

**Pengembangan Adsorben *Activated Fly Ash* untuk Reduksi Ion  
 $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam Limbah Cair Industri Tekstil**



**Disusun Oleh:**  
**Dr. Ir. Judy Retti B. Witono M.App.Sc**  
**Y.I.P. Arry Miryanti, Ir., M.Si**

**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat**  
**Universitas Katolik Parahyangan**  
**(2015)**

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL .....	i
DAFTAR ISI .....	ii
DAFTAR GAMBAR.....	iv
DAFTAR TABEL .....	v
ABSTRAK.....	vi
BAB I PENDAHULUAN .....	1
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Urgensi Penelitian.....	2
I.3 Tujuan Khusus Penelitian .....	2
I.4 Target Pencapaian.....	3
I.5 Luaran Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	4
II.1 Adsorpsi.....	7
II.1.1 <i>Fly Ash</i> .....	7
II.2 Koagulasi .....	9
II.3 Laju Adsorpsi.....	10
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	12
III.1 Bahan-Bahan Penelitian.....	13
III.1.1 Bahan Baku Utama .....	13
III.1.2 Bahan Analisis .....	13
III.2 Peralatan Penelitian .....	14
III.3 Prosedur Penelitian .....	15
III.3.1 Pembuatan Adsorben .....	15
III.3.2 Pengujian Kinerja Adsorben .....	17
III.3.3 Penentuan Koagulan Terbaik .....	18
III.3.4 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi .....	20

III.3.5 Penentuan Laju Adsorpsi .....	21
III.4 Analisis .....	21
III.4.1 Analisis Konsentrasi Logam dengan Spektrofotometri .....	22
III.4.2 Perhitungan Laju Adsorpsi.....	22
III.4.3 Analisis SEM dan EDS .....	22
BAB IV JADWAL PELAKSANAAN .....	23
BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN .....	24
V.1 Pembuatan Adsorben .....	24
V.2 Uji Kinerja Adsorben Terhadap Ion Cr dan Cu .....	24
V.2.1 Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cr .....	25
V.2.2 Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cu .....	27
V.2.3 Perbandingan Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cr dan Cu .....	28
V.3 Analisa Morfologi dan Kandungan Komponen pada Adsorben .....	30
V.4 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cr dan Cu .....	36
V.4.1 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cr .....	37
V.4.2 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cu .....	38
V.4.3 Perbandingan Kemampuan Koagulan dalam Reduksi Ion Cr dan Cu ...	39
V.5 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Cr dan Cu .....	39
V.5.1 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Cr .....	40
V.5.2 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Cu .....	41
V.6 Penentuan Laju Adsorpsi .....	42
V.6.1 Penentuan Laju Adsorpsi Ion Logam Cr .....	42
V.6.2 Penentuan Laju Adsorpsi Ion Logam Cu .....	44
V.6.3 Perbandingan Laju Adsorpsi Ion Logam Cr dan Cu .....	46
BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN .....	48
VI.1 Kesimpulan .....	48
VI.2 Saran .....	49
DAFTAR PUSTAKA.....	25
REKAPITULASI ANGGARAN PENELITIAN .....	28

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar III.1</b>	<i>Roadmap</i> Penelitian.....	1 2
<b>Gambar III.2</b>	Diagram Alir Singkat Metode Penelitian .....	14
<b>Gambar III.3</b>	Prosedur Pembuatan Adsorben.....	16
<b>Gambar III.4</b>	Prosedur Pengujian Kinerja Adsorben .....	17
<b>Gambar III.5</b>	Prosedur Penentuan Koagulan Terbaik .....	19
<b>Gambar III.6</b>	Prosedur Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi .....	20
<b>Gambar III.7</b>	Prosedur Penentuan Laju Adsorpsi.....	21
<b>Gambar V.1</b>	Rangkaian Alat dalam Proses Adsorpsi .....	25
<b>Gambar V.2</b>	Perbandingan Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr .....	26
<b>Gambar V.3</b>	Perbandingan Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr .....	28
<b>Gambar V.4</b>	Perbandingan Daya Adsorpsi Cr dan Cu dengan Adsorben Terbaik (1 Jam) .....	29
<b>Gambar V.5</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Tanpa Perlakuan .....	30
<b>Gambar V.6</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 400 <sup>0</sup> C .....	31
<b>Gambar V.7</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 600 <sup>0</sup> C.....	31
<b>Gambar V.8</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 400 <sup>0</sup> C Aktivasi HCl 12M .....	32
<b>Gambar V.9</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 400 <sup>0</sup> C Aktivasi NaOH12M.....	33
<b>Gambar V.10</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 600 <sup>0</sup> C Aktivasi HCl 12M .....	33
<b>Gambar V.11</b>	Hasil Analisa SEM <i>Fly Ash</i> Karbonisasi 600 <sup>0</sup> C Aktivasi NaOH 12.....	34
<b>Gambar V.12</b>	Rangkaian Alat Dalam Proses Koagulasi .....	36
<b>Gambar V.13</b>	Hubungan Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Ion Logam Cr .....	43
<b>Gambar V.14</b>	Kurva Model Pseudo Orde Satu untuk Adsorpsi Ion Logam Cr .....	44
<b>Gambar V.15</b>	Kurva Model Pseudo Orde Dua untuk Adsorpsi Ion Logam Cr .....	44
<b>Gambar V.16</b>	Hubungan Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Ion Logam Cu .....	45
<b>Gambar V.17</b>	Kurva Model Pseudo Orde Satu untuk Adsorpsi Ion Logam Cu .....	46
<b>Gambar V.18</b>	Kurva Model Pseudo Orde Dua untuk Adsorpsi Ion Logam Cu .....	46

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Kelebihan dan Kekurangan dari Proses-Proses Pengolahan Limbah Cair Industri Tekstil (Babu 2007) .....	5
<b>Tabel II.2</b>	Kandungan <i>Coal Fly Ash</i> (Rongsayamanont 2007).....	8
<b>Tabel III.1</b>	Variable dalam Metode Pembuatan Adsorben.....	15
<b>Tabel III.2</b>	Variasi Jenis Kogulan.....	15
<b>Tabel IV.1</b>	Jadwal Pelaksanaan Penelitian Tahun 2015.....	23
<b>Tabel V.1</b>	Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr .....	25
<b>Tabel V.2</b>	Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cu .....	28
<b>Tabel V.3</b>	Hasil Analisa EDS pada Adsorben Fly Ash .....	35
<b>Tabel V.4</b>	Hasil Koagulasi Logam Cr .....	37
<b>Tabel V.5</b>	Hasil Koagulasi Logam Cu .....	38
<b>Tabel V.6</b>	Hasil Reduksi Cr dengan Proses Adsorpsi dan Koagulasi-adsorpsi .....	40
<b>Tabel V.7</b>	Hasil Reduksi Cu dengan Proses Adsorpsi dan Koagulasi-adsorpsi .....	41
<b>Tabel V.8</b>	Parameter Adsorpsi Ion Logam Cr .....	43
<b>Tabel V.9</b>	Parameter Adsorpsi Ion Logam Cu .....	45
<b>Tabel V.10</b>	Perbandingan Parameter Adsorpsi Ion Logam Cr dan Cu .....	47

## ABSTRAK

Industri yang berkembang di daerah Bandung dan sekitarnya saat ini adalah industri tekstil. Pengolahan limbah cair dari industri tekstil tersebut. sampai saat ini belum berhasil dengan baik. Salah satu penyebabnya karena metode pengolahan yang banyak digunakan adalah metode lumpur aktif. Metode ini mempunyai banyak hambatan dalam pelaksanaannya, yaitu selain penggunaan lahan pengolahan yang cukup luas metode ini memerlukan penanganan yang tidak mudah. Hal lain yang cukup penting adalah metode ini tidak dapat mengeliminasi ion logam yang terdapat dalam limbah cair industri tekstil. Padahal hampir semua zat warna kimia yang digunakan mengandung logam berat. Oleh karena itu, perlu dikembangkan pengolahan limbah cair industri tekstil secara fisika yang biayanya relatif murah, operasinya mudah serta dapat menghilangkan semua kontaminan yang terdapat dalam limbah. Penelitian ini memilih sistem terpadu koagulasi dan adsorpsi. Selain proses ini mudah operasinya, secara khusus juga akan memfokuskan pada pemilihan koagulan dan pengembangan adsorben berbahan dasar murah. Khusus untuk adsorben akan dikembangkan menggunakan limbah bahan bakar industri yaitu batubara. Selain limbah yang dihasilkannya yaitu *fly ash* berbahaya bagi kesehatan bila dibiarkan, nilai jualnya pun tidak ada. Metode penelitian yang akan digunakan adalah proses karbonisasi pada suhu tinggi (400°C dan 600°C) dalam tungku pembakar bebas udara dilanjutkan dengan aktivasi menggunakan konsentrat asam (HCl) atau basa (NaOH) pada *fly ash* yang dikumpulkan dari pabrik-pabrik. Sedang koagulan yang akan digunakan adalah mineral sederhana yaitu  $Al_2(SO_4)_3$  (alum) dan  $FeSO_4$  serta campuran keduanya. Pengujian kinerja adsorben dan integrasi metode koagulasi dan adsorpsi dilakukan terhadap limbah *artificial* yang mengandung ion logam  $Cu^{2+}$  dan  $Cr^{6+}$  (karena keduanya merupakan ion logam berat yang paling sering ditemukan dalam limbah cair industri tekstil). Sedangkan analisa morfologi dan kandungan komponen dalam *fly ash* dilakukan dengan *Scanning Electron Microscopes* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS). Dan untuk keperluan aplikasi di lapangan di kemudian hari, juga akan dilakukan perhitungan kinetika laju adsorpsi.

**Kata kunci** : adsorpsi, *fly ash*, logam berat, koagulasi, alum,  $FeSO_4$ .

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **I.1. Latar Belakang**

Berdasarkan keterangan Kepala Bidang Penegakan Hukum dan kemitraan Badan Pengendalian Lingkungan Hidup (BPLHD) Kabupaten Bandung, Agus Maulana kepada wartawan dari Bandung Raya (Pikiran Rakyat Online) yang disampaikan pada tanggal 11 Desember 2012: .....”150 perusahaan tekstil di Kabupaten Bandung diduga kerap membuang limbah industri di tujuh anak Sungai Citarum seperti Sungai Cisangkuy, Citepus, Citanduy, Ciseah, Cikapundung dan lainnya. ....”. Yang lebih memprihatinkan adalah pencemaran tsb. sudah sangat membahayakan lingkungan dan kesehatan penduduk disekitarnya. Seperti yang pernah dilaporkan dalam Koran Republika tanggal 29 Juni 2012 y.l.:

- Sejumlah petani di Balekambang, Majalaya, Kabupaten Bandung, mengaku mengalami kerusakan pada tanaman padinya.
- Air Sumur mengalami pencemaran sehingga banyak penduduk yang mengalami gatal dan diare.
- Kualitas air sungai Citarum yang menurun dan juga sedimentasi yang meningkat mengakibatkan biaya operasi dan perawatan Pembangkit Listrik Tenaga Air (PLTA), Saguling meningkat.

Suatu komunitas pemerhati sungai Citarum mencatat saat itu ada 139 industri tekstil dan tenun dari sekitar 1500 industri yang berada di sekitar sungai Citarum yang membuang limbahnya langsung ke aliran sungai. Dan berdasarkan kalkulasi jumlah limbah yang dibuang dalam sehari dapat mencapai 2800 ton dan semuanya merupakan limbah cair kimia bahan bahaya beracun (B3).

Dari hasil pengamatan kami di lapangan didapat beberapa masukan:

- Ketika kami membutuhkan mixed culture untuk keperluan penelitian pada tahun 2011, kami tidak menemukan satu pabrikpun yang masih menjalankan IPAL (Instalasi Pengolahan Air Limbah) termasuk IPAL terpadu milik Pemkab Bandung yang dikelola oleh pihak swasta.
- Pihak pabrik mengeluh rancangan IPAL yang selama ini disarankan oleh Bapedal (Badan Pengendalian Dampak Lingkungan) secara biologis, pengelolaannya sulit dan menggunakan lahan yang cukup luas. Dengan naiknya harga tanah dan juga perluasan pabrik membuat pihak pabrik terpaksa memangkas sebagian proses pengolahan limbahnya.

- Sistem sistem pengolahan limbah cair yang ditawarkan oleh perusahaan yang ada harganya mahal dan biasanya tidak dapat berfungsi lama atau cocok untuk semua karakteristik limbah yang keluar dari pabrik tsb. Sehingga sudah harganya mahal tetap saja problem limbah cair pabrik tidak bisa diatasi.
- Pengolahan limbah cair secara biologis menimbulkan polusi baru untuk lingkungan disekitarnya yaitu limbah padat yang bau dan sulit pembuangannya. Sehingga dinas BPLH (Badan Pengelola Lingkungan Hidup) daerah Bandung menyarankan pabrik untuk mengganti sistem pengolahan limbahnya.
- Disamping itu pengolahan limbah industri tertentu (terutama yang mengandung logam berat) tidak dapat mengandalkan pengolahan secara biologis saja.

## **I.2. Urgensi Penelitian**

Masalah menjaga lingkungan hidup bukan hanya tanggung jawab dari pengelola industri dan/atau pemerintah saja tapi merupakan masalah kita bersama. Bila tidak ada pihak pihak yang mau mulai mencari jalan keluar maka persoalan ini tidak akan terselesaikan. Perancangan sistem pengolahan limbah cair khususnya limbah cair industri tekstil yang terpadu, murah dan mudah dioperasikan perlu dikembangkan.

## **I.3. Tujuan Penelitian**

Merancang suatu pengolahan limbah cair industri tekstil terpadu (koagulasi dan adsorpsi) yang dapat mengeliminasi logam berat (khususnya Cu dan Cr yang murah secara ekonomi dan mudah mengoperasikannya. Koagulan yang digunakan adalah  $Al_2(SO_4)_3$  (alum) dan  $FeSO_4$  sedangkan adsorben dikembangkan dari limbah hasil bakar batubara yaitu *fly ash*.

### **Tujuan khusus:**

1. Memeroleh jenis koagulan yang menghasilkan persentasi reduksi yang optimum untuk masing-masing jenis logam berat dalam limbah cair industri tekstil.
2. Memeroleh temperatur karbonasi adsorben (*fly ash*) yang menghasilkan persentase adsorpsi logam berat (Cr dan Cu) yang optimum pada limbah cair industri tekstil.
3. Memeroleh metode aktivasi adsorben (*fly ash*) yang menghasilkan persentase adsorpsi logam berat (Cr dan Cu) yang optimum pada limbah cair industri tekstil.
4. Mendapatkan model kinetika adsorpsi dan konstanta dari besarnya sehingga kelak dapat di *scale-up* untuk aplikasi dalam industri tekstil.



#### **I.4. Target Pencapaian**

Memperoleh model rancangan unit pengolahan limbah cair yang secara khusus berfungsi mengeliminasi logam berat yang dapat diintegrasikan pada bagian sistim pengolahan limbah yang sudah ada. Sistim ini relatif murah karena koagulan dan adsorben yang dikembangkan relatif murah berasal dari limbah pembakaran dari pabrik itu sendiri. Sistim ini mudah dioperasikan dan tidak berbahaya karena menggunakan proses fisika.

Dengan menggunakan model yang dihasilkan scale-up unit pengolahan limbah ini mudah dilakukan sehingga bisa digunakan oleh berbagai industri tekstil dengan komposisi kandungan logam berat yang berbeda beda.

Memberikan sumbangan rancangan pengolahan limbah cair bagi industri industri tekstil khususnya di daerah Bandung dan sekitarnya yang menghadapi kendala lahan yang semakin sempit dan mahal serta masalah keterbatasan penyediaan air proses.

Menghasilkan makalah ilmiah tentang pengembangan adsorben berbahan dasar limbah hasil pembakaran batu bara yaitu fly ash yang mempunyai potensi untuk diregenerasi.

Jangka panjang diharapkan semua pabrik baik secara sendiri sendiri atau bersama melakukan pengolahan limbah cairnya sehingga tidak mencemari perairan umum.

#### **IV.5. Luaran Penelitian**

- Makalah ilmiah yang dipublikasikan dalam seminar nasional/internasional untuk mendapat masukan bagi publikasi berikutnya dalam journal terakreditasi.
- Rancangan sistim pengolahan air sederhana yang dapat diaplikasikan di pabrik tekstil (sudah ada pabrik yang bersedia untuk dijadikan pilot plant).

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Industri tekstil di Indonesia mengalami perkembangan yang cukup pesat baik dalam teknologi yang digunakannya sampai jumlah produksinya. Sumbangan produk tekstil Indonesia bagi peningkatan devisa juga cukup signifikan karena nilai eksportnya yang semakin tinggi seperti ke negara-negara Amerika Serikat, Thailand, Jepang, dan Kanada. Dengan perkembangan produksi dalam industri tekstil ini, limbah cair yang dihasilkannya pun semakin banyak. Sebab seperti diketahui dalam industri tekstil, hampir dalam setiap prosesnya menggunakan air seperti pada proses *desizing* – proses penghilangan kanji, *scouring* – pelepasan wax, *bleaching* – pemutihan bahan, *mercerizing* – proses menghasilkan warna yang berkilau, *dyeing* – proses pemberian warna pada kain dengan tinta pigmen, *printing* – proses pemberian warna pada kain, *finishing* – proses melembutkan kain menggunakan formaldehida (Babu 2007; Wang 2011).

Limbah cair yang dihasilkan dari industri tekstil kebanyakan terdiri dari zat warna, ion logam, padatan tersuspensi dan kandungan COD dan BOD yang relatif rendah (Sundar 2007). Logam berat dalam limbah cair tekstil berasal dari zat warna pada proses pewarnaan (*dyeing*) dan pencetakan (*printing*). Logam berat yang umumnya terkandung dalam limbah cair industri tekstil adalah tembaga (Cu (II)), kromium (Cr (III) & Cr (VI)), seng (Zn (II)), timbal (Pb (II)), kadmium (Cd (II)), kobalt (Co (II)) dan nikel (Ni (II)).

Limbah cair industri tekstil memiliki kandungan logam kromium dan tembaga yang relatif cukup tinggi dibandingkan ion logam lainnya. Ke 2 logam tsb. memberi dampak yang sangat buruk bagi lingkungan karena sifatnya yang sangat toxic dan terutama bagi kesehatan manusia seperti yang diuraikan berikut ini (Lakherwal 2014):

1. Cu (II) merupakan logam berat yang terdapat di alam. Pada manusia, Cu(II) terdapat di darah dan berperan sebagai stimulan dalam aktivitas hemoglobin, ikut terlibat dalam proses oksidasi dan reduksi, proses pengerasan kolagen. Pada sel hewan, Cu(II) berada di mitokondria, DNA, RNA, dan nukleus. Menurut WHO, batasan maksimum Cu(II) kurang dari  $1,3 \text{ mg/dm}^3$ , sedangkan batasan maksimum untuk air minum sebesar  $0,5 \text{ mg/dm}^3$ . Jumlah Cu(II) yang terlalu banyak dapat menyebabkan keracunan yang memiliki efek samping kerusakan hati, dan gangguan gastrointestinal
2. Cr merupakan logam berat yang dapat dibedakan menjadi Cr (III) dan Cr(VI) di alam. Cr (III) dibutuhkan untuk perkembangan manusia dan hewan. Cr(III) berperan sebagai stimulan metabolisme glukosa, protein, dan lemak. Menurut WHO, Cr (VI) adalah ion logam bersifat racun yang dapat menyebabkan gangguan sintesis DNA dan meningkatkan perubahan mutagen yang dapat menyebabkan tumor. Batasan maksimum air minum

mengandung kromium sebesar 0,05 mg/dm<sup>3</sup>. Pada air tanah, rata-rata kandungan kromium sebesar 0,07-2 mg/dm<sup>3</sup>. Pada umumnya, orang dewasa mengkonsumsi kromium sebesar 50-200 mg/hari. Kromium terakumulasi di ginjal dan hati.

Pengolahan limbah cair industri tekstil sampai sekarang merupakan hal yang menarik untuk dipelajari terutama karena:

- Jumlah limbah cair yang dihasilkan oleh industri ini cukup besar.
- Polutan dalam limbah ini tidak dapat didegradasi secara biologis.

Dalam Tabel II.1 digambarkan proses proses yang dapat dikembangkan (berdasarkan penelitian penelitian yang sudah dilakukan) untuk mengolah limbah cair industri tekstil.

**Tabel II.1.** Kelebihan dan Kekurangan dari Proses-Proses Pengolahan Limbah Cair Industri Tekstil (Babu 2007)

<b>Processes</b>	<b>Advantages</b>	<b>Disadvantages</b>	<b>Reference</b>
<b>Biodegradation</b>	<i>Rates of elimination by oxidizable substances about 90%</i>	<i>Low biodegradability of dyes</i>	(Ledakowicz 2001; Pala 2002)
<b>Coagulation-flocculation</b>	<i>Elimination of insoluble dyes</i>	<i>Production of sludge blocking filter</i>	(Gaehr 1994)
<b>Adsorption on activated carbon</b>	<i>Suspended solids and organic substances well reduced</i>	<i>Cost of activated carbon</i>	(Arslan 2000)
<b>Ozone treatment</b>	<i>Good decolorization</i>	<i>No reduction of the COD</i>	(Adams 1995; Scott 1995)
<b>Electrochemical processes</b>	<i>Capacity of adaptation to different volumes and pollution loads</i>	<i>Iron hydroxide sludge</i>	(Adams 1995; Scott 1995)
<b>Reverse osmosis</b>	<i>Removal of all mineral salts, hydrolyzes reactive dyes and chemical auxiliaries</i>	<i>High pressure</i>	(Ghayeni 1998)
<b>Nanofiltration</b>	<i>Separation of organic compounds of low molecular weight and divalent ions from monovalent salts. Treatment of high concentrations</i>	-	(Erswell 1988; Xu 1999; Akbari 2002; Tang 2002)
<b>Ultrafiltration-microfiltration</b>	<i>Low pressure</i>	<i>Insufficient quality of the treated wastewater</i>	(Watters 1991; Ghayeni 1998; Rott 1999; Ciardelli 2001)

Sistim pengolahan yang saat ini sering digunakan untuk menghilangkan senyawa senyawa yang *non-biodegradable* adalah proses kimia – fisika, seperti *advanced oxidation process (AOP)*, adsorpsi dan teknologi terakhir menggunakan *ionic liquid*. Masing masing mempunyai kelebihan dan kekurangan yang harus disesuaikan dengan kondisi aplikasi di

Indonesia. Masalah yang merupakan kendala yang harus dipertimbangkan bagi perancangan sistem pengolahan limbah cair di Indonesia adalah:

- Keterbatasan lahan, karena umumnya industri yang berkembang saat ini berada di pulau Jawa yang sudah sangat padat penduduknya.
- Tingkat pengetahuan dan keterampilan dari para operator yang bekerja di pabrik masih terbatas.
- Biaya operasi untuk pengolahan limbah belum menjadi prioritas penting, sehingga diperlukan biaya yang rendah supaya semua industri khususnya industri kecil juga dapat berpartisipasi memelihara lingkungan.

AOP merupakan proses yang banyak digunakan untuk proses pengolahan limbah yang tidak dapat didegradasi oleh alam (*recalcitrant compound*). Proses ini biasanya menggunakan oksidator kuat untuk menghasilkan radikal bebas ( yang dapat mengoksidasi senyawa organik kompleks menjadi senyawa sederhana seperti  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Proses ini biasanya menggunakan ozon ( $\text{O}_3$ ) atau hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sebagai pencetus radikal bebas  $\text{OH}\bullet$ . Sedangkan inisiatornya dapat berupa ion logam atau sinar UV (*photocatalytic*). Kelemahan dari proses ini adalah tidak dapat memisahkan ion logam dalam limbah cair, justru ion logam tsb. lebih berfungsi sebagai katalis untuk menghasilkan radikal bebas. Berdasarkan penelitian dari (Martinez 2003; Kim 2004) yang menggunakan larutan Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) dan  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  dalam pengolahan pigmen di limbah cair, efektivitas dari proses oksidasi ini cukup baik hanya karena reaksi ini bersifat eksotermik maka dibutuhkan kontrol yang ketat. Sehingga untuk tingkat keterampilan operator yang masih terbatas dan teknologi safety yang belum cukup baik maka proses ini masih sulit untuk diterapkan. Disamping itu pula dalam proses AOP menggunakan UV sebagai inisiator akan terjadi pembentukan senyawa dioksin yang beracun, terutama bila dalam limbah cair tsb. terdapat senyawa senyawa halogen (Volmajer 2012).

Proses menggunakan *ionic liquid* merupakan proses yang mulai dikembangkan akhir akhir ini untuk keperluan pengolahan limbah cair. *Ionic liquid* adalah larutan yang mengandung ion organik atau anorganik dan pelarut hidrofobik Kelebihan dari proses ini adalah dapat memisahkan ion logam dalam limbah dengan cukup efektif disamping itu pemisahan/pengumpulan kembali ion logam tsb. juga dapat dilakukan dengan cukup mudah yaitu dengan proses ekstraksi sehingga *ionic liquid* nya dapat digunakan kembali. Kelemahan yang ditemui adalah dalam pembuatan *ionic liquid* nya dan juga bila senyawa logam berada dalam bentuk mutual 2 logam masih belum dapat dipisahkan langsung (Wellens 2014).

## II.1. Adsorpsi

Penggunaan adsorben dalam proses eliminasi logam berat dalam limbah cair sebenarnya sudah lama dikenal. Dan proses ini sebenarnya yang masih cukup sesuai untuk dikembangkan di Indonesia. Hanya salah satu hal yang membuat proses ini kemudian tidak banyak digunakan oleh industri industri adalah karena harga adsorben yang digunakan cukup mahal. Adsorben yang biasa digunakan adalah karbon aktif yang dihasilkan dari proses karbonisasi batubara (charcoal). Belum lagi proses pembuatannya yang mengkonsumsi energi cukup besar. Oleh sebab itu mulai dikembangkan pembuatan karbon aktif dengan menggunakan bahan bahan yang mudah ditemui dan mempunyai harga jual rendah seperti tempurung kelapa, bahan bahan biomassa, jerami padi, kulit telur, kulit manggis dll. (Gopalakrishnan 2011; Renge 2012). Hanya karena umumnya bahan bahan tsb. merupakan limbah maka ketersediannya baik dalam jumlah maupun kontinuitas menjadi kendala untuk memproduksi dalam skala yang cukup besar/komersial.

Pengembangan adsorben yang menggunakan bahan baku yang harga jualnya rendah dan dihasilkan oleh industri itu sendiri dan prosesnyapun dapat dilakukan oleh industri itu sendiri tentunya akan menarik untuk dikembangkan. Mengingat saat ini adanya dorongan dari pemerintah pada industri industri di Indonesia untuk menggunakan bahan bakar batubara maka limbah hasil pembakaran batu bara (*fly ash*) juga menjadi masalah lain untuk para industri tsb.

Beberapa penelitian sudah menggunakan fly ash sebagai adsorbent, hanya penggunaannya dilakukan tanpa pretreatment terlebih dahulu (Khan 2009; Goswami 2014). Kebanyakan yang dipelajari adalah pengukuran daya adsorpsinya. Aktivasi dengan alkali mis. KOH biasa dilakukan bila fly ash hendak digunakan sebagai campuran semen dalam bahan bangunan. Aktivasi ini akan menghasilkan daya rekat yang baik karena adanya gugus aktif yang dapat membentuk ikatan kovalen dengan senyawa lain yang ada dalam campuran tsb. Untuk peningkatan daya adsorpsinya biasa fly ash dicampur dengan mineral alam seperti bentonit (Visa 2012), clay (Moghaddam 2010).

Dalam penelitian ini akan dieksplorasi pemanfaatan fly ash yang baru keluar dari unit pembakaran di pabrik dan kemudian diaktivasi menggunakan asam atau basa. Pencampuran dengan mineral lain tidak akan dilakukan langsung tetapi dalam 2 unit operasi yang berbeda yaitu proses adsorpsi dan proses koagulasi.

### II.1.1. Fly Ash

*Fly ash* merupakan abu sisa pembakaran batu bara dengan ukuran butiran halus yang terbawa oleh aliran gas pembakaran dan merupakan limbah yang berbahaya jika terhirup. *Fly ash* biasanya dibuang begitu saja tanpa diolah terlebih dahulu sehingga dapat mencemari lingkungan. Kandungan yang terdapat dalam *fly ash* adalah silika ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kalsium oksida ( $\text{CaO}$ ), magnesium oksida ( $\text{MgO}$ ), sulfur trioksida ( $\text{SO}_3$ ), titanium oksida ( $\text{TiO}_2$ ), alkalin ( $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{K}_2\text{O}$ ), fosfor oksida ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) dan karbon (tabel II.2). *Fly ash* merupakan material halus berpori, dan dengan kandungan silika, alumina serta karbon didalamnya, menjadikan *fly ash* berpotensi sebagai adsorben. *Fly ash* dapat menghilangkan kontaminan organik karena mengandung karbon yang tinggi, memiliki luas permukaan yang besar, dan mengandung Al, Fe, Ca, Mg, dan Si (Kolemen 2013). Komponen seperti  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  dan  $\text{SiO}_2$  yang biasa terlibat dalam pembentukan zeolite dan berada didalamnya membuat *fly ash* berpotensi sebagai adsorben. Oleh karena itu, nilai guna *fly ash* dapat ditingkatkan dengan pemanfaatan sebagai adsorben untuk pengolahan limbah (Mikendová).

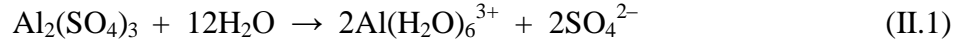
Kemampuan adsorpsi *fly ash* dapat ditingkatkan melalui proses karbonisasi dan aktivasi. Karbonisasi merupakan perlakuan termal pada temperatur  $<700^\circ\text{C}$  untuk menghilangkan senyawa volatil (non karbon) dan mendorong terbentuknya struktur pori dengan jumlah dan ukuran yang relatif kecil (Rouquerol 2014). Aktivasi dilakukan untuk memperluas ukuran dan volume pori, serta membentuk pori yang baru. Aktivasi dapat dilakukan secara fisika dan kimia. Aktivasi secara fisika (aktivasi termal) dilakukan dengan gasifikasi pada temperatur  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  dengan gas seperti  $\text{CO}_2$  atau *steam*. Aktivasi secara kimia dapat dilakukan setelah proses karbonisasi, maupun bersamaan dengan proses karbonisasi, dimana adsorben dicampurkan dengan zat kimia dan dikarbonisasi pada temperatur  $400\text{-}800^\circ\text{C}$  (Montoya 2014). Zat kimia yang dapat digunakan dalam aktivasi adalah asam ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), zinc klorida ( $\text{ZnCl}_2$ ), alkali hidroksida ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) dan karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Aktivasi secara kimia dapat membersihkan pengotor dari permukaan adsorben dan mengubah gugus aktif pada adsorben sehingga dapat meningkatkan selektifitas pada adsorben.

**Tabel II.2** Kandungan *Coal Fly Ash* (Rongsayamanont 2007)

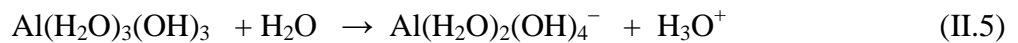
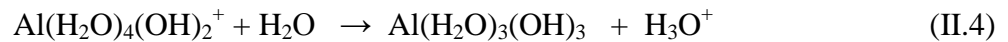
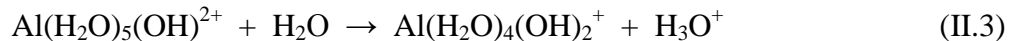
<b>Komponen</b>	<b>Kandungan <i>Coal Fly Ash</i> (%)</b>
$\text{SiO}_2$	42,38
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,67
$\text{CaO}$	13,90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12,30
$\text{Na}_2\text{O}$	1,83
$\text{MgO}$	2,50
$\text{K}_2\text{O}$	2,48
$\text{TiO}_2$	0,42
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,18
LOI	0,64
Ukuran partikel rata-rata (mikron)	$16,39 \pm 0,08$

## II.2. Koagulasi

Koagulan yang akan digunakan pada penelitian ini adalah garam alumunium dan garam besi. Garam alumunium merupakan salah satu garam logam yang kompleks dimana melibatkan proses pelarutan, hidrolisis, dan polimerisasi. Pada proses pelarutan, semua kation logam dalam air berada dalam bentuk hidrat sebagai aquokompleks. Berbagai bentuk sederhana  $\text{Al}^{3+}$  tidak berada dalam bentuk aqueous tetapi berada dalam aquometal seperti  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (Wang 2005). Hal ini terjadi seperti reaksi pada persamaan II.1.

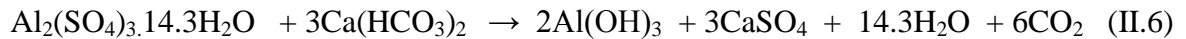


Pada proses hidrolisis, ion aquometal yang terbentuk merupakan donor proton, dan akan mempertukarkan proton dengan molekul air. Hal ini dapat dijelaskan pada reaksi pada persamaan II.2 – II.5.



Pada proses polimerisasi, hidrokompleks yang terbentuk dari proses hidrolisis dapat bergabung membentuk berbagai polimer hidroksometal seperti  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ;  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ;  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  dan  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ . Penambahan alum pada larutan akan membentuk kompleks bermuatan positif yang tidak larut dan banyak ion hidrogen yang terbentuk. Dengan penambahan alum yang semakin banyak ke dalam larutan, maka meningkatkan kelarutan alum melalui proses hidrolisis. Selain itu, berbagai hidrokompleks akan terbentuk, yang akan membentuk polimer hidrometal dan akhirnya membentuk endapan alumunium hidroksida.

Proses pelarutan alum dalam air akan meningkatkan konsentrasi ion hidrogen yang akan menurunkan pH dalam larutan. Hal ini dapat dijelaskan melalui reaksi pada persamaan II.6.



Dari reaksi diatas maka setiap penambahan 1 mol alum akan mengkonsumsi 6 mol alkali yaitu  $\text{HCO}_3^-$  dan akan menghasilkan 6 mol  $\text{CO}_2$ . Selama tingkat basa yang dibutuhkan dalam air masih cukup, maka proses koagulasi dapat tetap terjadi. Jika pH terlalu rendah dan proses koagulasi tidak dapat terjadi, maka dapat ditambahkan senyawa lain seperti  $\text{NaOH}$  atau  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nilai pH optimum untuk proses koagulasi menggunakan alum adalah sekitar 6 dengan rentang pH 5-8.

### II.3. Laju Adsorpsi

Proses adsorpsi dipengaruhi oleh waktu kontak antara adsorben dan polutan dalam limbah. Jumlah polutan yang teradsorpsi akan semakin banyak seiring dengan bertambahnya waktu kontak, hingga adsorben mencapai titik jenuh dan tidak dapat lagi mengadsorpsi polutan. Waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan dipengaruhi oleh kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi polutan, yang berbeda-beda untuk masing-masing jenis polutan dan masing-masing jenis adsorben. Pada keadaan setimbang, kapasitas adsorpsi dapat dihitung melalui persamaan II.6.

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (\text{II.6})$$

dengan:

$q_e$  = konsentrasi kesetimbangan solut dalam adsorben [mg solut/g adsorben]

$C_0$  = konsentrasi awal solut dalam larutan [mg/L]

$C_e$  = konsentrasi kesetimbangan solut dalam larutan [mg/L]

$V$  = volume larutan [L]

$M$  = massa adsorben [g]

Laju adsorpsi ditentukan menggunakan dua model yang umum digunakan dalam proses adsorpsi, yaitu model kinetika Lagergen pseudo orde satu dan model pseudo orde dua. Model pseudo orde satu merupakan persamaan laju adsorpsi untuk sistem liquid/solid berdasarkan kapasitas solid (adsorben). Model ini menjelaskan adsorpsi sebagai proses kesetimbangan reversibel antara larutan dan adsorben, yang menyatakan adsorpsi secara fisika. Model pseudo orde dua merupakan persamaan laju reaksi yang dipengaruhi oleh adsorpsi kimia, dengan melibatkan ikatan valensi melalui pertukaran elektron antara adsorben dan solut.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 dt \quad (\text{II.8})$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t k_1 dt \quad (\text{II.9})$$

dengan  $d(q_e - q_t) = -dq_t$  maka diperoleh :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.10})$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{II.11})$$



Model pseudo orde satu dapat dinyatakan melalui persamaan II.7 dengan penurunan yang dapat dilihat pada persamaan II.8 – II.11, hasil linearisasi dapat dilihat pada persamaan II.11. Model pseudo orde dua dapat dinyatakan secara linear melalui persamaan II.12 dengan penurunan yang dapat dilihat pada persamaan II.13 – II.15, hasil linearisasi dapat dilihat pada persamaan 2.20.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.12})$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (\text{II.13})$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t k_2 dt \quad (\text{II.14})$$

dengan  $d(q_e - q_t) = -dq_t$  maka diperoleh :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{II.15})$$

dengan :

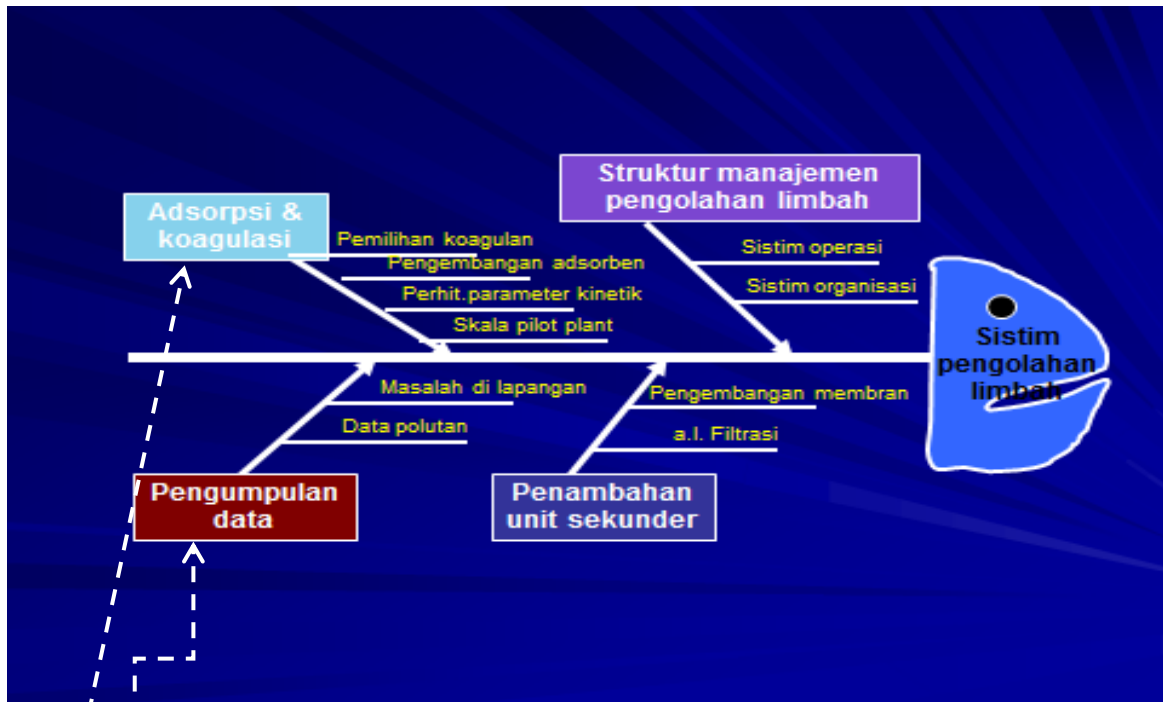
$k_1$  = konstanta laju adsorpsi untuk model pseudo orde satu (L/min)

$k_2$  = konstanta laju adsorpsi untuk model pseudo orde dua (g/mg.min)

### BAB III

## METODE PENELITIAN

Penelitian yang dilakukan mengikuti roadmap penelitian tentang sistim pengolahan limbah cair industri khususnya industri tekstil sbb.



Gambar III.1 Roadmap Penelitian

Tahap ini sudah dilakukan dalam penelitian penelitian terdahulu.

Tahapan dalam penelitian ini adalah sbb.:

1. Pembuatan adsorben berbahan dasar *fly ash*
2. Pengujian kinerja adsorben dalam limbah cair *artificial*
3. Penentuan koagulan yang memberikan reduksi logam paling optimum
4. Integrasi proses koagulasi dan adsorpsi
5. Perhitungan laju adsorpsi dan pembuatan model kinetiknya

Skema penelitian yang dilakukan dapat dilihat pada gambar III.1. Limbah cair yang digunakan merupakan limbah artifisial, yang dibuat dengan melarutkan garam logam berat dalam akuades. Adsorben yang digunakan merupakan *fly ash*, yang dipersiapkan melalui proses karbonisasi dan aktivasi secara kimia. Adsorben yang terbentuk kemudian diuji daya adsorpsinya terhadap limbah cair artifisial yang mengandung logam Cr dan Cu, dengan waktu

kontak selama 1 jam. Adsorben dengan daya adsorpsi terbaik untuk masing-masing logam dianalisa morfologi dan kandungan komponennya dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

Proses koagulasi dilakukan terhadap limbah cair artifisial dengan variasi jenis koagulan yaitu alum,  $\text{FeSO}_4$ , dan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ , dan dapat dianalisa koagulan terbaik untuk masing-masing logam. Adsorben dan koagulan terbaik untuk masing-masing logam digunakan untuk mereduksi logam berat melalui integrasi proses koagulasi-adsorpsi. Dilakukan pula penentuan laju adsorpsi terhadap adsorben terbaik untuk logam Cr dan Cu.

### **III.1 Bahan-Bahan Penelitian**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi bahan baku utama dan bahan analisis.

#### **III.1.1 Bahan Baku Utama**

Bahan baku utama yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

1. Bahan baku limbah cair  
Bahan baku limbah cair yang digunakan adalah garam dari logam berat Cu(II) yaitu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dan garam logam berat dari Cr(VI) yaitu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
2. Bahan kimia dalam koagulasi  
Bahan baku kimia yang digunakan dalam proses koagulasi adalah ferrous sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), dan alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ).
3. Bahan baku adsorben  
Bahan baku yang digunakan dalam proses pembuatan adsorben adalah *fly ash*, natrium hidroksida (NaOH), dan asam klorida (HCl).

#### **III.1.2 Bahan Analisis**

Bahan yang digunakan untuk analisis kadar logam dalam penelitian ini meliputi:

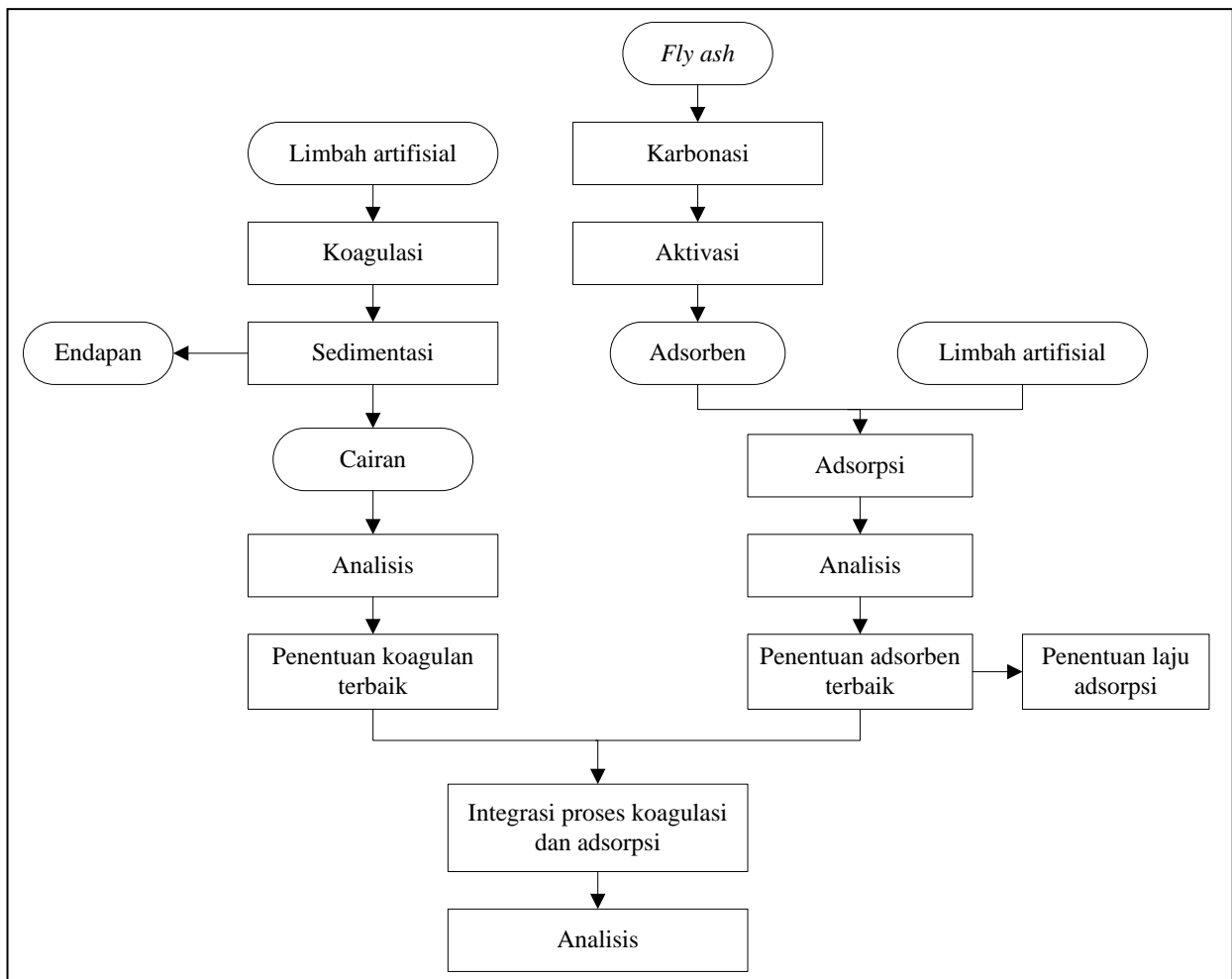
1. Bahan kimia untuk analisis kadar Cr (VI) yaitu HCl 32%, dan Disodium EDTA.
2. Bahan kimia untuk analisis kadar Cu (II) yaitu  $\text{NH}_3$  25%.

### III.2 Peralatan Penelitian

Proses karbonisasi *fly ash* dilakukan dalam tungku pembakaran yang bebas udara dengan cara mengalirkan gas N<sub>2</sub>.

Proses aktivasi adsorben dilakukan dalam ruang asam dalam erlenmeyer tertutup dan pemanasan menggunakan *hot plate* dan *magnetic stirrer*

Proses reduksi logam berat dilakukan secara batch dalam gelas kaca.



**Gambar III.2** Diagram Alir Singkat Metode Penelitian

### III.3 Prosedur Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode pembuatan adsorben (Tabel III.1) dan jenis koagulan (Tabel III.2).

**Tabel III.1** Variabel dalam Metode Pembuatan Adsorben

Karbonasi	Aktivasi	
400 °C, 1 jam	Asam (HCl)	12M
		6M
	Basa (NaOH)	12M
		6M
	Tanpa aktivasi	
	Asam (HCl)	12M
		6M
	Basa (NaOH)	12M
		6M
	Tanpa aktivasi	
600 °C, 1 jam	Aktivasi	
	Asam (HCl)	12M
		6M
	Basa (NaOH)	12M
		6M
	Tanpa aktivasi	
	Asam (HCl)	12M
		6M
	Basa (NaOH)	12M
		6M

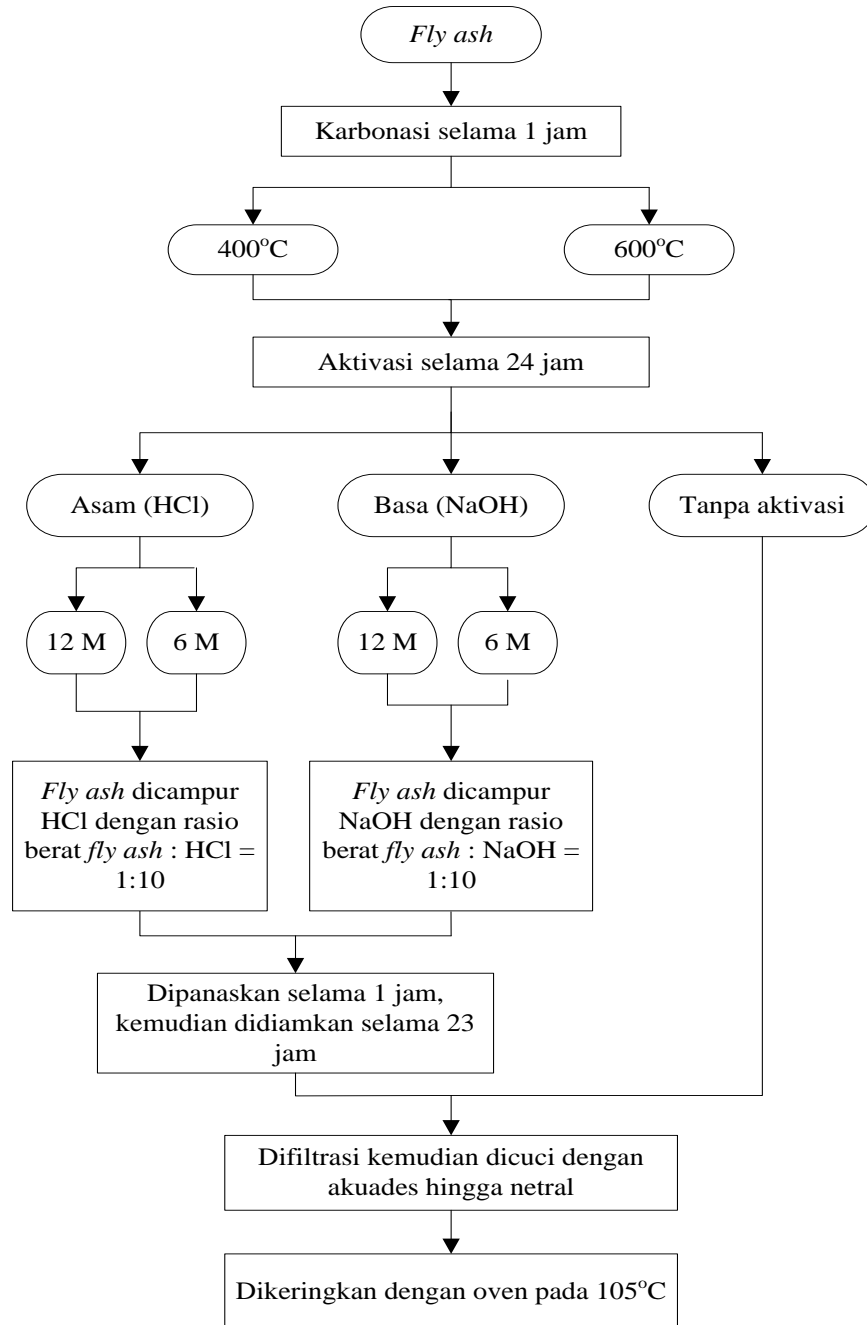
**Tabel III.2** Variasi Jenis Koagulan

Rasio massa koagulan : polutan	Jenis koagulan	
2:1	Alum	100%
	FeSO <sub>4</sub>	100%
	Alum – FeSO <sub>4</sub>	50% : 50%

#### III.3.1 Pembuatan Adsorben

Pembuatan adsorben dilakukan melalui dua tahap yaitu karbonasi dan aktivasi secara kimia. Adsorben yang digunakan adalah *low cost adsorbent* berbahan dasar *fly ash*. Sebelum digunakan, adsorben perlu dikarbonisasi terlebih dahulu untuk meningkatkan porositas dan

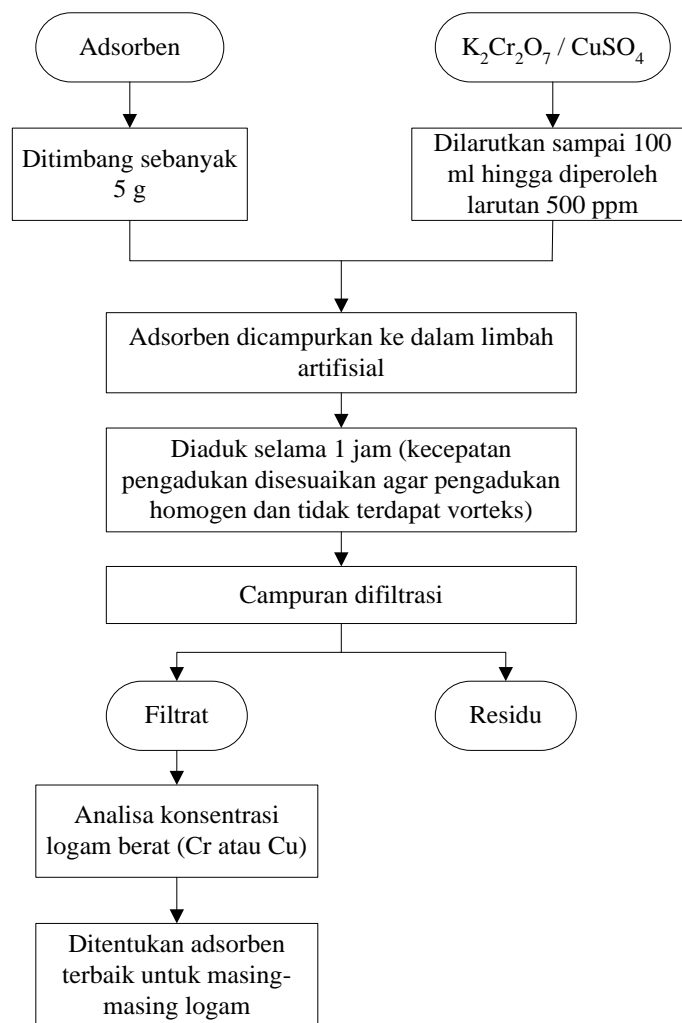
luas permukaan adsorben. Aktivasi secara kimia dilakukan untuk semakin meningkatkan porositas, dan dapat meningkatkan selektivitas pada adsorben. Prosedur penelitian dapat dilihat dalam skema dibawah (Gambar III.3).



**Gambar III.3** Prosedur Pembuatan Adsorben

### III.3.2 Pengujian Kinerja Adsorben

Adsorben yang diperoleh diuji daya adsorpsinya terhadap logam Cr dan Cu dalam limbah artifisial. Proses adsorpsi dilakukan untuk mereduksi logam berat yang terdapat pada limbah. Variasi dilakukan pada jenis adsorben yang digunakan berdasarkan metode pembuatan adsorben (Tabel III.1). Temperatur yang digunakan mengikuti penelitian oleh Luo et al. (2011) yaitu pada temperatur ruang. pH yang digunakan mengikuti penelitian Luo et al. (2011) dan Gupta et al. (2003) pada pH netral (akuades) sehingga tidak dilakukan pengaturan pH lebih lanjut. Kecepatan pengadukan yang digunakan disesuaikan agar pengadukan merata tanpa terdapat vorteks maupun *deadzone*.



**Gambar III.4** Prosedur Pengujian Kinerja Adsorben

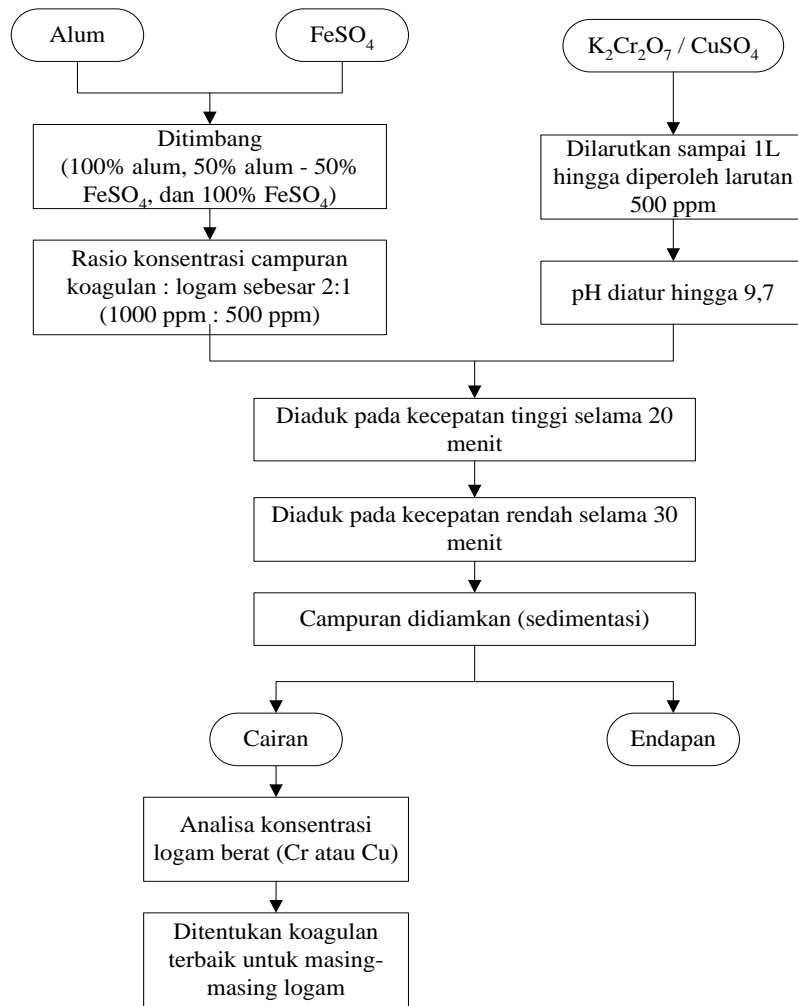
Pada penelitian ini digunakan konsentrasi logam berat sebesar 500 ppm. Adsorpsi dilakukan pada 100 ml limbah artifisial dengan waktu kontak selama 1 jam. Dari hasil adsorpsi ini, ditentukan adsorben terbaik untuk masing-masing logam. Prosedur adsorpsi dapat dilihat pada Gambar III.4. Untuk mendukung data hasil adsorpsi, dilakukan analisa morfologi dan kandungan adsorben dengan SEM dan EDS. Analisa SEM dan EDS ini dilakukan pada jenis adsorben terbaik untuk masing-masing logam.

### **III.3.3 Penentuan Koagulan Terbaik**

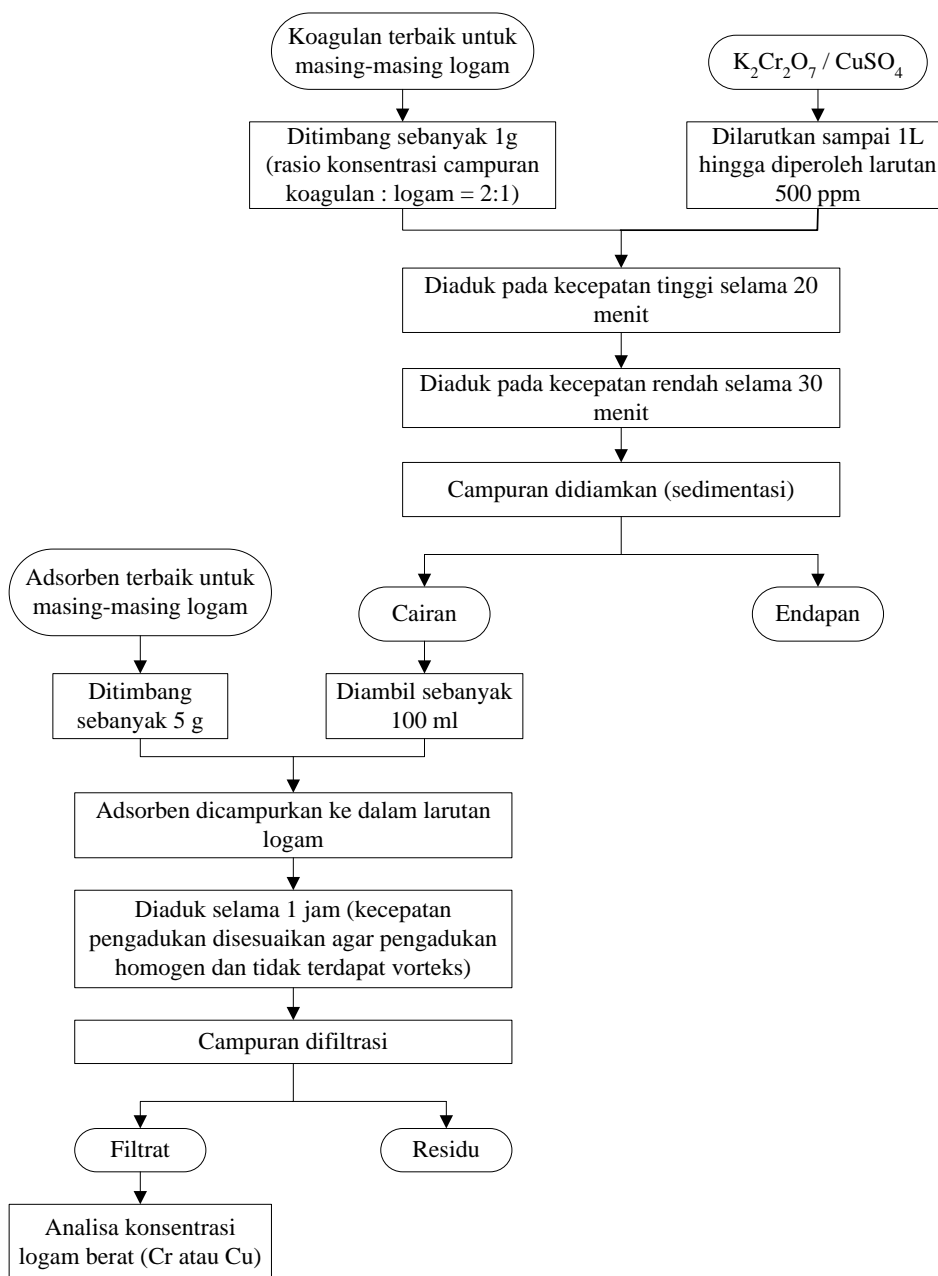
Proses koagulasi dilakukan dengan mencampurkan koagulan dalam limbah cair dimana sejumlah polutan akan mengendap dalam bentuk floks-floks. Endapan yang terbentuk pada proses koagulasi kemudian dipisahkan dengan sedimentasi.

Koagulasi dilakukan sebagai *primary treatment* untuk mengurangi beban adsorpsi. Koagulan yang digunakan berupa alum,  $\text{FeSO}_4$ , dan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$  (Tabel III.2). Variabel lain konstan mengikuti kondisi optimum pada penelitian sebelumnya (Pathe et al., 2005) yaitu rasio konsentrasi koagulan : polutan sebesar 2:1, pengadukan cepat selama 20 menit, pengadukan lambat selama 30 menit, dan pada pH 9,7. Setelah dilakukan koagulasi, padatan yang terbentuk dipisahkan dengan sedimentasi. Konsentrasi logam berat dalam limbah yang sudah melewati proses koagulasi dianalisa, dan ditentukan jenis koagulan terbaik untuk masing-masing logam berat. Prosedur penentuan koagulan terbaik disajikan pada Gambar III.5 diatas.





**Gambar III.5** Prosedur Penentuan Koagulan Terbaik



**Gambar III.6** Prosedur Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi

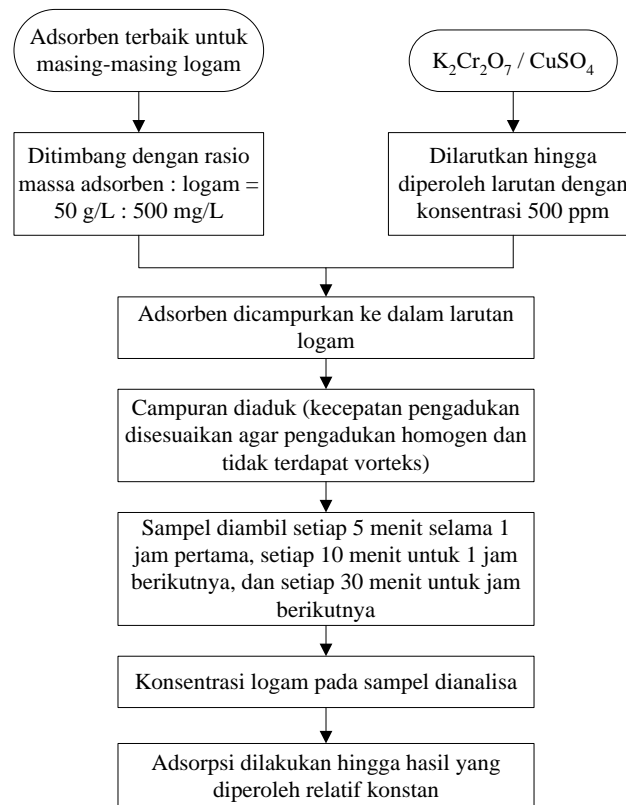
### III.3.4 Intergrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi

Koagulasi dilakukan untuk mengurangi beban pada proses adsorpsi. Koagulasi dilakukan dengan koagulan terbaik untuk masing-masing logam. Floks yang terbentuk dipisahkan melalui sedimentasi. Limbah cair hasil koagulasi ini kemudian diambil sebanyak 100 ml dan dilanjutkan dengan adsorpsi selama 1 jam dengan menggunakan adsorben terbaik

untuk masing-masing logam. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari integrasi proses koagulasi terhadap proses adsorpsi. Prosedur integrasi proses koagulasi dan adsorpsi dapat dilihat pada Gambar III.5 diatas.

### III.3.5 Penentuan Laju Adsorpsi

Penentuan laju adsorpsi dilakukan menggunakan adsorben terbaik untuk masing-masing logam. Kondisi operasi yang digunakan mengikuti proses adsorpsi pada subbab III.3.2, dengan volume limbah artifisial sebanyak 2 L. Sampel diambil setiap waktu tertentu untuk diperiksa kandungan logamnya. Prosedur penentuan laju adsorpsi dapat dilihat pada Gambar III.7.



**Gambar III.7** Prosedur Penentuan Laju Adsorpsi

### III.4 Analisis

Analisa yang dilakukan adalah penentuan konsentrasi logam Cu(II) dan Cr(VI) dengan metode spektrofotometri. Dilakukan pula analisa terhadap morfologi dan kandungan

komponen pada adsorben dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS).

#### **III.4.1 Analisis Konsentrasi Logam dengan Spektrofotometri**

Sebelum konsentrasi diukur menggunakan spektrometer, sampel diubah menjadi senyawa kompleks berwarna. Untuk logam Cu(II), digunakan larutan NH<sub>3</sub> untuk mereaksikan Cu(II) menjadi kompleks berwarna biru. Sedangkan untuk logam Cr(VI), digunakan HCl untuk mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dan EDTA untuk mereaksikan Cr(III) menjadi kompleks berwarna violet.

#### **III.4.2 Perhitungan Laju Adsorpsi**

Model kinetika adsorpsi yang digunakan merupakan model pseudo orde satu Lagergen dan model pseudo orde dua McKay & Ho. Berdasarkan data konsentrasi logam setiap waktu, dapat dihitung jumlah solut yang teradsorpsi dalam adsorben dengan menggunakan persamaan III.1.

$$q_t = \frac{V}{M} (C_o - C_t) \quad \text{(III.1)}$$

$q_t$  = konsentrasi logam yang teradsorpsi oleh adsorben

V = volume larutan

M = massa adsorben

#### **III.4.3 Analisa SEM dan EDS**

*Scanning Electron Microscopy* (SEM) merupakan analisa yang digunakan untuk mengamati permukaan material. SEM menghasilkan gambar permukaan dengan resolusi tinggi. *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) merupakan analisa yang digunakan untuk mengetahui kandungan elemen pada material. Pada umumnya, instrumen SEM dapat digunakan pula untuk analisa EDS.

**.BAB IV**  
**JADWAL PELAKSANAAN**

Penelitian akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Kimia Universitas Katolik Parahyangan, Bandung. Analisa SEM dan EDS akan dilakukan di FMIPA – ITB. Pengumpulan bahan baku penelitian (fly ash) akan dilakukan di pabrik pabrik yang menggunakan bahan bakar batubara.

Penelitian ini dilakukan selama 10 bulan yaitu dari bulan Februari 2015 sampai dengan bulan November 2015. Dimana bulan Januari 2015 digunakan sebagai survey awal untuk penelitian. Jadwal kerja penelitian secara terperinci disajikan pada tabel IV.1.

**Tabel IV.1** Rencana Kerja Penelitian Tahun 2015

<b>Kegiatan</b>	Feb.	Mar.	Apr.	Mei	Jun.	Jul.	Ags.	Sep.	Okt.	Nov.
Persiapan alat dan bahan										
Pembuatan adsorben										
Pengujian kinerja adsorben										
Penentuan koagulan terbaik										
Integrasi koagulasi dan adsorpsi										
Penentuan laju adsorpsi										
Pengolahan data										
Penyelesaian laporan										

## **BAB V**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Limbah artifisial dalam penelitian ini menggunakan larutan garam  $K_2Cr_2O_7$  dan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . Penelitian yang dilakukan meliputi :

1. Pembuatan adsorben dari *fly ash*, yang terdiri dari proses karbonisasi dan aktivasi secara kimia;
2. Penentuan jenis koagulan terbaik yang dapat mengikat ion logam dalam larutan;
3. Uji kinerja adsorben pada proses adsorpsi logam berat Cr dan Cu dalam limbah artifisial dengan didahului proses koagulasi dan tanpa didahului proses koagulasi; dan
4. Penentuan laju adsorpsi logam Cr dan Cu dengan adsorben terbaik.

#### **V.1 Pembuatan Adsorben**

Tujuan dari karbonisasi adalah untuk meningkatkan porositas, luas permukaan dan daya adsorpsi dari adsorben. Karbonisasi yang dilakukan dalam *furnace* pada temperatur  $400^\circ C$  dan  $600^\circ C$  selama 1 jam. Dalam karbonisasi digunakan suasana inert oleh gas nitrogen, dengan tujuan agar karbon dalam *fly ash* tidak bereaksi dengan oksigen membentuk  $CO_2$ . Dalam proses karbonisasi, terjadi penguapan sejumlah senyawa *volatile* pada *fly ash* dan terbentuk pori dengan jumlah dan ukuran yang relatif kecil. Aktivasi secara kimia pun dapat meningkatkan selektifitas pada adsorben. Aktivasi yang dilakukan menggunakan asam (HCl) dan basa (NaOH) pada konsentrasi 12 M dan 6 M. Untuk control digunakan adsorben tanpa aktivasi kimia. Pada proses aktivasi, *fly ash* dikontakkan dengan zat pengaktivasi selama 24 jam, dengan pemanasan pada  $55^\circ C$  selama 1 jam. Masing-masing jenis adsorben yang diperoleh kemudian diuji daya adsorpsinya terhadap logam Cr dan Cu dalam limbah artifisial.

#### **V.2 Uji Kinerja Adsorben terhadap Ion Cr dan Cu**

Pengujian kinerja adsorben dilakukan melalui proses adsorpsi pada 100 ml limbah artifisial dengan konsentrasi  $Cr^{6+}$  atau  $Cu^{2+}$  sebesar 500 ppm. Jumlah adsorben yang digunakan adalah 5 gram, dengan waktu kontak selama 1 jam pada temperatur ruang. Dalam proses adsorpsi, dilakukan pengadukan agar adsorben tersebar lebih merata dan seluruh permukaan adsorben dapat kontak dengan larutan. Rangkaian alat yang digunakan dalam proses adsorpsi dapat dilihat pada gambar V.1.



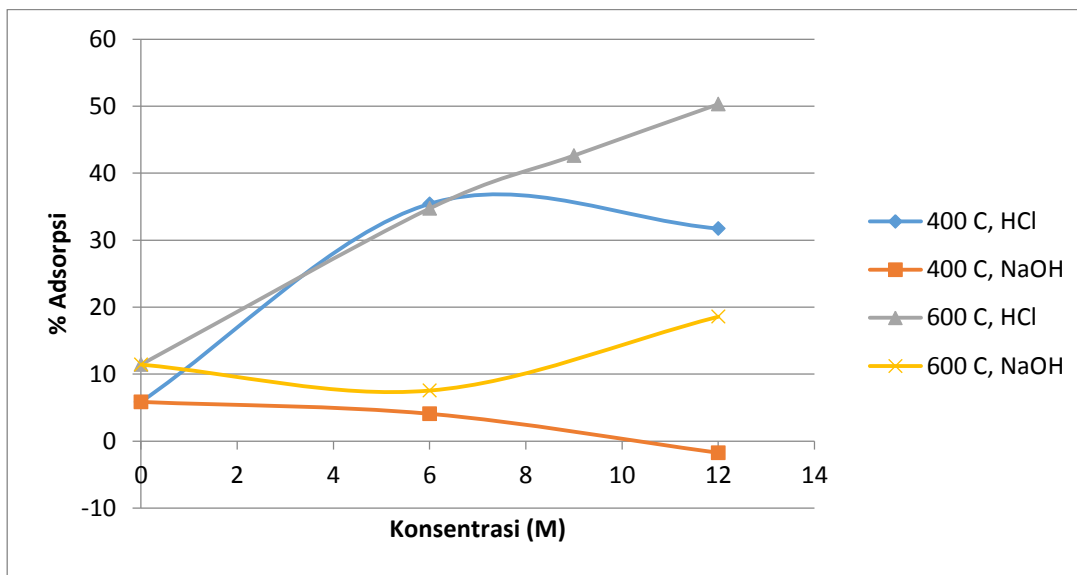
**Gambar V.1** Rangkaian Alat dalam Proses Adsorpsi

### V.2.1 Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cr

Pengujian kinerja adsorben terhadap ion Cr dapat dilihat pada tabel V.1 dan gambar V.2. Pada penelitian ini dengan temperatur karbonisasi 400°C dan 600°C, diperoleh hasil optimum pada 600°C. Hasil tersebut berlaku untuk adsorben dengan aktivasi HCl, NaOH, maupun adsorben tanpa aktivasi. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh (Olafadehan, 2012). Ditemukan bahwa semakin tinggi temperatur karbonisasi, sejumlah senyawa yang terdapat dalam partikel dapat hancur dan membentuk lebih banyak pori, sehingga kemampuan adsorpsinya meningkat.

**Tabel V.1** Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr

Karbonisasi	Aktivasi Kimia	% Adsorpsi	
400 °C	HCl	12 M	31,72
		6 M	35,42
	NaOH	12 M	-1,74
		6 M	4,07
	Tanpa aktivasi	5,85	
600 °C	HCl	12 M	50,29
		9 M	42,63
		6 M	34,72
	NaOH	12 M	18,56
		6 M	7,54
	Tanpa aktivasi	11,42	



**Gambar V.2** Perbandingan Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr

Dalam penelitian ini, ditemukan pada adsorben dengan aktivasi HCl memiliki daya adsorpsi yang lebih besar dibandingkan adsorben dengan aktivasi NaOH. Pada aktivasi dengan HCl, kandungan ion  $H^+$  pada permukaan adsorben bertambah sehingga logam Cr(VI) yang terdapat dalam bentuk anion dapat teradsorpsi dengan baik. Pada aktivasi dengan NaOH, kandungan ion  $OH^-$  pada permukaan adsorben bertambah. Logam Cr(VI) yang terdapat dalam bentuk anion memiliki daya tolak menolak terhadap ion  $OH^-$  sehingga sulit untuk teradsorpsi. Hal serupa ditemukan oleh peneliti terdahulu (Olayinka et al., 2009) yaitu logam Cr(VI) dapat teradsorpsi lebih baik pada adsorben dengan aktivasi oleh HCl dibandingkan NaOH. Pada aktivasi dengan HCl, kandungan ion  $H^+$  pada permukaan adsorben meningkat. Logam Cr(VI) yang terdapat dalam bentuk anion memiliki daya tarik elektrostatis yang besar terhadap ion  $H^+$  dan dapat teradsorpsi dengan baik.

Disamping itu peneliti lain (Liu et al., 2009) menyatakan bahwa dapat terjadi pelarutan sejumlah elemen logam dari *fly ash* pada saat dilakukan pencucian, sehingga dapat ikut terkompleks saat analisa. Hal ini dapat menjelaskan mengapa dapat terjadi pembacaan kandungan ion Cr yang negatif pada analisa menggunakan spektrofotometer.

Berdasarkan pengaruh konsentrasi zat pengaktivasi, peningkatan konsentrasi HCl cenderung menyebabkan peningkatan pada daya adsorpsi. Aktivasi dengan HCl 12 M menghasilkan adsorben dengan daya adsorpsi Cr yang lebih besar dibandingkan HCl 6 M, maupun tanpa aktivasi. Hal ini dikarenakan HCl yang digunakan semakin korosif sehingga menghasilkan adsorben dengan luas permukaan yang semakin besar. Selain itu, kandungan ion  $H^+$  yang terdapat pada permukaan adsorben semakin banyak, sehingga dapat mengadsorpsi lebih banyak logam Cr. Pada aktivasi dengan NaOH, peningkatan konsentrasi NaOH cenderung menyebabkan penurunan pada daya adsorpsi Cr. Hal ini disebabkan semakin



banyaknya kandungan ion  $\text{OH}^-$  pada permukaan adsorben sehingga logam Cr semakin sulit untuk teradsorpsi.

Untuk memastikan kecenderungan pada variasi konsentrasi HCl, dilakukan pula aktivasi dengan HCl 9 M pada adsorben dengan temperatur karbonisasi terbaik untuk logam Cr, yaitu  $600^\circ\text{C}$ . Berdasarkan hasil pada tabel 4.1, dapat dilihat bahwa kecenderungan yang diperoleh sudah tepat, yaitu kemampuan adsorpsi adsorben untuk logam Cr meningkat dengan peningkatan konsentrasi HCl yang digunakan dalam proses aktivasi.

Berdasarkan hasil adsorpsi pada gambar 4.2, adsorben yang memberikan daya adsorpsi terbaik untuk logam Cr adalah *fly ash* karbonisasi  $600^\circ\text{C}$  dengan aktivasi HCl 12 M, dimana hasil adsorpsi dapat mencapai 50,29%.

## V.2.2 Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cu

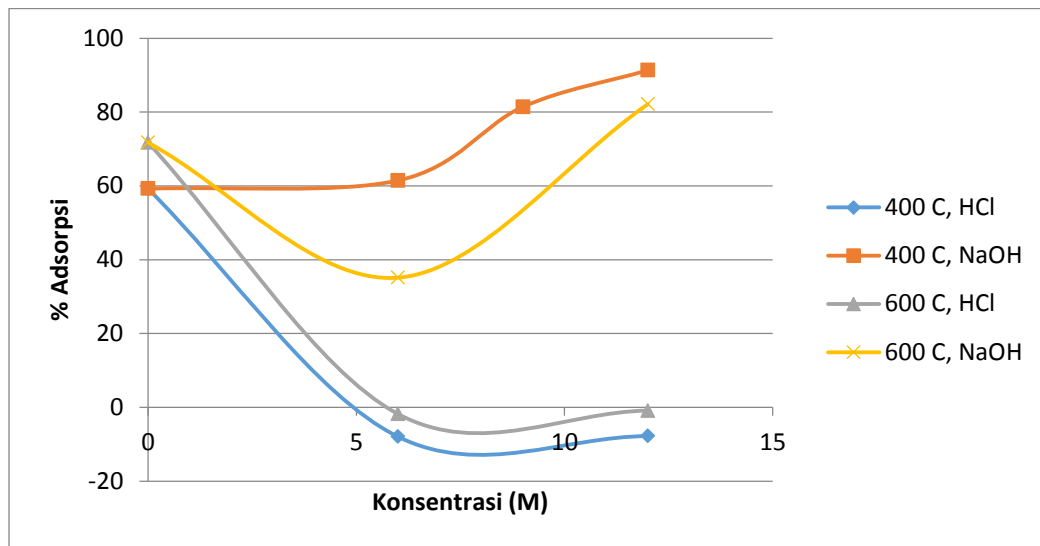
Pengujian kinerja adsorben terhadap logam Cu dapat dilihat pada tabel V.2 dan gambar V.3. Hasil penelitian menunjukkan daya adsorpsi untuk adsorben tanpa aktivasi dengan karbonisasi pada  $600^\circ\text{C}$  lebih besar dibandingkan karbonisasi pada  $400^\circ\text{C}$ . Sedangkan untuk adsorben dengan aktivasi NaOH, karbonisasi pada  $400^\circ\text{C}$  menghasilkan adsorben dengan daya adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan karbonisasi pada  $600^\circ\text{C}$ .

Peneliti terdahulu (Mikendova et al., 2010) melakukan pemanasan *fly ash* pada  $105^\circ\text{C}$  sebelum diaktivasi dengan NaOH 6 M. Pada penelitian ini, digunakan NaOH yang lebih pekat (12 M) dan temperatur yang lebih tinggi ( $400^\circ\text{C}$  dan  $600^\circ\text{C}$ ). Sehingga diduga kondisi ini merusak struktur pori pada adsorben. Oleh karena itu, adsorben dengan aktivasi NaOH pada karbonisasi  $600^\circ\text{C}$  memiliki daya adsorpsi yang lebih rendah dibandingkan karbonisasi  $400^\circ\text{C}$ .

Peneliti lain (Kehinde et al., 2009) menemukan bahwa ion  $\text{Cu(II)}$  dapat teradsorpsi lebih baik pada adsorben dengan aktivasi oleh NaOH dibandingkan HCl. Pada aktivasi dengan NaOH, kandungan ion  $\text{OH}^-$  pada permukaan adsorben meningkat. Logam  $\text{Cu(II)}$  yang terdapat dalam bentuk kation memiliki daya tarik menarik yang besar terhadap ion  $\text{OH}^-$  dan dapat teradsorpsi dengan baik. Dalam penelitian ini, ditemukan hal serupa. Adsorben dengan aktivasi NaOH memiliki daya adsorpsi yang lebih besar terhadap ion Cu dibandingkan adsorben dengan aktivasi HCl. Pada aktivasi dengan HCl, kandungan ion  $\text{H}^+$  pada permukaan adsorben bertambah. Ion Cu yang memiliki muatan positif akan saling tolak menolak dengan ion  $\text{H}^+$  sehingga sulit untuk teradsorpsi, bahkan adsorben dengan aktivasi HCl memberikan hasil adsorpsi yang negatif. Hal ini dapat disebabkan oleh pelarutan sejumlah elemen logam dari adsorben seperti yang telah dibahas pada subbab V.2.1 diatas.

**Tabel V.2** Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cu

Karbonisasi	Aktivasi Kimia		% Adsorpsi
400 °C	HCl	12 M	-7,79
		6 M	-7,94
	NaOH	12 M	91,33
		9 M	81,39
		6 M	61,45
Tanpa aktivasi		59,22	
600 °C	HCl	12 M	-0,87
		6 M	-1,79
	NaOH	12 M	82,12
		6 M	35,13
	Tanpa aktivasi		71,73



**Gambar V.3** Perbandingan Hasil Uji Kinerja Adsorben terhadap Logam Cr

Pada variasi konsentrasi zat pengaktivasi, terlihat peningkatan konsentrasi NaOH cenderung menyebabkan peningkatan pada daya adsorpsi. Aktivasi dengan NaOH 12 M menghasilkan adsorben dengan daya adsorpsi Cu yang lebih besar dibandingkan HCl 6 M, maupun tanpa aktivasi. Hal ini dikarenakan lebih banyak dinding *fly ash* yang hancur sehingga pori yang terbentuk semakin banyak dan luas permukaannya meningkat. Selain itu, kandungan ion OH<sup>-</sup> pada permukaan adsorben semakin banyak, sehingga dapat mengadsorpsi lebih banyak logam Cu. Pada aktivasi dengan HCl, peningkatan konsentrasi HCl cenderung menyebabkan penurunan pada daya adsorpsi Cu. Hal ini disebabkan semakin banyaknya

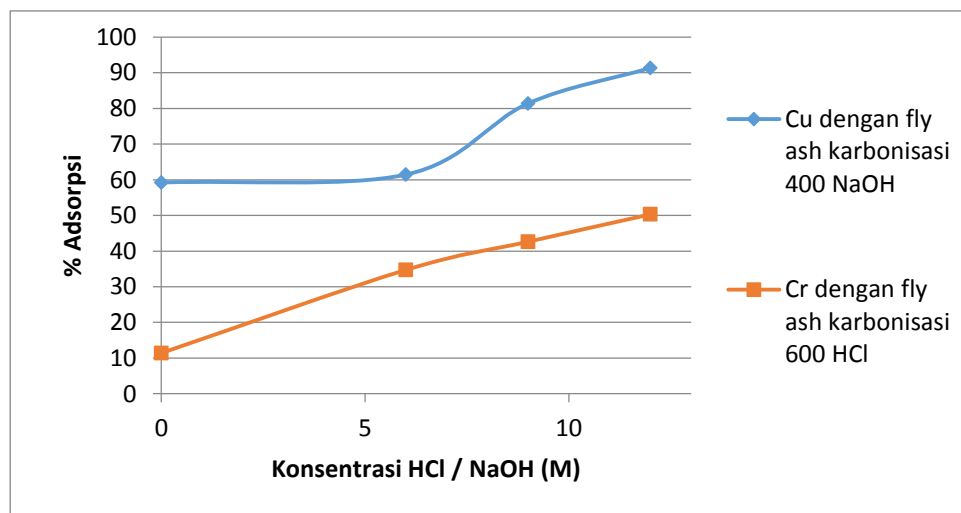
kandungan ion  $H^+$  pada permukaan adsorben sehingga logam Cu semakin sulit untuk teradsorpsi.

Untuk memastikan kecenderungan pada variasi konsentrasi NaOH, dilakukan pula aktivasi dengan NaOH 9 M terhadap adsorben dengan temperatur karbonisasi terbaik untuk ion Cu, yaitu  $400^{\circ}C$ . Berdasarkan hasil pada tabel V.2, dapat dilihat bahwa kecenderungan yang diperoleh sudah tepat, yaitu kemampuan adsorpsi untuk logam Cu meningkat dengan peningkatan konsentrasi NaOH yang digunakan dalam proses aktivasi.

Dengan demikian adsorben yang memberikan daya adsorpsi terbaik untuk ion Cu adalah *fly ash* hasil karbonisasi  $400^{\circ}C$  dengan aktivasi NaOH 12 M, dimana hasil adsorpsi dapat mencapai 91,33%.

### V.2.3 Perbandingan Daya Serap Adsorben Terhadap Ion Cr dan Cu

Berdasarkan hasil uji kinerja adsorben yang telah dibahas pada subbab V.2.1 dan V.2.2, adsorben terbaik untuk ion Cr adalah *fly ash* hasil karbonisasi  $600^{\circ}C$  dengan aktivasi HCl, sedang untuk ion Cu adalah *fly ash* hasil karbonisasi  $400^{\circ}C$  dengan aktivasi NaOH. Perbandingan daya adsorpsi dengan adsorben terbaik untuk masing-masing logam pada waktu kontak selama 1 jam dapat dilihat pada gambar V.4.



**Gambar V.4** Perbandingan Daya Adsorpsi Cr dan Cu dengan Adsorben Terbaik (1 Jam)

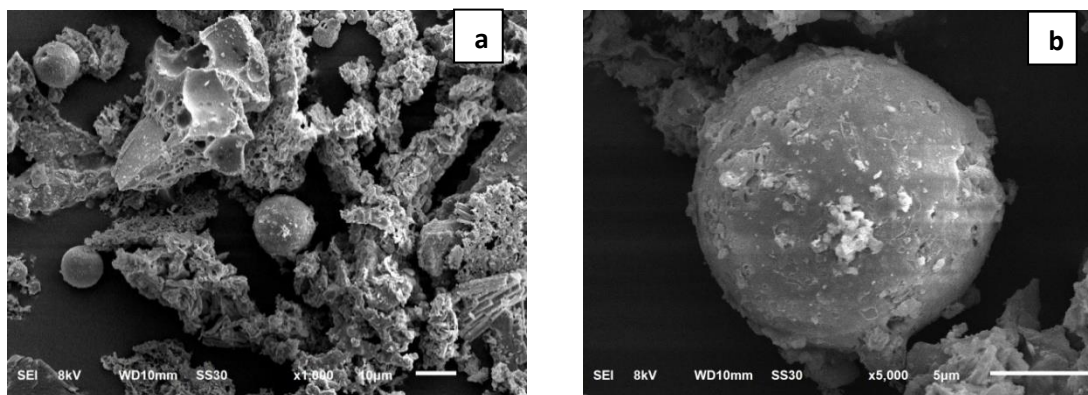
(Koby et al., 2005) menemukan bahwa ion  $Cr(VI)$  dapat teradsorpsi dengan optimum pada suasana asam (pH 1-2), sedangkan ion  $Cu(II)$  pada suasana netral hingga basa (pH > 5). Pada suasana asam, terjadi peningkatan ion  $H^+$  pada permukaan adsorben yang memiliki daya tarik terhadap kation Cr. Pada pH > 6 adsorpsi yang terjadi tidak signifikan karena terjadi

kompetisi antara anion Cr dengan ion  $\text{OH}^-$ . Daya adsorpsi Cu(II) meningkat seiring peningkatan pH. Pada suasana asam, adsorpsi Cu tidak signifikan karena terjadi kompetisi antara Cu dengan ion  $\text{H}^+$ .

Pada gambar V.4, dapat dilihat bahwa kemampuan adsorpsi Cu jauh lebih baik dibandingkan adsorpsi Cr. Bahkan untuk adsorben tanpa aktivasi, Cu dapat teradsorpsi hingga sekitar 60%, sedangkan Cr hanya dapat teradsorpsi sekitar 10%. Walaupun digunakan adsorben terbaik, Cr hanya dapat teradsorpsi hingga 50%, sedangkan Cu dapat teradsorpsi hingga 90%. Hal ini disebabkan karena dalam penelitian ini, digunakan pH netral sehingga daya adsorpsi terhadap ion Cr menjadi rendah. Sedangkan untuk ion Cu, pH netral memberikan hasil adsorpsi yang baik. Oleh karena itu, daya adsorpsi adsorben terhadap ion Cu lebih besar dibandingkan Cr. Selain itu karena  $\text{CuSO}_4$  bersifat sebagai koagulan (Khopkar, 2004), hal ini menyebabkan ion Cu lebih mudah berikatan dengan permukaan adsorben.

### V.3 Analisa Morfologi dan Kandungan Komponen pada Adsorben

Pada adsorben yang dihasilkan dilakukan analisa SEM dan EDS. Tujuan analisa SEM adalah untuk mengetahui morfologi dan sifat fisik pada permukaan adsorben, sedangkan tujuan analisa EDS adalah untuk mengetahui kandungan senyawa pada permukaan adsorben. Hasil analisa SEM dapat dilihat pada gambar V.5 – V.11, sedangkan hasil analisa EDS dapat dilihat pada tabel V.3.

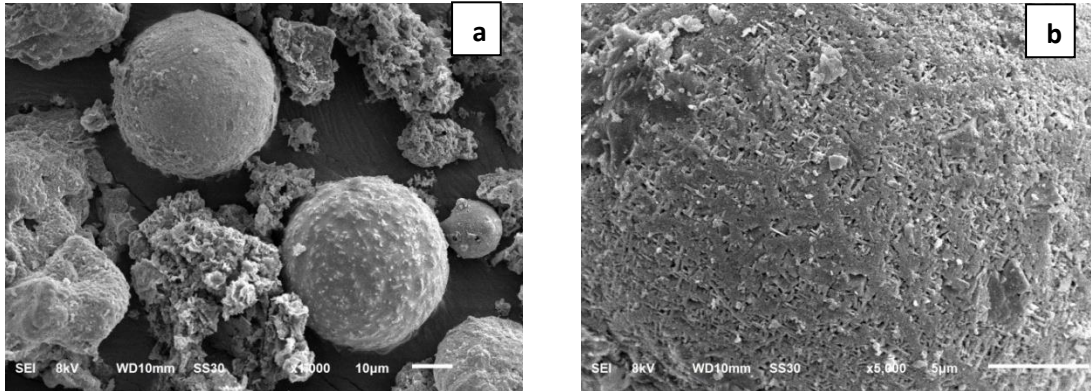


**Gambar V.5** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Tanpa Perlakuan

a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

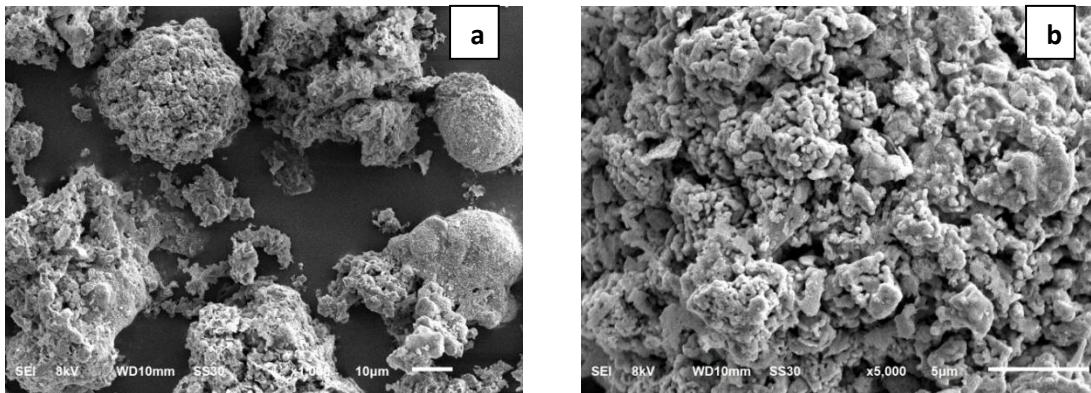
Hasil SEM untuk *fly ash* tanpa perlakuan dapat dilihat pada gambar V.5. Dapat dilihat bahwa *fly ash* memiliki bentuk bulat dengan permukaan yang relatif halus dan memiliki sedikit pori. Pada hasil analisa SEM dengan perbesaran 5000 kali, dapat terlihat gumpalan terang pada permukaan *fly ash* yang berupa senyawa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pada permukaan *fly ash* ini baik untuk adsorpsi, karena dapat membentuk ikatan dengan solut.

Hasil EDS untuk *fly ash* tanpa perlakuan dapat dilihat pada tabel V.3. Dapat dilihat bahwa *fly ash* mengandung alumina, silika, dan besi oksida yang berpotensi untuk sintesa zeolit. Alumina, silika dan besi oksida ini pun dapat bertindak sebagai koagulan yang baik untuk mereduksi polutan dalam limbah (Shah et al., 2013). Solut akan berikatan dengan gugus silanol (Si-O) dari silika dan gugus OH dari Al dan Fe (Shakhpure et al., 2005).



**Gambar V.6** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 400°C  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dapat dilihat pada gambar V.6. Dapat dilihat bahwa permukaan *fly ash* relatif masih halus dan belum terdapat retakan. Mulai muncul pori pada permukaan *fly ash* dan ukuran pori yang dihasilkan relatif kecil. Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dapat dilihat pada tabel V.3. Dapat dilihat terjadinya peningkatan pada kandungan Si. Hal ini disebabkan terjadinya pelepasan sejumlah senyawa *volatile* (seperti Mg) pada permukaan *fly ash* saat pemanasan, sehingga kandungan Si pada permukaan *fly ash* meningkat (Wang and Wu, 2006).

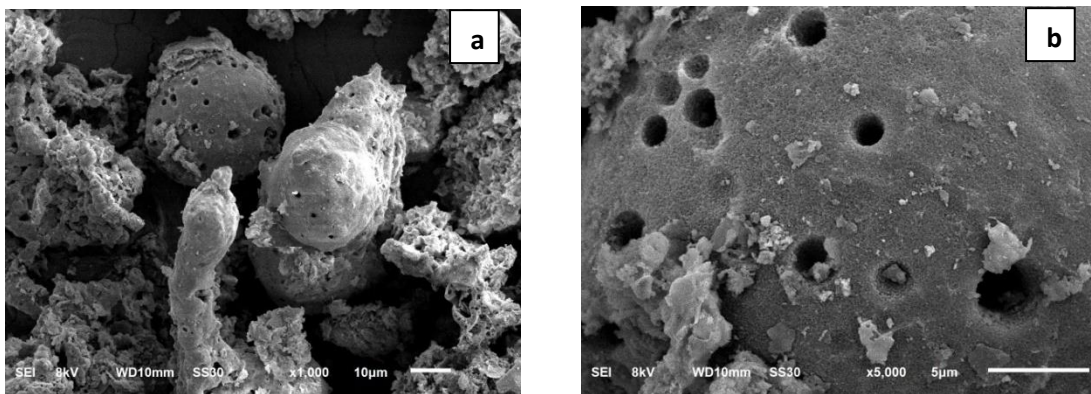


**Gambar V.7** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 600°C  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x



Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dapat dilihat pada gambar V.7. Dapat dilihat bahwa permukaan *fly ash* menjadi kasar dan terdapat retakan pada permukaan *fly ash*. Pori yang terbentuk semakin besar dan semakin banyak yang menandakan terjadinya penambahan pada luas permukaan saat dilakukan karbonisasi (Kutchko and Kim, 2006). Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dapat dilihat pada tabel V.3. Terlihat adanya peningkatan pada kandungan Si dan Al karena penguapan sejumlah senyawa *volatile*, seperti yang telah dibahas pada *fly ash* karbonisasi 400°C.

Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi HCl dapat dilihat pada gambar V.8. Dapat dilihat bahwa *fly ash* memiliki bentuk tidak teratur dengan permukaan yang relatif halus. Pori yang terbentuk semakin besar dan banyak, yang menandakan terjadinya penambahan pada luas permukaan karena aktivasi oleh HCl. Pembentukan pori ini terjadi karena HCl yang bersifat korosif akan menghancurkan bagian dalam *fly ash* dan meningkatkan volume mikropori, serta menurunkan distribusi ukuran partikel (Bada and Potgieter-Vermaak, 2008).

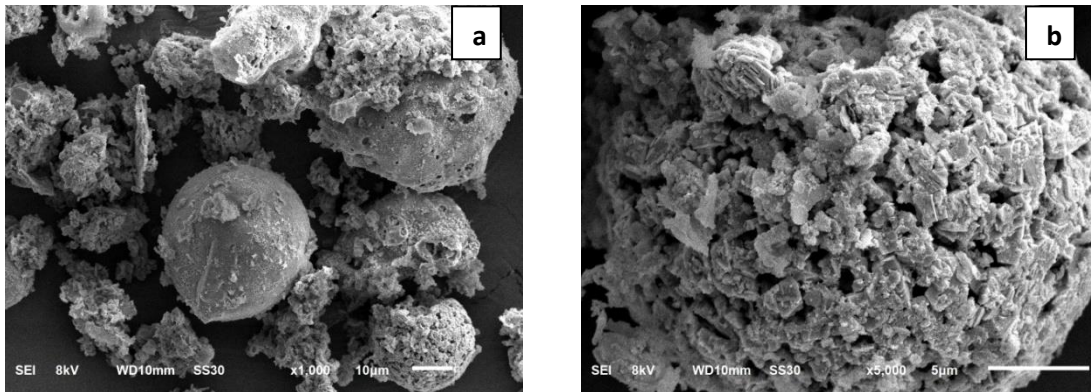


**Gambar V.8** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 400°C Aktivasi HCl 12M  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi HCl dapat dilihat pada tabel V.3. Terlihat adanya peningkatan pada kandungan Si dan penurunan kandungan Fe dan Al. Saat dilakukan aktivasi, larutan HCl berubah menjadi kuning yang disebabkan terjadinya pelarutan  $Fe^{3+}$  pada *fly ash*. Ketika *fly ash* kontak dengan larutan asam, ikatan Si-O pada permukaan adsorben meningkat karena terjadi pelarutan logam lain seperti Fe dan Al (Hosseini dan Hosseini, 2012).

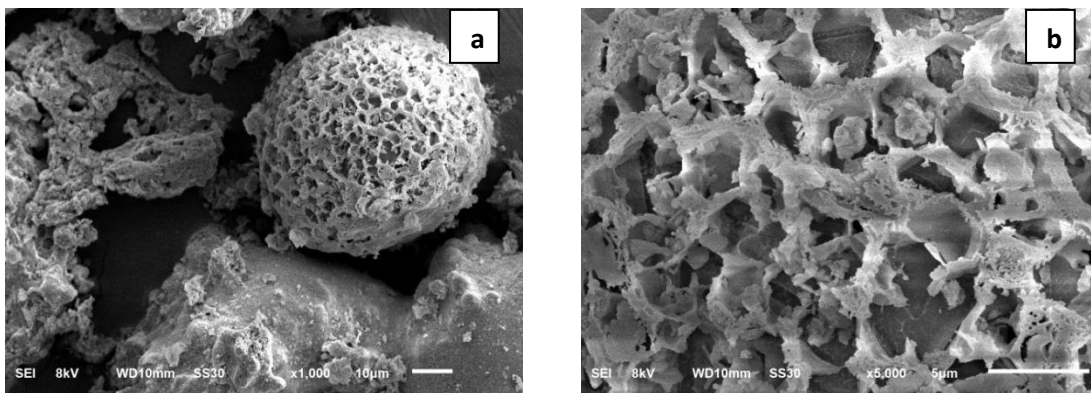
Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi NaOH dapat dilihat pada gambar V.9. Dapat dilihat bahwa permukaan *fly ash* menjadi kasar dan terbentuk retakan yang semakin banyak. Pori yang dihasilkan memiliki ukuran dan bentuk yang tidak teratur. Hal ini menandakan terjadinya penambahan pada luas permukaan karena aktivasi oleh NaOH. NaOH akan menghancurkan dinding *fly ash* dan membentuk pori pada adsorben. Pada hasil SEM

terlihat banyak gumpalan yang terbentuk. Gumpalan berwarna terang pada permukaan *fly ash* ini menandakan semakin banyaknya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang terbentuk (Kutchko and Kim, 2006).



**Gambar V.9** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 400°C Aktivasi NaOH 12M  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

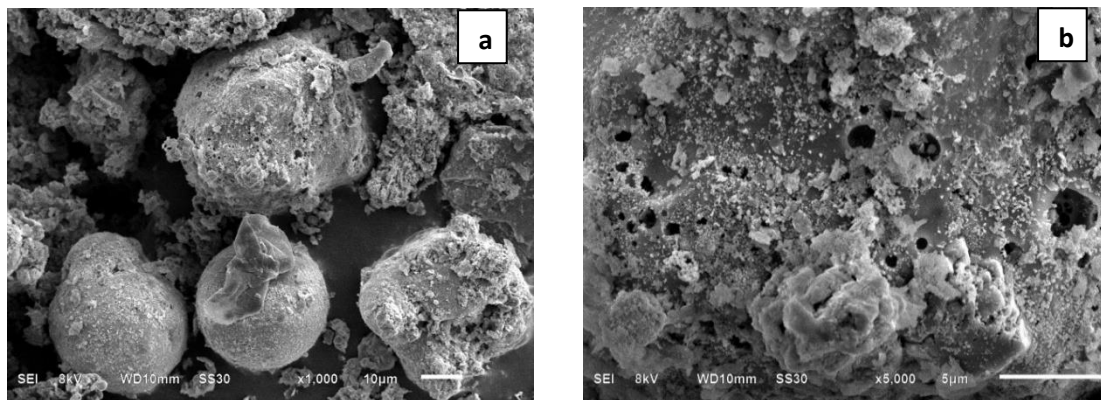
Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi NaOH dapat dilihat pada tabel V.3. Terlihat adanya peningkatan kandungan Fe dan penurunan pada kandungan Si dan Al karena terjadi pelarutan Si dan Al dalam larutan NaOH. Terlihat pula penurunan kandungan K dan peningkatan Mg. Hal ini disebabkan K berikatan dengan ion  $\text{OH}^-$  dan membentuk KOH. KOH dapat larut pada air dingin saat pencucian. Sedangkan untuk Mg, terjadi peningkatan yang mungkin dikarenakan Mg dalam *fly ash* tertarik ke permukaan ketika kontak dengan NaOH. MgO tidak larut dalam air sehingga tidak hilang selama pencucian.



**Gambar V.10** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 600°C Aktivasi HCl 12M  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dengan aktivasi HCl dapat dilihat pada gambar V.10. Dapat dilihat bahwa *fly ash* memiliki bentuk tidak teratur dan permukaannya semakin berpori. Pori yang terbentuk menjadi semakin besar dan semakin banyak, yang menandakan terjadinya pertambahan luas permukaan. Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dengan aktivasi HCl dapat dilihat pada tabel V.3. Terlihat adanya peningkatan pada

kandungan Si dan penurunan kandungan Al pada permukaan *fly ash* seperti yang telah dibahas pada karbonisasi 400°C. Terlihat pula peningkatan kandungan Fe pada permukaan adsorben. Hal ini dapat disebabkan Fe pada bagian dalam *fly ash* tertarik ke permukaan. Sebagian kecil Fe tertinggal pada permukaan adsorben sehingga kandungan Fe meningkat, sebagian besar Fe larut dalam larutan HCl sehingga berubah menjadi kuning.



**Gambar V.11** Hasil Analisa SEM *Fly Ash* Karbonisasi 600°C Aktivasi NaOH 12M  
a) Perbesaran 1000x b) Perbesaran 5000x

Hasil SEM untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dengan aktivasi NaOH dapat dilihat pada gambar V.11. Dapat dilihat bahwa permukaan *fly ash* menjadi lebih halus, retakan yang terbentuk semakin berkurang dan porositas adsorben semakin berkurang. Hal ini menandakan berkurangnya luas permukaan pada adsorben. Hasil EDS untuk *fly ash* karbonisasi 600°C dengan aktivasi NaOH dapat dilihat pada tabel V.3. Terlihat adanya sedikit peningkatan pada kandungan Fe. Terlihat pula penurunan kandungan Si, Al dan K, serta peningkatan kandungan Mg seperti yang telah dibahas pada karbonisasi 400°C.

Berdasarkan pengaruh karbonisasi, dapat dilihat pada hasil SEM untuk adsorben tanpa aktivasi bahwa karbonisasi dapat meningkatkan porositas dan luas permukaan pada adsorben. Adsorben dengan karbonisasi pada 600°C memiliki luas permukaan dan porositas yang lebih besar (Kutchko and Kim, 2006). Berdasarkan hasil EDS, *fly ash* yang dikarbonisasi pada temperatur 600°C memiliki kandungan Si dan Al yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 400°C. Silika dan alumina oksida ini dapat meningkatkan daya adsorpsi. Selain itu, adsorben dengan karbonisasi 600°C memiliki rasio Si/Al yang lebih rendah (0,981) dibandingkan karbonisasi 400°C (2,608). Zeolit yang terbentuk dari rasio Si/Al yang rendah akan membentuk volume pori dan kapasitas pertukaran ion yang besar (Shakhpure et al., 2005). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa adsorben tanpa aktivasi dengan karbonisasi 600°C memiliki daya adsorpsi yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 400°C. Hal tersebut dapat menjelaskan hasil uji daya adsorpsi untuk adsorben tanpa aktivasi, dimana adsorben dengan karbonisasi 600°C memiliki daya adsorpsi lebih besar dibandingkan adsorben dengan karbonisasi 400°C, baik untuk logam Cr (lihat tabel V.1) maupun Cu (lihat tabel V.2).



**Tabel V.3** Hasil Analisa EDS pada Adsorben *Fly Ash*

Senyawa (% massa)	<i>Fly ash</i> biasa	<i>Fly ash</i> karbonisasi		Fly ash karbonisasi, aktivasi HCl 12 M		Fly ash karbonisasi, aktivasi NaOH 12 M	
		400°C	600°C	400°C	600°C	400°C	600°C
C	3,68	4,86	4,02	9,12	7,89	6,06	12,52
O	50,22	52,84	52,23	56,84	47,68	41,65	51,63
Na	1,78	1,31	0,40	0,20	0,10	0,16	0,18
Mg	1,00	0,81	-	0,36	0,36	6,87	9,93
Al	10,33	9,03	20,78	5,60	13,32	3,03	4,87
Si	18,80	23,55	20,38	24,51	22,39	3,28	5,63
K	1,37	1,90	0,54	0,55	1,58	0,35	
Ca	3,99	1,28	0,46	0,46	0,87	5,00	9,20
Fe	8,83	4,42	1,19	2,34	5,81	33,61	6,05
Total	100	100	100	100	100	100	100

Berdasarkan pengaruh aktivasi, dapat dilihat pada hasil SEM bahwa aktivasi (baik dengan HCl maupun NaOH) dapat menyebabkan peningkatan yang signifikan terhadap porositas dan luas permukaan adsorben dibandingkan hanya dengan karbonisasi saja, sehingga daya adsorpsinya menjadi lebih baik. Dapat dilihat pula pada hasil EDS, bahwa aktivasi dapat mengubah kandungan senyawa pada permukaan adsorben sehingga dapat meningkatkan selektifitas pada adsorben.

Adsorben dengan aktivasi HCl lebih cocok untuk reduksi ion Cr. Dapat dilihat pada hasil SEM bahwa adsorben teraktivasi HCl dengan karbonisasi 600°C memiliki luas permukaan dan porositas yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 400°C. Pada hasil EDS, dapat dilihat bahwa rasio Si/Al pada *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi HCl (1,681) lebih besar dibandingkan rasio Si/Al pada karbonisasi 600°C (4,376). Adsorben pada karbonisasi 600°C mengandung lebih banyak Al dan Si, serta Fe oksida dibandingkan karbonisasi 400°C, dimana senyawa tersebut merupakan koagulan yang baik untuk mengadsorpsi polutan dalam limbah. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa adsorben dengan aktivasi HCl pada karbonisasi 600°C memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 400°C. Hal ini dapat menjelaskan hasil uji daya adsorpsi untuk adsorben dengan aktivasi HCl (lihat tabel V.1), dimana adsorben dengan karbonisasi 600°C memiliki daya adsorpsi lebih besar untuk ion Cr (50,29%) dibandingkan karbonisasi 400°C (31,72%).

Adsorben dengan aktivasi NaOH lebih cocok untuk reduksi ion Cu. Dapat dilihat pada hasil SEM bahwa adsorben teraktivasi NaOH dengan karbonisasi 400°C memiliki luas permukaan dan porositas yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 600°C. Dapat dilihat pada hasil EDS bahwa rasio Si/Al pada *fly ash* karbonisasi 400°C dengan aktivasi NaOH (1,083)

lebih besar dibandingkan rasio Si/Al pada karbonisasi 600°C (1,156). Adsorben dengan aktivasi NaOH pada karbonisasi 400°C mengandung Fe dalam jumlah yang jauh lebih banyak dibandingkan karbonisasi 600°C, dimana Fe merupakan salah satu koagulan yang baik untuk mereduksi logam. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa adsorben dengan aktivasi NaOH pada karbonisasi 400°C memiliki daya adsorpsi yang lebih besar dibandingkan karbonisasi 600°C. Hal ini dapat menjelaskan hasil uji daya adsorpsi untuk adsorben dengan aktivasi NaOH (lihat tabel V.2), dimana adsorben dengan karbonisasi 400°C memiliki daya adsorpsi yang lebih besar untuk logam Cu(91,33%) dibandingkan karbonisasi 600°C (82,12%).

#### V.4 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cr dan Cu

Dalam penelitian ini, koagulasi dilakukan untuk mereduksi sebagian logam dalam limbah cair artifisial sehingga dapat mengurangi beban adsorpsi. Koagulasi dilakukan dengan variasi jenis koagulan yaitu alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ),  $\text{FeSO}_4$ , dan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ (50%:50%). Proses koagulasi dilakukan pada pH 9,7 dengan perbandingan jumlah koagulan:logam sebesar 2:1. Dalam proses koagulasi, dilakukan pengadukan cepat pada 20 menit pertama agar koagulan dapat tercampur dengan homogen dalam larutan. Kemudian dilakukan pengadukan lambat pada 30 menit berikutnya agar floks yang terbentuk dapat saling menyatu dan menghasilkan floks yang lebih besar dan lebih mudah dipisahkan. Setelah proses koagulasi selesai, campuran didiamkan untuk melalui proses sedimentasi dimana floks-floks akan mengendap dan terpisah dari cairan. Rangkaian alat dalam proses koagulasi dapat dilihat pada gambar V.12. Berdasarkan hasil koagulasi yang diperoleh, dapat ditentukan jenis koagulan terbaik yang dapat mengikat ion logam dalam larutan.



**Gambar V.12** Rangkaian Alat dalam Proses Koagulasi

#### V.4.1 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cr

Sebelum dilakukan koagulasi, terlebih dahulu dilakukan pengaturan pH hingga 9,7 pada limbah artifisial yang mengandung ion Cr. Saat dilakukan pengaturan pH, tidak terdapat endapan dalam larutan. Saat pH mulai mencapai suasana basa, larutan yang pada awalnya berwarna kuning-oranye ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) berubah warna menjadi kuning muda ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dimana kedua jenis anion ini sulit mengendap. Koagulasi dilakukan menggunakan koagulan berupa alum,  $\text{FeSO}_4$ , dan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ . Hasil reduksi logam Cr dapat dilihat pada tabel V.4.

**Tabel V.4** Hasil Koagulasi Logam Cr

Koagulan	% Reduksi Cr
$\text{FeSO}_4$	28,55
$\text{FeSO}_4$ + Alum	8,83
Alum	1,46

Pada koagulasi Cr dengan  $\text{FeSO}_4$ , endapan yang dihasilkan dengan koagulan  $\text{FeSO}_4$  memiliki ukuran yang lebih besar dan jumlah yang lebih banyak dibandingkan jenis koagulan lain sehingga mempermudah proses sedimentasi. Koagulan  $\text{FeSO}_4$  dapat mereduksi logam Cr hingga 28,5%. Pada koagulasi Cr dengan alum, endapan yang dihasilkan memiliki ukuran sangat kecil dan jumlah sangat sedikit dibandingkan koagulan lain. Koagulan alum hanya dapat mereduksi 1,46% logam Cr. Pada koagulasi Cr dengan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ , endapan yang dihasilkan memiliki ukuran sedang dengan jumlah yang cukup banyak. Kombinasi koagulan alum- $\text{FeSO}_4$  dapat mereduksi ion Cr sebanyak 8,83%. Jenis koagulan terbaik yang dapat mengikat ion Cr adalah koagulan  $\text{FeSO}_4$ .

Seperti yang telah dibahas pada subbab II.6, koagulan yang berupa garam besi dan garam aluminium akan terhidrolisis dalam air menjadi hidrokomples bermuatan positif. Hidrokomples ini akan membentuk polimer hidrometal serta membentuk endapan  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  dan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , disertai peningkatan konsentrasi ion  $\text{H}^+$  dalam larutan. Muatan positif ini akan menetralkan muatan negatif pada anion Cr sehingga dapat mengendap bersama dengan  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  maupun  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Menurut Wang et al. (2005), alum dapat bekerja secara optimum pada rentang pH 4-7, sedangkan pH optimum untuk  $\text{FeSO}_4$  adalah  $\geq 8,5$ . Dalam penelitian ini, koagulasi dilakukan pada pH 9,7. Pada pH tersebut, kinerja alum menjadi tidak optimum sehingga hasil reduksi yang diperoleh menjadi sangat rendah. Sedangkan  $\text{FeSO}_4$  berada pada keadaan optimumnya sehingga hasil reduksi yang diperoleh lebih baik.

Berdasarkan nilai keelektronegatifan untuk Cr (1,66), Al (1,61), dan Fe (1,83) dapat dilihat bahwa perbedaan keelektronegatifan antara Cr dan Fe lebih besar dibandingkan perbedaan keelektronegatifan Cr dan Al. Interaksi Cr dan Fe lebih kuat sehingga logam Cr

yang mengendap lebih banyak dibandingkan menggunakan Al. Oleh karena itu, koagulan  $\text{FeSO}_4$  memberikan hasil yang lebih baik untuk logam Cr dibandingkan koagulan alum.

Pada koagulan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ , hasil koagulasi yang diperoleh cukup kecil dan lebih mendekati hasil dengan koagulan alum dibandingkan  $\text{FeSO}_4$ . Hal ini dapat disebabkan perbedaan keelektronegatifan antara Fe dan Al lebih besar dibandingkan Fe dan Cr. Interaksi Fe terhadap Al lebih besar dibandingkan interaksi Fe terhadap Cr. Oleh karena itu, kemampuan Fe untuk mengikat Cr menjadi berkurang dan hasil koagulasi yang diperoleh cukup rendah.

#### V.4.2 Penentuan Jenis Koagulan Terbaik untuk Ion Cu

Sebelum dilakukan koagulasi, terlebih dahulu dilakukan pengaturan pH hingga 9,7 pada limbah artifisial yang mengandung ion Cu. Saat dilakukan pengaturan pH, larutan yang berwarna biru muda jernih berubah menjadi keruh yang menandakan munculnya  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ketika pH mencapai sekitar 6, mulai terjadi pengendapan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Endapan menjadi semakin banyak saat pH dinaikkan. Hal ini dikarenakan terjadi penurunan kelarutan Cu dari pH 6 hingga pH 9 sehingga jumlah  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  yang mengendap semakin banyak. Pada pH 9, kelarutan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mencapai batas minimum sehingga dapat membentuk endapan dalam jumlah maksimum (Armenante, 1997). Endapan yang terbentuk tidak bertambah lagi setelah pH dinaikkan lebih lanjut hingga mencapai 9,7. Koagulasi dilakukan dengan menggunakan koagulan alum,  $\text{FeSO}_4$ , dan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$  dengan hasil reduksi pada tabel V.5.

**Tabel V.5** Hasil Koagulasi Logam Cu

Koagulan	% Reduksi Cu
$\text{FeSO}_4$	69,94
$\text{FeSO}_4$ + Alum	76,02
Alum	50,55

Koagulan  $\text{FeSO}_4$  menghasilkan floks yang lebih besar dan lebih mudah mengendap, dengan hasil reduksi ion Cu mencapai 69,94%. Koagulan alum menghasilkan floks yang lebih kecil, dengan hasil reduksi logam Cu sebesar 50,55%. Koagulan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$  memberikan hasil reduksi ion Cu hingga 76,02%, dimana hasil reduksi yang diperoleh lebih tinggi dibandingkan masing-masing koagulan jika tidak dikombinasikan. Jenis koagulan terbaik yang dapat mengikat ion Cr adalah koagulan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ . Secara keseluruhan, jumlah ion Cu yang dapat direduksi cukup besar. Hal ini disebabkan terjadinya pengendapan saat pH dinaikkan.

Seperti yang telah dibahas pada subbab IV.3.1, pH optimum untuk alum adalah 4-7, sedangkan pH optimum untuk  $\text{FeSO}_4$  adalah  $\geq 8,5$ . Maka pada pH 9,7 koagulan  $\text{FeSO}_4$  memberikan hasil reduksi logam Cu yang lebih besar dibandingkan koagulan alum.

Pada suasana basa, terjadi peningkatan ion  $\text{OH}^-$  pada permukaan endapan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Saat koagulan dicampurkan, muatan positif pada koagulan akan menetralkan muatan negatif tersebut dan mengendap bersama-sama membentuk floks yang lebih besar. Setelah koagulan telah terikat dan membentuk floks, muatan negatif yang tersisa dapat menarik sisa ion Cu yang memiliki muatan positif. Koagulan Fe dapat mereduksi lebih banyak ion Cu dibandingkan koagulan Al. Hal ini dapat disebabkan muatan  $3+$  pada Al memerlukan lebih banyak muatan negatif pada endapan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dibandingkan Fe dengan muatan  $2+$ , sehingga muatan negatif yang tersisa menjadi lebih sedikit. Hal ini menyebabkan sisa ion Cu yang dapat ditarik menjadi lebih sedikit, maka hasil reduksi ion Cu menjadi lebih kecil.

Pada penggunaan koagulan kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ , hasil reduksi ion Cu lebih besar dibandingkan masing-masing koagulan jika tidak dikombinasikan. Hal ini dapat disebabkan oleh adanya interaksi antara Fe dan Al. Pada koagulan tanpa kombinasi, hanya terjadi interaksi antara Fe-Cu, atau Al-Cu saja. Saat dikombinasikan, dapat terjadi pula interaksi antara Fe-Al. Oleh karena itu, ikatan yang terbentuk menjadi semakin banyak dan semakin kompleks sehingga Cu yang terkoagulasi menjadi semakin banyak.

#### **V.4.3 Perbandingan Kemampuan Koagulan dalam Reduksi Ion Cr dan Cu**

Berdasarkan hasil koagulasi yang telah dibahas pada subbab V.4.1 dan V.4.2 dapat ditentukan jenis koagulan terbaik untuk masing-masing logam. Koagulan terbaik untuk ion Cr adalah  $\text{FeSO}_4$ , koagulan terbaik untuk ion Cu adalah kombinasi alum- $\text{FeSO}_4$ . Pada penggunaan jenis koagulan terbaik, ion Cr hanya dapat tereduksi sebanyak 28,55% sedangkan ion Cu dapat tereduksi hingga 76,02%. Ion Cu(II) lebih mudah dikoagulasi dibandingkan ion Cr(VI). Hal ini disebabkan terjadinya pengendapan Cu pada pH 9,7 yang dapat membantu koagulasi. Sedangkan ion Cr(VI) dalam bentuk anion sulit untuk mengendap sehingga reduksi ion Cr hanya didasarkan pada proses koagulasi saja.

Menurut Khopkar (2004),  $\text{CuSO}_4$  merupakan salah satu koagulan yang efisien dalam membentuk floks. Hal ini ditemukan pula pada penelitian oleh Chaudhari et al. (2010) yang menggunakan  $\text{CuSO}_4$  sebagai koagulan untuk mengurangi COD dan warna pada limbah pabrik kertas. Oleh karena itu, dapat terlihat bahwa proses koagulasi menghasilkan persentasi reduksi logam Cu yang jauh lebih besar dibandingkan logam Cr.

#### **V.5 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Cr dan Cu**

Pada hasil uji kinerja adsorben dan penentuan jenis koagulan terbaik yang telah dibahas dalam subbab V.3 dan V.4, telah diperoleh jenis koagulan dan adsorben terbaik untuk masing-masing ion logam. Koagulasi pada penelitian ini bertujuan untuk meringankan beban adsorpsi, sehingga diharapkan dapat mereduksi lebih banyak ion logam dalam limbah. Untuk

melihat pengaruh integrasi proses koagulasi dan adsorpsi terhadap reduksi ion logam, dilakukan adsorpsi terhadap larutan hasil koagulasi dengan menggunakan koagulan dan adsorben terbaik untuk masing-masing ion logam.

### V.5.1 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Logam Cr

Hasil koagulasi terbaik untuk ion logam Cr diperoleh dengan koagulan  $\text{FeSO}_4$  dimana reduksi Cr dapat mencapai 28,55%. Hasil koagulasi ini diolah lebih lanjut dengan metoda adsorpsi menggunakan adsorben karbonisasi  $600^\circ\text{C}$  teraktivasi HCl. Untuk mengetahui pengaruh koagulasi terhadap proses adsorpsi, dilakukan perbandingan hasil reduksi Cr dengan integrasi proses koagulasi-adsorpsi terhadap hasil reduksi dengan proses adsorpsi saja, yang dapat dilihat pada tabel V.6.

Dapat dilihat bahwa koagulasi tidak membantu meringankan beban adsorpsi. Bahkan untuk adsorben terbaik (aktivasi HCl 12 M), total ion logam Cr yang dapat direduksi hanya mencapai 40,74% walaupun dilakukan integrasi proses koagulasi-adsorpsi. Hasil tersebut lebih kecil dibandingkan hasil reduksi dengan metoda adsorpsi saja (50,29%). Untuk adsorben teraktivasi HCl 6 M, terdapat sedikit peningkatan pada reduksi Cr dengan bantuan koagulasi. Akan tetapi, total hasil reduksi yang diperoleh cukup rendah jika dibandingkan dengan hasil adsorpsi menggunakan adsorben terbaik. Pada adsorben tanpa aktivasi, hasil reduksi Cr setelah adsorpsi (27,32%) lebih kecil dibandingkan sebelum dilakukan adsorpsi (28,55%). Hal ini menandakan tidak terjadinya reduksi ion logam Cr selama proses adsorpsi, dan Fe yang tersisa dapat ikut terkompleks saat dilakukan analisa.

**Tabel V.6** Hasil Reduksi Cr dengan Proses Adsorpsi dan Koagulasi-Adsorpsi

Adsorben Karbonisasi $600^\circ\text{C}$		% Reduksi Cr	
		Adsorpsi	Koagulasi-Adsorpsi
Aktivasi HCl	12 M	50,29	40,74
	9 M	42,63	40,08
	6 M	34,72	39,14
Tanpa aktivasi		11,42	27,32

Penurunan kemampuan reduksi Cr ini dapat disebabkan oleh sisa Fe yang tidak terkoagulasi dan terlarut dalam limbah. Dalam penelitian ini, tidak dilakukan pengaturan pH sehingga pH larutan limbah hasil koagulasi masih bersifat basa. Pada suasana basa, anion Cr akan bersaing dengan ion  $\text{OH}^-$  dalam larutan untuk teradsorpsi oleh permukaan adsorben yang memiliki muatan  $\text{H}^+$ . Saat ion  $\text{OH}^-$  teradsorpsi, permukaan adsorben menjadi netral. Adsorpsi Cr pada adsorben yang memiliki permukaan netral (lihat tabel V.2 untuk adsorben tanpa aktivasi) memberikan hasil yang cukup rendah. Fe yang merupakan koagulan akan lebih mudah berikatan dengan permukaan adsorben sehingga daya adsorpsi terhadap Cr menjadi berkurang. Pada adsorben tanpa aktivasi, ion  $\text{OH}^-$  akan menempel pada permukaan adsorben

yang netral sehingga memiliki muatan negatif. Anion Cr akan tolak menolak dengan muatan negatif ini sehinggasemakin sulit untuk teradsorpsi.

### V.5.2 Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Logam Cu

Koagulasi terbaik untuk ion logam Cu diperoleh dengan kombinasi koagulan alum-FeSO<sub>4</sub> yang dapat mereduksi Cu hingga 76,02%. Hasil koagulasi ini diolah lebih lanjut dengan metoda adsorpsi menggunakan adsorben karbonisasi 400°C teraktivasi NaOH. Untuk mengetahui pengaruh koagulasi terhadap proses adsorpsi, dilakukan perbandingan hasil reduksi Cu dengan penggabungan metoda koagulasi dan adsorpsi terhadap hasil reduksi dengan adsorpsi saja, yang dapat dilihat pada tabel V.7.

**Tabel V.7** Hasil Reduksi Cu dengan Proses Adsorpsi dan Koagulasi-Adsorpsi

Adsorben Karbonisasi 400°C		% Reduksi Cu	
		Adsorpsi	Koagulasi-Adsorpsi
Aktivasi NaOH	12 M	91,33	99,8
	9 M	81,39	97,8
	6 M	61,45	97,69
Tanpa aktivasi		59,22	97,29

Dapat dilihat bahwa proses koagulasi membantu menurunkan beban pada proses adsorpsi. Terlihat adanya peningkatan yang signifikan terhadap reduksi Cu dengan integrasi metoda koagulasi-adsorpsi. Walaupun digunakan adsorben tanpa aktivasi kimia, jumlah Cu yang dapat direduksi dari larutan mencapai 97%. Hampir seluruh Cu (99,8%) dapat direduksi dengan menggunakan adsorben teraktivasi NaOH 12 M.

Peningkatan yang signifikan dalam reduksi Cu ini dapat disebabkan oleh pH larutan yang masih bersifat basa setelah melalui proses koagulasi. Pada suasana basa, larutan mengandung ion OH sehingga muatan pada permukaan adsorben semakin negatif. Jumlah Cu yang terkoagulasi cukup besar sehingga hampir seluruh koagulan mengendap bersama Cu, maka hanya sedikit sekali Fe dan Al yang tersisa dalam larutan. Oleh karena itu, logam Cu dapat teradsorpsi dengan baik tanpa gangguan ion lain dalam larutan.

### V.5.3 Perbandingan Integrasi Proses Koagulasi dan Adsorpsi dalam Reduksi Ion Logam Cu dan Cr

Seperti yang telah dijelaskan pada subbab V.5.1, integrasi proses koagulasi-adsorpsi memberikan hasil reduksi yang lebih rendah untuk ion logam Cr dibandingkan menggunakan proses adsorpsi saja. Ion logam Cr(VI) sulit untuk mengendap sehingga tidak banyak tereduksi pada proses koagulasi. Oleh karena itu, lebih baik digunakan proses adsorpsi saja dalam

mereduksi ion logam Cr(VI) dari limbah. Untuk meningkatkan proses adsorpsi, dapat dilakukan pengaturan pH pada suasana asam.

Integrasi proses koagulasi-adsorpsi memberikan hasil reduksi yang lebih tinggi untuk ion logam Cu dibandingkan menggunakan proses adsorpsi saja, seperti yang telah dibahas pada subbab V.5.2. Sekitar 97% ion logam Cu dapat tereduksi dengan mengintegrasikan proses koagulasi-adsorpsi walaupun digunakan adsorben tanpa aktivasi kimia. Agar biaya pengolahan limbah tidak terlalu tinggi, dapat digunakan integrasi proses koagulasi-adsorpsi dengan menggunakan adsorben tanpa aktivasi. Akan tetapi, perlu diperhatikan bahwa kandungan logam Cu setelah proses pengolahan (dengan reduksi sebesar 97%) harus memenuhi baku mutu limbah cair yang berlaku (baku mutu limbah cair industri tekstil di Jawa Barat dapat dilihat pada tabel II.3).

## **V.6 Penentuan Laju Adsorpsi**

Jumlah ion logam yang teradsorpsi akan semakin banyak seiring bertambahnya waktu kontak. Setelah waktu tertentu, adsorben akan mencapai titik jenuh dan tidak dapat lagi mengadsorpsi ion logam. Untuk menentukan laju adsorpsi dan waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan, dilakukan proses adsorpsi terhadap ion logam Cr dan Cu dengan menggunakan adsorben terbaik untuk masing-masing logam. Sampel diambil setiap waktu tertentu dan kandungan ion logam dalam sampel dianalisa. Adsorpsi dilakukan hingga diperoleh hasil reduksi ion logam yang relatif konstan. Laju adsorpsi ditentukan dengan menggunakan dua model, yaitu model kinetika Lagergen pseudo orde satu dan model pseudo orde dua yang telah dilinearisasikan seperti pada persamaan II.11 dan II.12. Dengan data laju adsorpsi ini, dapat ditentukan waktu optimum pada adsorpsi masing-masing ion logam.

### **V.6.1 Penentuan Laju Adsorpsi Ion Logam Cr**

Hasil adsorpsi ion logam Cr dipengaruhi oleh waktu kontak. Hubungan waktu kontak terhadap jumlah ion logam Cr yang teradsorpsi dapat dilihat pada gambar V.13. Pada hasil tersebut, terlihat bahwa reduksi ion logam Cr meningkat seiring dengan semakin panjangnya waktu kontak, hingga menit ke-210. Kemudian terlihat penurunan pada jumlah Cr yang teradsorpsi, dan naik kembali hingga mulai mencapai keadaan yang relatif konstan setelah 600 menit (10 jam). Berdasarkan data tersebut, dapat dilihat bahwa adsorpsi ion logam Cr mencapai keadaan optimum pada 120 menit (2 jam), dan tidak terlihat perubahan yang berarti pada reduksi logam Cr setelah lebih dari 120 menit.

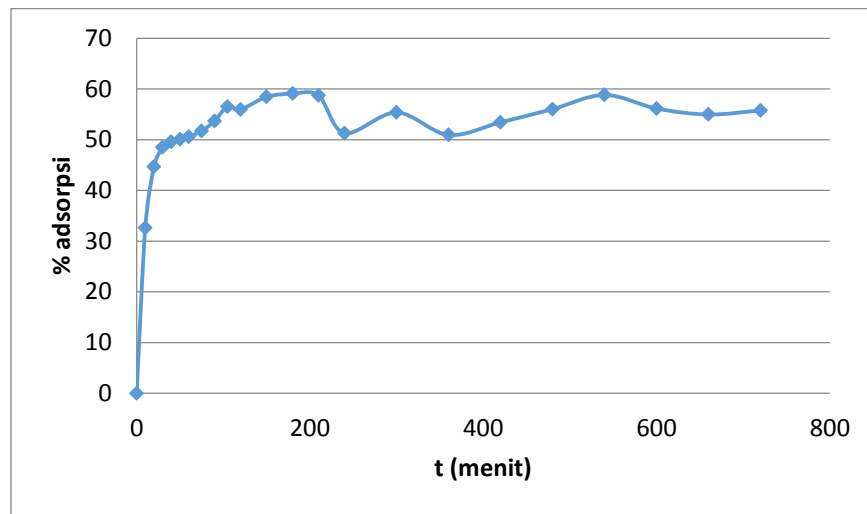
Berdasarkan data konsentrasi ion logam Cr tiap waktu, dapat ditentukan kecocokan terhadap model pseudo orde satu maupun pseudo orde dua yang telah dilinearisasi. Kurva untuk model pseudo orde satu dapat dilihat pada gambar V.14, kurva untuk model pseudo orde



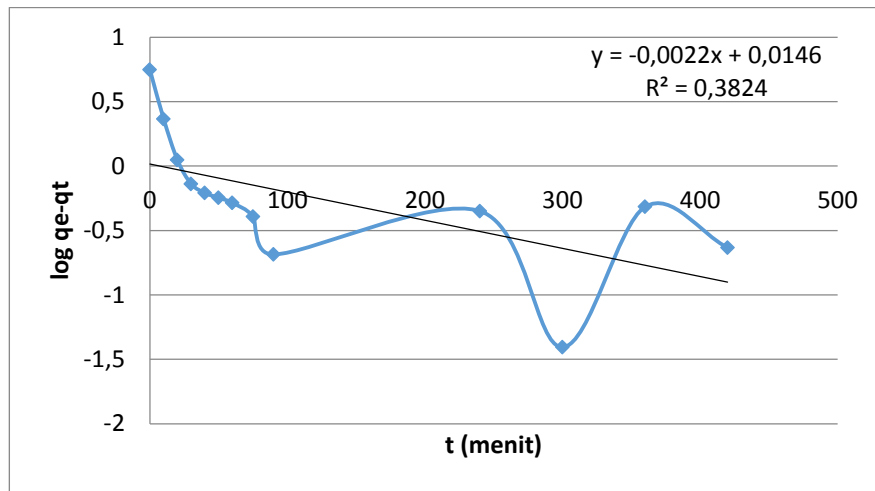
dua dapat dilihat pada gambar V.15. Dapat dilihat bahwa proses adsorpsi ion logam Cr pada adsorben terbaik lebih cocok terhadap model pseudo orde dua. Data linearisasi untuk model pseudo orde dua lebih membentuk garis linear dibandingkan untuk model pseudo orde satu. Dapat disimpulkan bahwa adsorpsi yang terjadi untuk ion logam Cr lebih cenderung berupa adsorpsi kimia. Berdasarkan linearisasi pada kedua model tersebut, dapat ditentukan pula nilai konstanta laju adsorpsi ( $k$ ) dan konsentrasi logam yang terserap pada saat setimbang ( $q_e$ ) yang disajikan pada tabel V.8.

**Tabel V.8** Parameter Adsorpsi Ion Logam Cr

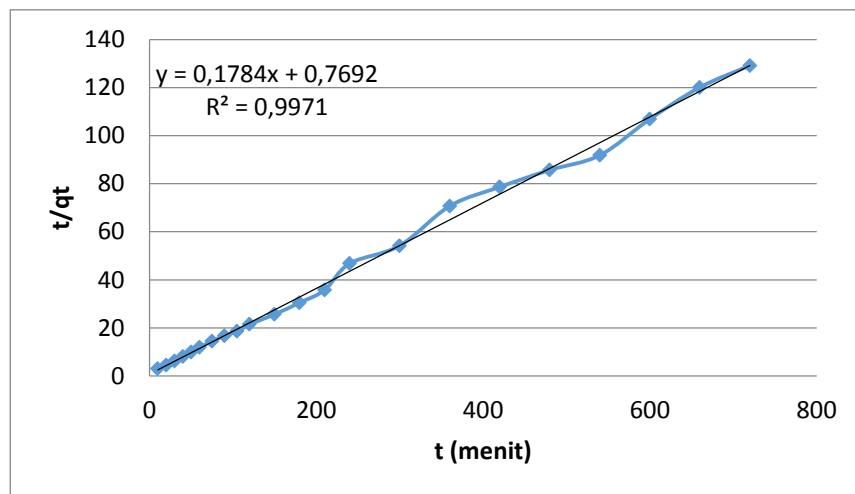
	Pseudo Orde 1	Pseudo Orde 2
K	0,0056	0,0413
$q_e$ (mg/g)	5,5748	5,6053
$R^2$	0,3824	0,9971



**Gambar V.13** Hubungan Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Ion Logam Cr



**Gambar V.14** Kurva Model Pseudo Orde Satu untuk Adsorpsi Ion Logam Cr



**Gambar V.15** Kurva Model Pseudo Orde Dua untuk Adsorpsi Ion Logam Cr

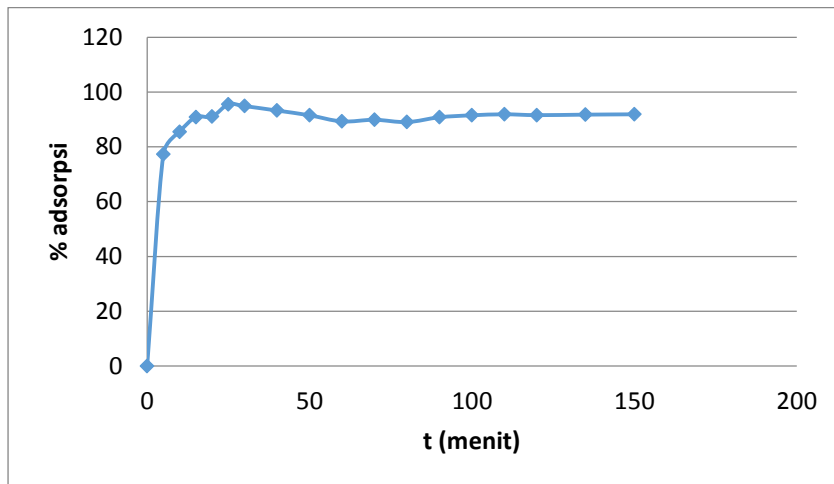
### V.6.2 Penentuan Laju Adsorpsi Ion Logam Cu

Hubungan waktu kontak terhadap jumlah ion logam Cu yang teradsorpsi dapat dilihat pada gambar V.16. Pada hasil tersebut, terlihat bahwa jumlah ion logam Cu yang teradsorpsi meningkat seiring dengan bertambahnya waktu kontak hingga menit ke-30. Kemudian terlihat adanya sedikit penurunan pada jumlah Cu yang teradsorpsi, dan mulai mencapai kondisi yang relatif konstan setelah 90 menit. Dapat dilihat bahwa adsorpsi ion logam Cu mencapai keadaan optimum pada 50 menit, dan tidak terlihat perubahan yang berarti pada reduksi ion setelah waktu tersebut.

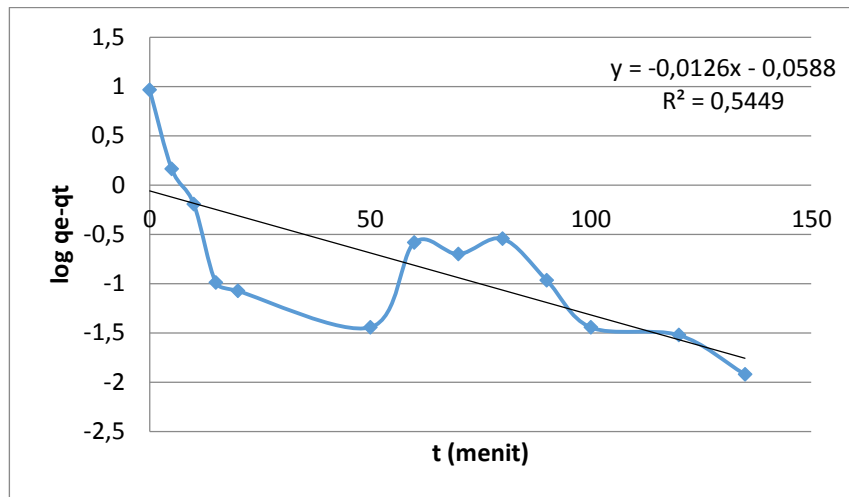
Berdasarkan data konsentrasi logam Cu tiap waktu, dapat ditentukan kecocokan data terhadap model pseudo orde satu maupun pseudo orde dua yang telah dilinearisasi. Kurva untuk model pseudo orde satu dapat dilihat pada gambar V.17, kurva untuk model pseudo orde dua dapat dilihat pada gambar V.18. Dapat dilihat bahwa proses adsorpsi logam Cu pada adsorben terbaik lebih cocok terhadap model pseudo orde dua, dengan data linearisasi yang lebih membentuk garis linear dibandingkan untuk model pseudo orde satu. Maka dapat disimpulkan bahwa adsorpsi yang terjadi untuk logam Cu lebih cenderung berupa adsorpsi kimia. Parameter adsorpsi untuk logam Cu disajikan pada tabel V.9.

**Tabel V.9** Parameter Adsorpsi Logam Cu

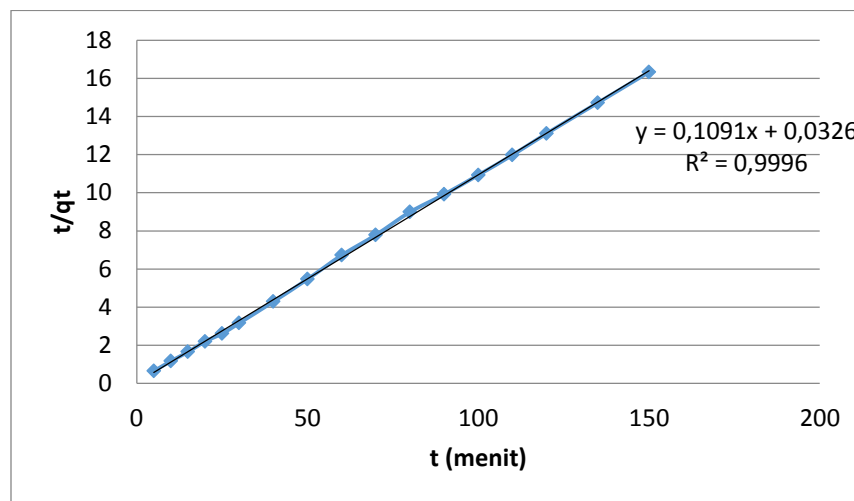
	Pseudo Orde 1	Pseudo Orde 2
K	0,0290	0,3651
qe (mg/g)	9,1867	9,1659
R <sup>2</sup>	0,5449	0,9996



**Gambar V.16** Hubungan Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Ion Logam Cu



**Gambar V.17** Kurva Model Pseudo Orde Satu untuk Adsorpsi Ion Logam Cu



**Gambar V.18** Kurva Model Pseudo Orde Dua untuk Adsorpsi Ion Logam Cu

### V.6.3 Perbandingan Laju Adsorpsi Ion Logam Cr dan Cu

Adsorpsi pada logam Cr dan Cu mengikuti model pseudo orde dua, dimana adsorpsi yang terjadi cenderung merupakan adsorpsi kimia. Perbandingan parameter model pseudo orde dua untuk ion logam Cr dan Cu dapat dilihat pada tabel V.10.

**Tabel V.10** Perbandingan Parameter Adsorpsi Ion Logam Cr dan Cu

<b>Model Pseudo Orde 2</b>	<b>Logam Cr</b>	<b>Logam Cu</b>
K	0,0413	0,3651
qe (mg/g)	5,6053	9,1659
R <sup>2</sup>	0,9971	0,9996

Berdasarkan hasil pada tabel V.10, dapat dilihat bahwa ion logam Cr memiliki konstanta laju adsorpsi yang jauh lebih rendah dibandingkan pada ion logam Cu. Hal ini menyatakan bahwa proses adsorpsi ion logam Cr berlangsung jauh lebih lambat dibandingkan proses adsorpsi pada ion logam Cu. Hal serupa dapat dilihat pada waktu yang dibutuhkan untuk mencapai keadaan konstan, yaitu sekitar 10-12 jam untuk logam Cr dan sekitar 1,5-2 jam untuk logam Cu. Waktu adsorpsi optimum untuk logam Cr pun lebih panjang (sekitar 120 menit) dibandingkan untuk logam Cu (sekitar 50 menit).

Konsentrasi ion logam Cr yang dapat terserap pada saat setimbang hanya sebesar 5,6053 mg untuk tiap gram adsorben. Sedangkan ion logam Cu yang dapat terserap pada saat setimbang dapat mencapai 9,1659 mg untuk tiap gram adsorben. Hasil ini menyatakan bahwa adsorben *fly ash* memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar untuk ion logam Cu dibandingkan ion logam Cr. Berdasarkan gambar V.13 dan V.16, dapat dilihat bahwa adsorben hanya mampu mereduksi 55,75% Cr pada keadaan setimbang, sedangkan reduksi Cu dapat mencapai 91,87%. Maka dapat disimpulkan bahwa ion logam Cu lebih mudah untuk diadsorpsi dari larutan limbah dibandingkan ion logam Cr, seperti yang telah dibahas pada subbab V.3.3.

## BAB VI

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### VI.1 Kesimpulan

1. Adsorben dengan temperatur karbonisasi 600°C memberikan daya adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan 400°C untuk *fly ash* tanpa aktivasi kimia.
2. Zat aktivasi (HCl atau NaOH) dengan konsentrasi 12 M memberikan daya adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan konsentrasi 6 M.
3. Adsorben terbaik untuk ion logam Cr(VI) adalah *fly ash* hasil karbonisasi 600°C dengan aktivasi oleh HCl 12M, memberikan hasil reduksi maksimal ~ 50%.
4. Adsorben terbaik untuk ion logam Cu(II) adalah *fly ash* hasil karbonisasi 400°C dengan aktivasi oleh NaOH 12M, memberikan hasil reduksi maksimal ~ 90%.
5. Koagulan terbaik untuk ion logam Cr(VI) adalah FeSO<sub>4</sub>, akan tetapi proses koagulasi tidak dapat membantu reduksi ion saat diintegrasikan dengan proses adsorpsi dan hanya mereduksi sekitar 40% Cr.
6. Koagulan terbaik untuk ion logam Cu(II) adalah kombinasi alum-FeSO<sub>4</sub>, dan proses koagulasi dapat membantu reduksi logam Cu hingga ~ 100% saat diintegrasikan dengan proses adsorpsi.
7. Laju adsorpsi pada ion Cr(VI) dan Cu(II) dengan adsorben terbaik untuk masing-masing logam mengikuti model pseudo orde dua, yaitu adsorpsi secara kimia.
8. Konstanta laju adsorpsi ion Cu(II) ( $k = 0,3651$ ) lebih besar dibandingkan ion Cr(VI) ( $k = 0,0413$ ).
9. Dalam penggunaan adsorben terbaik untuk masing-masing logam, ion Cu(II) dapat teradsorpsi lebih banyak (9,2 mg Cu<sup>2+</sup>/g adsorben) dibandingkan ion Cr(VI) (5,6 mg Cr<sup>6+</sup>/g adsorben).
10. Adsorpsi ion Cr(VI) dengan adsorben terbaik mencapai keadaan konstan pada waktu 600 menit dengan waktu adsorpsi terbaik pada 120 menit.

11. Adsorpsi ion Cu(II) dengan adsorben terbaik mencapai keadaan konstan pada waktu 90 menit sedang ion Cr(VI)  $\pm$  2 jam.

## **VI.2 Saran**

1. Reduksi ion logam Cr(VI) dapat dilakukan dengan proses adsorpsi saja. Agar diperoleh hasil reduksi yang lebih baik, sebaiknya dilakukan pada suasana asam.
2. Dapat dilakukan reduksi terlebih dahulu untuk anion logam Cr(VI) menjadi Cr(III) dalam bentuk kation, sehingga proses reduksi logam Cr dapat dilakukan bersamaan dengan logam lain dalam limbah yang pada umumnya bermuatan positif juga.
3. Dalam proses koagulasi, dapat digunakan *coagulant aid* sehingga floks yang dihasilkan memiliki ukuran lebih besar dan lebih cepat mengendap.
4. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk daya adsorpsi dan kemampuan reduksi pada koagulan, terhadap logam berat dan polutan lain yang terdapat dalam limbah tekstil.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adams, C. D., Fusco, W., Kanzelmeyer, T. (1995). "Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium and copper complex dyes: decolorization and metal release." Ozone Science Engineering **17**: 149-161.
- Akbari, A., Remigy, J.C., Aptel, P. (2002). "Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane." Chemical Engineering and Processing **41**: 601-609.
- Arslan, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W. (2000). "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes." Dyes Pigments **47**: 207-218.
- Babu, B. R., Parande, A.K., Raghu, S., Kumar, T.P. (2007). "Textile Technology - Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment." Journal of Cotton Science **11**: 141-153.
- Bada, S.O., Potgieter-Vermaak, S., (2008), "Evaluation and Treatment of Coal Fly Ash for Adsorption Application". Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, 12:37-48
- Ciardelli, G., Ranieri, N. (2001). "The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation." Water Research **35**: 567-572.
- Erswell, A., Brouchaert, C.J., Buckley, C.A. (1988). "The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology." Desalination **70**: 157-167.
- Gaehr, F., Hermanutz, F., Oppermann, W. (1994). "Ozonation - an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. ." Water Science Technology **30**: 255-263.
- Ghayeni, S. B., Beatson, P.J., Schneider, R.P., Fane, A.G. (1998). "Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (ME-RO): Preliminary performance data and microbiological aspects of system operation." Desalination **116**: 65-80.
- Gopalakrishnan, K., Jeyadoss, T. (2011). "Comparative study on biosorption of Zn (II), Cu (II) and Cr (VI) from textile dye effluent using activated rice husk and activated cocconut fibre." Indian Journal of Chemical Technology **18**: 61-66.



- Goswami, A. K., Kulkarni, S.J., Dharmadhikari, S.K., Patil, P.E. (2014). "Fly Ash as Low Cost Adsorbent to Remove Dyes." International Journal of Scientific Research and Management **2**(5): 842-845.
- Hosseini, Sayed M., and Morteza Hosseini, (2012), "Characteristic of Coal Fly Ash for the Removal of Cr(VI) Ions from Aqueous Solution". Advances in Biomedical Engineering, 6: 6-11
- Kehinde, O.O., Oluwatoyin, T.A., Aderonke, O.O., (2009), "Comparative Analysis of the Efficiencies of Two Low Cost Adsorbents in the Removal of Cr (VI) and Ni (II) from Aqueous Solution". African Journal of Environmental Science and Technology, **3**(11): 360-369
- Khan, T. A., Ali, I., Singh, V.V., Sharma, S. (2009). "Utilization of Fly ash as Low-Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue, Malachite Green and Rhodamine B Dyes from Textile Wastewater." Journal of Environmental Protection Science **3**: 11-22.
- Khopkar, S.M., (2004), Environmental Pollution Monitoring and Control, New Age International Ltd., New Delhi
- Kim, Y. O., Nam, H.U., Park, Y.R., Lee, J.H, Park, T.J., Lee, T.H. (2004). "Fenton Oxidation Process Control Using Oxidation-reduction Potential Measurement for Pigment Wastewater Treatment." Korean Journal of Chemical Engineering **21**(4): 801-805.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., (2005), "Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone". Biosource Technology, 96:1518-1521
- Kolemen, S. (2013). "The Zinc Adsorption by Using Orhaneli Fly Ash, Bentonite, and Molasses in Wastewater." Water Air Soil Pollution **224**(1367): 1-11.
- Kutchko, B.G, Kim, A.G., (2006), "Fly As Characterization by SEM-EDS". Fuel 85: 2537-2544
- Lakherwal, D. (2014). "Adsorption of Heavy Metals: A Review." International Journal of Environmental Research and Development **4**(1): 41-48.
- Ledakowicz, S., Solecka, M., Zylla, R. (2001). "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes." Journal of Biotechnology **89**: 175-184.
- Lin, S. H., Chen, M.I. (1997). "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse." Water Research **31**: 868-876.
- Lin, S. H., Peng, F.C. (1994). "Treatment of textile wastewater by electrochemical method." Water Research **28**: 277-282.

- Liu, Y., Zheng, L., Li, X., Xie, S., (2009), "SEM/EDS and XRD Characterization of Raw and Washed MSWI Fly Ash Sintered at Different Temperatures". Journal of Hazardous Materials, 162: 161-173
- Martínez, N. S. S., Josep Figuls Fernández, J.F., Segura, X.F., Ferrer, A.S. (2003). "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent." Journal of Hazardous Materials **B101**: 315-322.
- Mikendová, B. "Phosphorus Removal from Water Using Fly Ash and Modified Fly Ash - Comparison of X-Ray Fluorescence Spectrometry and Standard Spectrophotometric Methods." GeoScience Engineering **56**(4): 22-31.
- Moghaddam, A. A. N., Najafpour, G.D., Ghoreyshi, A..A., Mohammadi, M. (2010). "Adsorption of Methylene Blue in Aqueous Phase by Fly Ash, Clay and Walnut Shell as Adsorbents." World Applied Sciences Journal **8**(2): 229-234.
- Montoya, V. H. (2014) "Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons."
- Olafadehan, O.A., Jinadu, O.W., Salami, L., Popoola, O.T., (2012), "Treatment of Brewery Wastewater Effluent Using Activated Carbon Prepared from Coconut Shell". International Journal of Applied Science and Technology, **2**(1): 165-178
- Pala, A., Tokat, E. (2002). "Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives." Water Research **36**: 2920-2925.
- Renge, V. C., Khedkar, S.V., Pande, S.V. (2012). "Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a Review." Scientific Reviews & Chemical Communications **2**(4): 580-584.
- Rongsayamanont, C., Sopajaree, K. 2007, (2007). Modification of Synthetic Zeolite Pellets from Lignite Fly Ash A : The Pelletization. World of Coal Ash (WOCA), Northern Kentucky, USA.
- Rott, U., Minke, R. (1999). "Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry." Water Science Technologies **40**: 37-144.
- Rouquerol, F. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications., Elsevier, Oxford.
- Scott, J. P., Ollis, D. (1995). " Integrated chemical and biological oxidation processes for water treatment, review and recommendations." Environmental Progress **14**: 88-103.
- Shah, Abdul K., Ali, Z.M., Laghari, A.J., Ali-Shah, S.F., (2013), "Utilization of Fly Ash as Low-Cost Adsorbent for the Treatment of Industrial Dyes Effluents – A Comparative Study". Research and Reviews : Journal of Engineering and Technology, **2**: 1-10

- Shakhpure, J., Vijayanand, H., Basavaraja, S., Hiremath, V., Venkataraman, A., (2005), "Uses of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fly Ash As Solid Adsorbents". Indian Academy of Sciences, 28: 1-6
- Sundar, P. S., Karthikeyan, N., Prabhu, K.H. (2007). Wastewater and Its Treatment in Textile Industry, Mumbai. Matunga, India, Department of Fibres and Textile Processing Technology, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai.
- Tang, C., Chen, V. (2002). "Nanofiltration of textile wastewater for water reuse." Desalination **143**: 11-20.
- Visa, M. (2012). "Tailoring fly ash activated with bentonite as adsorbent for complex wastewater treatment." Applied Surface Science **263**: 753-762.
- Volmajer, V. J., Marechal, A.M., Križanec, B., Vajnhandl, S. (2012). "The Applicability of an Advanced Oxidation Process for Textile Finishing Waste Streams & Fate of Persistent Organic Pollutants." International Journal of Environmental Research **6**(4): 863-874.
- Wang, L. (2005). Physicochemical Treatment Processes. New Jersey, Humana Press.
- Wang, S., Wu, H., (2006), "Environmental-Benign Utilisation of Fly Ash As Low Cost Adsorbent". Journal of Hazardous Materials, 136: 482-501
- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., Liu, Z. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. Advances in Treating Textile Effluent. P. Hauser. Croatia, InTech Europe: 91-116.
- Watters, J. C., Biagtan, E., Sener, O. (1991). "Ultrafiltration of textile plant effluent." Separation Science and Technology **26**: 1295-1313.
- Wellens, S., Hoogerstraete, T.V., Möller, C., Thijs, B., Jan Luyten, J., Binnemans, K. (2014). "Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase." Hydrometallurgy **144-145**: 27-33.
- Xu, Y., Lebrun, R., Gallo, P.J., Blond, P. (1999). "Treatment of textile dye plant effluent by nanofiltration membrane." Separation Science and Technology **34**: 2501-2519.