dilihat dari data koefisien korelasi maka nilai *Correlation Factor* (R^2) yang tertinggi adalah model kesetimbangan *Langmuir* untuk setiap proses adsorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa penyerapan sesuai dengan metode model kesetimbangan *Langmuir* karena bisa dilihat nilai *Correlation Factor* (R^2) nya yang paling mendekati nilai Isoterm. Nilai *Correlation Factor* (R^2) yang mendekati 1 menunjukkan semakin cocoknya dengan model

kesetimbangan yang didapatkan (Cui dkk, 2014).

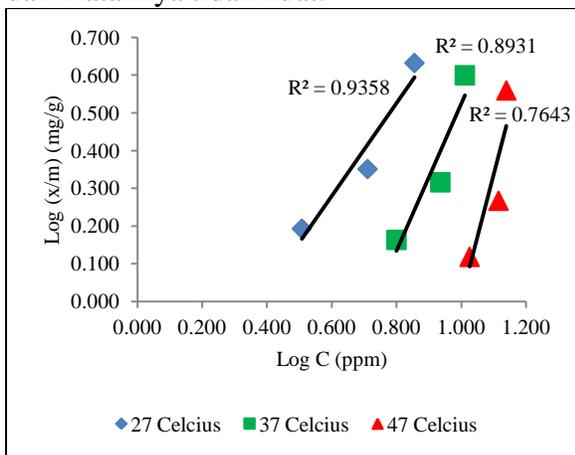
Gambar 3.4 menunjukkan linearisasi data penelitian terhadap model kesetimbangan Isoterm adsorpsi *Langmuir*. Nilai b akan diperoleh dari nilai *slope* dan nilai q_m akan diperoleh dari nilai *intercept*. Model adsorpsi *Langmuir* menganggap bahwa hanya sebuah adsorpsi tunggal yang terjadi. Kapasitas penyerapan maksimum (q_m) yang diperoleh dari model *Langmuir* ialah pada suhu 27°C sebesar -20.24 mg/g, suhu 37°C sebesar -2.77 mg/g dan pada suhu 47°C sebesar -0.95 mg/g. Model ini menunjukkan bahwa adsorben merupakan sistem dengan tingkat energi yang homogen. Isoterm *Langmuir* menunjukkan bahwa proses adsorpsi zat warna *Direct Brown* oleh *dregs* cenderung bersifat kimia yang menyebabkan terbentuknya lapisan tunggal (*monolayer adsorption*) pada seluruh permukaan adsorbat.



Gambar 3.4 Grafik Penyerapan *Direct Brown* Model *Langmuir* Pada Berbagai Suhu

Gambar 4.5 menunjukkan linearisasi data penelitian terhadap model *Freundlich*. Plot antara $\log C$ dan $\log (x/m)$ menghasilkan nilai K dan $1/n$. Nilai K menunjukkan kapasitas penyerapan. Kapasitas penyerapan maksimum pada saat penyerapan suhu 27°C yaitu sebesar 0.35, sedangkan pada suhu 37°C dan 47°C

masing-masing adalah 0.04 dan 0.001. Nilai $1/n$ adalah nilai heterogenitas suatu permukaan. Pada model ini nilai $1/n$ untuk suhu 27°C, 37°C dan 47°C masing-masing 0.81, 0.52 dan 0.31. Nilai $1/n = 0$ menunjukkan bahwa adsorben memiliki heterogenitas yang lebih tinggi, nilai $1/n < 1$ menunjukkan berjalannya proses adsorpsi secara kimia dan nilai $1/n > 1$ menunjukkan bahwa terjadinya adsorpsi yang kooperatif (Cano dkk, 2013). Isoterm *Freundlich* menggambarkan adsorpsi jenis fisika dimana adsorpsi terjadi pada beberapa lapis dan ikatannya tidak kuat.



Gambar 3.5 Grafik Penyerapan *Direct Brown Model Freundlich* Pada Berbagai Suhu

4. Kesimpulan

Dregs dapat mengadsorpsi zat warna *Direct Brown* pada massa *dregs* yang paling baik adalah 3 gram (dari variasi 1 sampai 3 gram) dengan suhu proses adsorpsi 27 °C (dari variasi 27 °C – 47 °C) dan efektifitas penyerapan yang didapatkan adalah sebesar 93.56% selama waktu kesetimbangan 55 menit. Mekanisme adsorpsi yang memenuhi adalah model kesetimbangan isotherm *Langmuir*.

Daftar Pustaka

Abdullah, UF. 2010. Penurunan Kadar Zat Warna Remazol Yellow FG Menggunakan Adsorben Semen

Portland. *Skripsi S1 Kimia*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret. Surakarta.

- Cano, C.F., Azar, C. O., & Speisky, H., 2013, Structural and Thermodynamic Factor on The Adsorption Process of Phenolic Compounds onto Polyvinylpyrrolidone, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 418, pp. 105 – 111.
- Cui, L., Xu, W., Guo, X., Zhang, Y., Wei, Q., Du, B. 2014. Synthesis of Strontium Hydroxyapatite Embedding Ferroferric Oxide Nano-composite and Its Application in Pb²⁺ Adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 197, pp. 40-47.
- Ghahremani, D., Mobasherpour I., Salahi, E., Ebrahimi, M., Manafi S., & Keramatpour L. 2012. Potential of Nano Crystalline Calcium Hydroxyapatite for Tin (II) Removal from Aqueous Solutions: Equilibria and Kinetic Processes. *Arabian Journal of Chemistry*.
- Ignat Maura-Elena., Dulman, Viorica., Onofrei, Tinca. 2012. Reactive Red 3 and Direct Brown 95 Dyes Adsorption onto Chitosan. *Cellulose Chemistry and Technology*, 46 (5-6). 357-367
- Kongri, S., Janpradit K., Buappa., Techawongstien S., & Chanthai S. 2013. Characterization and Application for Selenium Adsorption In Aqueous Solution, *Chemical Engineering Journal*, 215 – 216, pp. 522 – 532.
- MSDS IKPP.2010. *Material Safety Data Sheet Dregs*. PT. Indah Kiat Pulp and Paper. Perawang
- S. Ismadji., S.K. Bhatia. 2000. Adsorption of flavor esters on granular activated carbon, *Can. J. Chem. Eng.* 78, 892

- Said, M., Prawati, Wagi, Arie., Murenda, Eldis. 2008. *Aktifasi Zeolit Alam Sebagai Adsorbent Pada Adsorpsi Larutan Iodium*. Laporan Penelitian Fakultas Teknik Jurusan Teknik Kimia. Universitas Sriwijaya. Palembang
- Widjajanti, E., Regina, T.P.dan Pranjoto, M.U. 2011. *Pola Adsorpsi Zeolit Terhadap Pewarna Azo Metil Merah dan Metil Jingga*. Prosiding Seminar Nasional Penelitian. Pendidikan dan Penerapan MIPA. Universitas Negeri Jogjakarta. Jogjakarta
- Yudendi, M. 2014. Adsorpsi Zat Warna Direct Yellow Menggunakan Abu Terbang (Fly Ash) Batubara. *Skripsi S1*. Fakultas Matematika & Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Muhammadiyah Riau. Riau