

# **PROSES BIOSORPSI CU DAN PHENOL DALAM KONDISI TUNGGAL MAUPUN SIMULTAN DENGAN MENGGUNAKAN LUMPUR AKTIF KERING**

## **BIOSORPTION OF COPPER AND PHENOL IN SINGLE AND SIMULTANEOUS CONDITIONS USING DRIED ACTIVATED SLUDGE**

**Yunus Fransiscus, Lina Hendrawati dan Maria Agatha Esprianti**  
**Jurusan Teknik Kimia, Universitas Surabaya, Surabaya**  
**email : yunus@ubaya.ac.id**

### **Abstrak**

Potensi lumpur aktif kering sebagai biosorben telah diidentifikasi dengan menggunakan dua jenis adsorbat yang berbeda yaitu tembaga (Cu) dan phenol. Dari serangkaian percobaan yang dilakukan dalam sistem batch monokomponen (tunggal), didapatkan kapasitas sorpsi biosorben ini sebesar 29 mg/L terhadap Cu dan 98 mg/L terhadap phenol. Hasil kinetika isothermal menunjukkan bahwa pola sorpsi dua adsorbat ini berbeda satu sama lain. Cu membentuk lapisan monolayer yang jauh lebih sempurna dibandingkan dengan phenol, sementara proses sorpsi phenol menunjukkan tipe ikatan multilayer. Pada percobaan secara simultan, keberadaan phenol memberikan efek yang signifikan terhadap proses sorpsi Cu terhadap biosorben. Tingkat kapasitas sorpsi biosorben terhadap Cu menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi phenol. Sementara kapasitas sorpsi biosorben terhadap phenol tidak terpengaruh oleh keberadaan Cu.

Kata kunci: biosorben, lumpur aktif kering, phenol, Cu

### **Abstract**

The application of dried activated sludge as a biosorbent for copper and phenol was studied. From a series of batch experiment for single component, it was determined the sorption capacity of biosorbent are 29 mg/L and 98 mg/L for copper and phenol respectively. Sorption isotherm showed that these two adsorbates have different sorption mechanism. copper was able to form a more complete monolayer, while phenol tend to form a multilayer reaction. In simultaneous experiments it was concluded that phenol was more dominant than copper. The sorption capacity of biosorbent for copper decreased gradually as the increasing of phenol concentration. This condition was not reversible, sorption capacity of biosorbent for phenol was more stable. eventhough copper concentration was increased.

Keywords: biosorbent, dried activated sludge, phenol, Cu

## **1. PENDAHULUAN**

Pencemaran badan air karena limbah industri telah menjadi isu penting, khususnya di negara berkembang dewasa ini. Modernisasi, di satu sisi memberikan banyak kemudahan bagi manusia tetapi di sisi lain bertanggung jawab atas sejumlah kerusakan lingkungan yang terjadi. Sungai, danau dan lautan mengalami degradasi secara signifikan dari waktu ke waktu karena pembuangan limbah yang tidak terkontrol. Kompleksitas komponen yang terkandung dalam suatu limbah menentukan tingkat kemudahan penanganannya. Pengolahan limbah logam berat yang telah banyak dikenal adalah presipitasi, koagulasi, proses membran,

oksidasi-reduksi kimia dan adsorpsi. Walaupun secara teoritis proses-proses tersebut mampu mereduksi kandungan logam berat, tetapi penerapan dalam skala lapangan masih seringkali terbentur dengan kendala operasional dan ekonomis (Esposito *et al.*, 2001; Goksungur *et al.*, 2003). Adsorpsi adalah teknologi yang telah terbukti efektif dalam mengeliminasi logam berat, namun mahalnya harga adsorben menjadi kendala tersendiri. Dengan pertimbangan tersebut, upaya untuk mencari adsorben yang efektif dan murah terus dikembangkan sampai saat ini. Penelitian yang berfokus pada pemanfaatan biomasa, seperti ganggang laut, jamur, ragi/yeast dan bakteri sebagai adsorben mengalami peningkatan tajam

sejak 1985 (Vieira and Volesky, 2000). Uji kemampuan material-material tersebut dalam mereduksi kandungan logam berat dalam fasa cair menunjukkan hasil yang menjanjikan. Dari hasil-hasil penelitian yang positif ini muncul istilah biosorpsi/*biosorption* sebagai deskripsi proses sorpsi yang menggunakan biomasa sebagai adsorben. Ke depan, pemanfaatan biomasa sebagai adsorben bukan hanya menguntungkan secara ekonomi tetapi akan mendukung prinsip *zero-waste*, khususnya pada industri-industri yang menghasilkan biomasa tersebut sebagai produk samping. Biosorpsi logam berat dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu pH, tingkatan ionik/*ionic strength*, konsentrasi biomasa, temperatur dan adanya kompetitor dalam larutan (Esposito *et al.*, 2001). pH memerankan peranan penting, karena perubahan pH mempengaruhi total muatan pada permukaan adsorben. Beberapa peneliti (Baig *et al.*, 1999; Matheickal and Yu, 1999; Esposito *et al.*, 2001; Goksungur *et al.*, 2003) mengidentifikasi bahwa biosorpsi untuk tembaga (Cu) berlangsung optimal pada pH 4-5. Hal ini disebabkan pada pH asam (di bawah 4) total muatan permukaan adsorben menjadi positif, sehingga terjadi gaya tolak antara permukaan dengan kation. Sementara pada pH di atas 6, biosorpsi menjadi tidak efektif karena tingkat kelarutan tembaga (Cu) mengalami penurunan. Proses biosorpsi terhadap limbah organik, phenol dan chlorophenol, juga pernah diuji dengan menggunakan biomasa (Ladislaio and Galil, 2004). Interaksi yang terjadi berlangsung optimum pada pH  $6,0 \pm 0,1$  dan menurun seiring dengan peningkatan pH. Biosorpsi logam berat secara tunggal telah banyak dipelajari dengan tingkat keberhasilan yang memuaskan, fenomena kompetisi antar logam juga telah diinvestigasi tetapi seiring dengan kompleksitas komponen limbah pada kondisi riil, kompetisi sorpsi antara komponen organik dan inorganik pada biomasa juga menarik untuk diketahui. Komponen limbah cair industri dapat bersifat organik maupun inorganik, keduanya dapat eksis secara bersamaan maupun terpisah, tergantung dari jenis industrinya. Limbah dari industri cat dan percetakan adalah contoh limbah yang mengandung kombinasi komponen organik dan inorganik. Komponen ini berasal dari pemanfaatan logam berat sebagai pigmen pewarna dan bahan organik sebagai pelarut (Nemerow, 1978). Pada penelitian ini, kompetisi sorpsi antara tembaga (Cu) dan phenol akan diidentifikasi melalui serangkaian penelitian yang dilakukan secara batch, dengan menggunakan

lumpur aktif yang dikeringkan (*dried activated sludge*) sebagai media adsorben. Kinetika reaksi yang terjadi dimodelkan dengan menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich. Persamaan Langmuir dinotasikan sebagai berikut :

$$q_{eq} = \frac{Q^0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$$

dimana :

$q_{eq}$  = jumlah ikatan adsorbat per gram biosorben pada kondisi setimbang

$C_{eq}$  = konsentrasi adsorbat pada larutan pada kondisi setimbang

$Q^0$  = jumlah maksimum adsorbat per gram biosorben untuk membentuk lapisan monolayer

$b$  = konstanta afinitas binding sites

Sementara model Freundlich ditunjukkan pada persamaan berikut ini:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

dimana :  $K_F$  dan  $n$  adalah konstanta yang berhubungan dengan kapasitas dan intensitas sorpsi biosorben

Konstanta-konstanta dari persamaan tersebut diatas didapatkan dari linierisasi  $C_{eq}/q_{eq}$  vs  $C_{eq}$  untuk Langmuir dan  $\ln q_{eq}$  vs  $\ln C_{eq}$  untuk Freundlich. Sorpsi isothermal yang didapatkan akan dipakai untuk menjelaskan tipikal ikatan yang terjadi antara Cu dan phenol pada biosorben lumpur aktif.

## 2. METODOLOGI

### Material

Lumpur aktif (*activated sludge*) didapatkan dari tangki sedimentasi kedua unit pengolahan limbah cair terpadu SIER, Surabaya. Media ini dicuci dengan menggunakan larutan  $H_2SO_4$  yang diencerkan untuk melarutkan kotoran dan logam berat yang mungkin ada, selanjutnya pembilasan dilakukan dengan menggunakan aquabidest selama beberapa kali, sampai nilai konduktivitasnya dibawah 1. Sebelum digunakan lumpur aktif dikeringkan pada suhu  $60^\circ C$  selama 24 jam. Larutan Cu dan phenol disiapkan dari larutan stok, 1000 mg/L, untuk kemudian diencerkan dengan aquabidest sampai konsentrasi yang dikehendaki (25, 50, 100, 150 dan 250 mg/L). pH larutan diatur pada nilai 5 dengan menggunakan  $H_2SO_4$  dan NaOH.

**Metode**

Seluruh percobaan dilakukan secara batch dengan menggunakan alat Jar-Test dengan kecepatan pengadukan konstan (150 rpm) serta volume larutan uji dan berat biosorben yang tetap (300 mL dan 1 g). Percobaan pendahuluan dilakukan untuk mengetahui tipikal dan daya sorpsi masing – masing larutan uji secara terpisah pada media lumpur aktif. Uji kompetisi dilakukan dengan mencampurkan kedua larutan dengan komposisi konsentrasi seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Komposisi Konsentrasi (mg/L) Untuk Uji Kompetisi Sorpsi Larutan Cu dan Phenol

| No. | Larutan Utama | Larutan Pengganggu    |
|-----|---------------|-----------------------|
| 1.  | Cu :          | Phenol :              |
|     | 25            | 25, 50, 100, 150, 250 |
|     | 250           | 25, 50, 100, 150, 250 |
| 2.  | Phenol :      | Cu :                  |
|     | 25            | 25, 50, 100, 150, 250 |
|     | 250           | 25, 50, 100, 150, 250 |

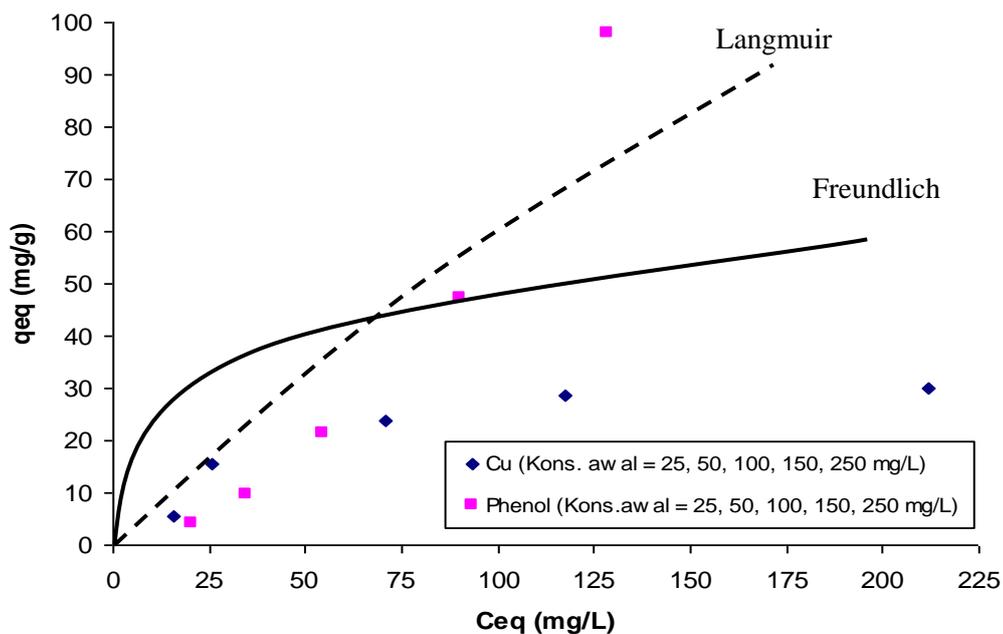
Pengambilan sampel dilakukan setiap interval waktu 5 menit pada permulaan percobaan diikuti dengan tiap 15 menit sampai sistem mencapai kondisi setimbang. Sebelum dianalisa, sampel disaring terlebih dahulu untuk menghindari kemungkinan efek bias karena pengaruh biosorben yang mungkin ikut terambil. Analisa sampel

dilakukan dengan menggunakan UV-Spektrofotometer (Hewlett Packard 8453) dengan panjang gelombang 560 nm untuk Cu dan 510 nm untuk phenol. Seluruh percobaan dilakukan dengan duplikasi. Hasil analisa dipresentasikan dalam bentuk grafik isotermal untuk menerangkan kinetika reaksi yang terjadi.

**3. HASIL DAN PEMBAHASAN**

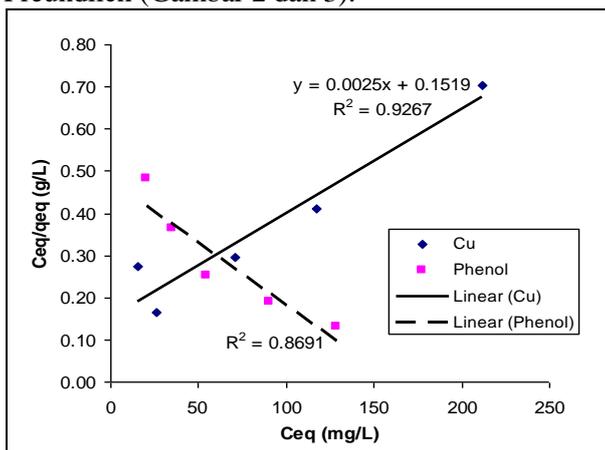
**Proses biosorpsi untuk larutan uji tunggal**

Dari hasil percobaan yang dilakukan secara terpisah, hasil yang didapat menunjukkan bahwa biosorben lumpur aktif mampu mereduksi baik terhadap kandungan Cu maupun phenol. Konsentrasi setimbang ( $C_{eq}$ ) untuk masing-masing larutan uji dicapai dalam waktu yang relatif singkat, yaitu 5-10 menit. Perbedaan di antara keduanya adalah pada proses sorpsi Cu, kapasitas sorpsi biosorben telah mencapai kondisi setimbang pada konsentrasi awal 150 dan 250 mg/L, yaitu berkisar pada 29 mg adsorbat per gram biosorben. Sementara terhadap phenol, kapasitas sorpsi biosorben terus mengalami peningkatan seiring dengan kenaikan konsentrasi awal phenol yang divariasikan. Pada konsentrasi awal phenol 250 mg/L, kapasitas sorpsi mencapai 98 mg adsorbat per gram biosorben (Gambar 1).

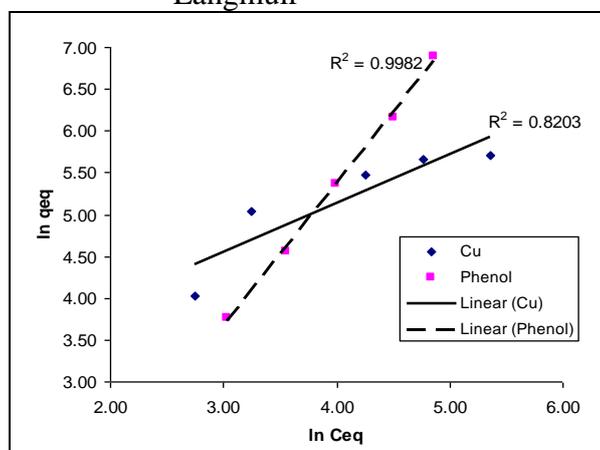


**Gambar 1.** Grafik isotermal Cu dan phenol pada media biosorben lumpur aktif

Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1, kinetika sorpsi Cu dan phenol berbeda satu dengan yang lainnya. Jika dibandingkan dengan tipikal kinetika Langmuir dan Freundlich, proses sorpsi Cu lebih mendekati ke model Langmuir sementara untuk phenol lebih sesuai dengan model Freundlich. Temuan ini mengkonfirmasi hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Matheickal dan Yu, 1999; Esposito *et al.*, 2001; Pagnanelli *et al.*, 2003; Ladislao and Galil, 2004). Ketiga kelompok peneliti tersebut mengidentifikasi kinetika proses sorpsi Cu dan phenol pada jenis biosorben yang berbeda. Kondisi ini memberikan indikasi bahwa karakteristik sorbat sangat dominan dalam menentukan tipikal ikatan yang terjadi. Fakta lain yang mendukung kesesuaian model isotermal Cu dan phenol didapatkan setelah melakukan regresi linier untuk masing-masing data sorpsi dari hasil eksperimen. Tingkat kesesuaian ( $R^2$ ) ikatan Cu lebih tinggi pada model Langmuir, sementara untuk ikatan phenol lebih sempurna pada model Freundlich (Gambar 2 dan 3).



**Gambar 2.** Regresi Linier untuk Isotermal Langmuir



**Gambar 3.** Regresi Linier untuk Isotermal Freundlich

Konstanta untuk masing-masing model juga memberikan informasi yang sangat penting berkaitan dengan pola ikatan yang terbentuk antara biosorben dan adsorbat (Tabel 2).

**Tabel 2.** Konstanta Adsorpsi Langmuir dan Freundlich untuk Cu dan Phenol

| Larutan Uji | Langmuir     |            | Freundlich                         |       |
|-------------|--------------|------------|------------------------------------|-------|
|             | $Q^0$ (mg/g) | $b$ (L/mg) | $K_F$ [(mg/g)(mg/L) <sup>n</sup> ] | $n$   |
| Cu          | 40,320       | 0,016      | 1,642                              | 1,706 |
| Phenol      | -33,450      | -0,006     | 0,024                              | 0,588 |

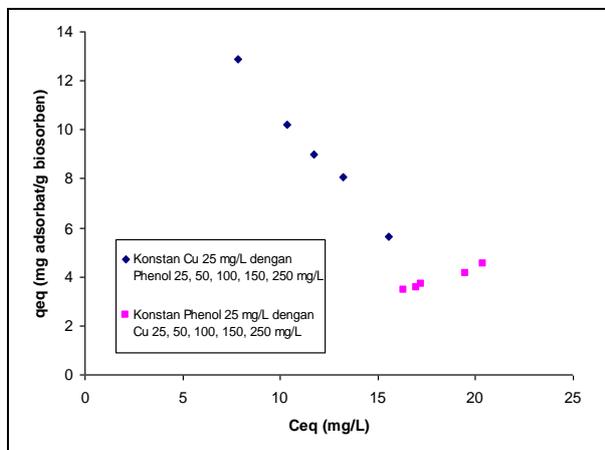
Nilai  $Q^0$  dari persamaan Langmuir dengan jelas menggambarkan bahwa ikatan antara biosorben dan Cu mampu membentuk lapisan monolayer dalam jumlah yang signifikan. Nilai  $b$  ( $>1$ ) mengindikasikan tingkat afinitas antara Cu dengan permukaan biosorben cukup kuat, dengan kata lain ikatan yang terjadi didominasi oleh ikatan elektrostatis antara kation dari ion Cu dengan anion dari permukaan biosorben. Permukaan biosorben memiliki total muatan negatif karena efek keberadaan senyawa karboksil, fosfat, sulfat, hidroksil dan gugus amino. Tipe ikatan yang *favorable* (terjadi karena adanya perbedaan muatan) ini diperkuat dengan nilai  $n$  yang didapat dari model Freundlich. Z.Aksu *et al.* (2002) menyatakan bahwa nilai  $n$  yang lebih besar dari 1 mengindikasikan bahwa ikatan yang terjadi antara adsorbat dan adsorben berlangsung secara *favorable*.

Konstanta  $K_F$  dari model Freundlich menggambarkan kapasitas adsorpsi dari permukaan biosorben, Cu lebih banyak diadsorpsi daripada phenol. Kesesuaian ikatan phenol pada biosorben dengan model Freundlich mengindikasikan bahwa proses sorpsi yang terjadi berlangsung secara multilayer. Gambar 1, dengan jelas menggambarkan kenaikan  $q_{eq}$  (mg sorbat per gram biosorben) seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal dari phenol. Artinya, ketika seluruh permukaan biosorben sudah "tertutupi" oleh phenol, proses sorpsi lanjutan masih dapat berlangsung. Penjelasan yang paling memungkinkan untuk fenomena ini adalah, permukaan biosorben akan semakin bersifat "hydrophobic" dengan semakin banyaknya phenol yang terikat, hal ini menghasilkan kesetimbangan kapasitas sorpsi yang makin besar

akibat interaksi sorbat-sorbat. Dominasi *hydrophobicity* sebagai faktor utama proses sorpsi phenol pada biosorben diperkuat dengan rendahnya tingkat afinitas (ditunjukkan dengan datarnya slope yang terbentuk pada grafik isothermal, Gambar 1 dan rendahnya nilai b dari regresi linier model Langmuir, Tabel 2). Temuan ini mengkonfirmasi hasil yang dipaparkan oleh Ladislao and Galil (2004), bahwa *hydrophobicity* merupakan faktor dominan dalam interaksi phenol dan clorophenol terhadap adsorben pada fase solid-liquid.

**Proses biosorpsi untuk dua larutan uji (simultan)**

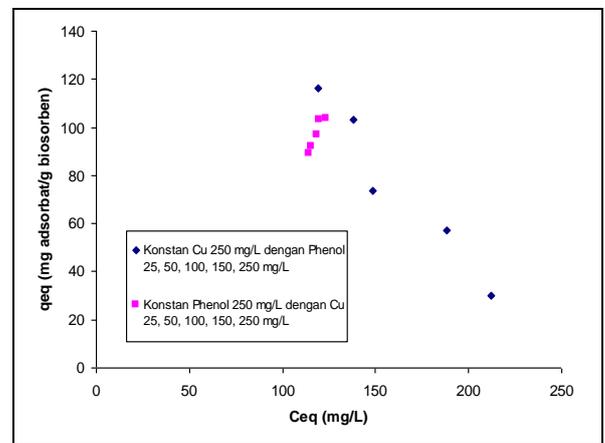
Proses sorpsi dengan dua larutan uji sekaligus (simultan) dimaksudkan untuk mengetahui efek phenol terhadap proses sorpsi Cu dan demikian juga sebaliknya. Hasil eksperimen yang telah dilakukan untuk dua macam konsentrasi awal (25 dan 250 mg/L) menunjukkan bahwa phenol mendominasi ikatan pada biosorben lumpur aktif pada proses sorpsi yang berlangsung secara bersamaan dengan Cu. Efek keberadaan phenol terhadap proses sorpsi Cu maupun efek keberadaan Cu pada proses sorpsi phenol digambarkan pada Gambar 4 dan 5).



**Gambar 4.** Grafik Perbandingan Pengaruh Cu dan Phenol Pada Larutan Uji Dengan Konsentrasi Awal 25 mg/L

Gambar 4 dan 5 memberikan indikasi yang sangat menarik berkaitan dengan proses sorpsi Cu dan phenol secara bersamaan pada media yang sama. Keberadaan phenol secara signifikan mengurangi efektivitas ikatan antara Cu dengan biosorben. Pada konsentrasi Cu konstan, 25 mg/L (Gambar 4), penambahan phenol secara bertahap (25 sampai

250 mg/L) mengurangi kapasitas adsorpsi sampai sekitar 56%-60%. Sementara pada konsentrasi Cu konstan yang lebih tinggi, 250 mg/L (Gambar 5) pengurangan yang terjadi lebih tinggi yaitu berkisar 75%.



**Gambar 5.** Grafik Perbandingan Pengaruh Cu Dan Phenol pada Larutan Uji Dengan Konsentrasi Awal 250 mg/L

Sebaliknya bagi phenol, keberadaan Cu tidak mempengaruhi efektivitasnya untuk terikat pada biosorben. Hal ini terjadi pada kedua variasi konsentrasi konstan phenol, 25 dan 250 mg/L (Gambar 4 dan 5). Kapasitas sorpsi yang dicapai kurang lebih sama dengan kapasitas sorpsi tanpa keberadaan Cu (di kisaran 4 mg phenol per gram biosorben untuk konsentrasi awal 25 mg/L dan di kisaran 100 mg phenol per gram biosorben untuk konsentrasi awal 250 mg/L).

Penjelasan yang mungkin untuk fenomena tersebut adalah ikatan antara Cu dengan biosorben dikontrol oleh perbedaan muatan yang ada pada keduanya, ketika kemungkinan kontak antara Cu dan biosorben diperkecil, efektivitas ikatan yang terbentuk akan berkurang. Kecilnya kemungkinan kontak antara Cu dan biosorben sangat realistis dengan keberadaan phenol, mengingat phenol memiliki ukuran partikel yang lebih besar daripada Cu. Dengan ukuran yang lebih besar, keberadaan phenol akan menimbulkan efek *masking* yang akan menyelimuti permukaan biosorben, semakin tinggi konsentrasi phenol maka semakin besar porsi permukaan biosorben yang "tidak aktif" untuk mengikat Cu. Peningkatan kapasitas sorpsi yang teramati pada interaksi phenol dan biosorben memperkuat indikasi bahwa faktor dominan yang mengontrol terbentuknya ikatan adalah sifat

*hydrophobic* baik dari adsorbat maupun biosorben itu sendiri.

#### 4. KESIMPULAN

Dari serangkaian percobaan yang telah dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan berikut ini : (1) Lumpur aktif kering memiliki potensi untuk dimanfaatkan sebagai media biosorben yang efektif. (2) Dalam penelitian ini kapasitas sorpsi lumpur aktif kering yang didapatkan adalah sebesar 29 mg/L terhadap Cu dan 98 mg/L terhadap phenol. (3) Mekanisme sorpsi untuk Cu dikontrol oleh adanya ikatan elektrostatis, sementara pada ikatan phenol, "hidrophobicity" ditengarai menjadi faktor utama yang mengontrol proses sorpsi, hal ini sesuai dengan temuan model isothermal dimana untuk Cu lebih cocok dijelaskan dengan persamaan Langmuir sementara phenol lebih sempurna dengan persamaan Freundlich. (4) Phenol akan mendominasi ikatan terhadap biosorben lumpur aktif kering dan mengurangi efektivitas ikatan Cu, ketika berada secara bersamaan di larutan yang sama. Sementara itu, keberadaan Cu tidak mempengaruhi proses sorpsi untuk phenol.

Beberapa upaya yang dapat dilakukan untuk mendapatkan pengertian lebih dalam mengenai potensi pemanfaatan lumpur aktif sebagai biosorben adalah: (1) Uji desorpsi/regenerasi untuk mengetahui tingkat "reversibility" dari ikatan yang telah terbentuk. Uji ini juga akan memberikan informasi sejauh mana adsorbat dapat direcovery dan biosorben dapat dimanfaatkan kembali. (2) Penelitian di lingkup proses aktivasi untuk memberikan indikasi kemungkinan peningkatan kapasitas sorpsi dari biosorben sehingga dapat lebih efisien dalam pemanfaatannya.

#### DAFTAR PUSTAKA

Aksu, Z., Acikel, Ü., Kabasakal, E., Tezer, S. (2002), **Equilibrium Modelling and Simultaneous Biosorption of Chromium (VI) and Nickel (II) onto Dried Activated Sludge**. *Water Research*. **36**. 3063-3073.

Baig, T.H., Garcia, A.E., Tiemann, K.J. dan Gardea Torresdey, J.L. (1999), **Adsorption of Heavy Metals Ions by The Biomass of Solanum Elaeagnifolium (Silverleaf Night Shade)**. *Conference on Hazardous Waste Research*. 131-142.

Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C., Veglio, F. (2001), **Biosorption of Heavy Metals by Sphaerotilus natans : An Equilibrium Study at Different pH and Biomass Concentration**. *Hydrometallurgy* **60**. 129-141.

Göksungur, Y., Üren, S., Güvenç, U. (2003), **Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass**. *Turk Journal of Biology*. **27**. 23-29.

Ladislao, A.B., dan Galil, N.I. (2004), **Biosorption of Phenol and Chlorophenols by Acclimated Residential Biomass under Bioremediation Conditions in a Sandy Aquifer**. *Water Research* **38**. 267-276.

Matheickal, J.T. dan Qiming Yu (1999), **Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae**. *Bioresource Technology*. **69**. 223-229.

Nemerow, N. L. (1978) **Industrial Water Pollution: Origins, Characteristics and Treatment**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., Veglio, F. (2003) **Metal Speciation and pH Effect on Pb, Cu, Zn and Cd Biosorption onto Sphaerotilus Natans: Langmuir Type Empirical Model**, *Water Research*. **37**. 627-633.

Vieira R.H.S and Volesky B. (2000) **Biosorption : A Solution to Pollution?**. *International Microbiology*. **3**. 17-24.